



FACULTAD DE CIENCIAS  
Departamento de Química-Física Aplicada

# Desarrollo de catalizadores de Ni para la obtención de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua. Influencia del soporte y de la adición de Pt

MEMORIA

Para aspirar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS



**Maria Cruz Sánchez Sánchez**

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



Madrid, 2008



**María Cruz Sánchez Sánchez**

**Desarrollo de catalizadores de Ni para  
la obtención de hidrógeno a partir del  
reformado de etanol con vapor de  
agua. Influencia del soporte y de la  
adición de Pt**

MEMORIA

Para aspirar al grado de  
**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Dirigida por:

**Dr. Rufino Navarro Yerga**

Científico Titular

**Dr. José Luis García Fierro**

Profesor de Investigación

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Madrid, 2008







## Contenido

<b>Resumen de la Tesis Doctoral</b> .....	-3-
<b>Capítulo 1.</b> Introducción.....	-11-
<b>Capítulo 2.</b> Objetivos .....	-53-
<b>Capítulo 3.</b> Materiales y técnicas experimentales .....	-59-
<b>Capítulo 4.</b> Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La o Zr .....	-101-
<b>Capítulo 5.</b> Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con La: efecto del contenido en lantano.....	-167-
<b>Capítulo 6.</b> Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre alúmina modificada con Ce y La .....	-225-
<b>Capítulo 7.</b> Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	-279-
<b>Capítulo 8.</b> Conclusiones .....	-323-









# Thesis Summary

## Introduction

The production of hydrogen from catalytic reforming processes is receiving increased attention as a potential source of renewable and sustainable energy. Among the liquid carriers containing hydrogen that can be reformed, primary alcohols are interesting compounds because they can be converted to hydrogen by reaction with steam under moderate reaction conditions. Most of the studies concerning alcohol reforming are focused on methanol, because it is the alcohol more easily to reform (1-5 bar, 250-290 °C). Since methanol is mainly produced from fossil fuels, its use as a hydrogen source is not appropriate for the development of clean and sustainable energy sources. In this context, ethanol may represent an interesting alternative for hydrogen production because of: (i) its low toxicity; (ii) its low production costs; (iii) the fact that it is a relative clean fuel in terms of composition; (iv) its relatively high hydrogen content and (v) its availability and easiness of handling. As a consequence of that, in the last years it is observed an increase in the number of studies dealing with the catalytic steam reforming of ethanol. These works are focused on the design and development of catalysts with (i) higher hydrogen selectivity, decreasing the formation of by-products such as methane, ethylene, acetaldehyde or acetic acid, (ii) higher thermal stability, and (iii), higher resistance to coke poisoning.

The formulation and nature of elements and supports for ethanol reforming catalysts must be carefully selected taking into account the different functionality of metals and supports in the reaction. In order to achieve the above objectives, catalysts based on transition metals (Ni, Co, Pt, Pd, Rh) supported over different oxides ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ZnO, MgO,...) have been studied for the ethanol steam reforming reaction. Bimetallic catalysts with two transition metals have also been considered because frequently show better performance

when compared to monometallic counterparts. Interesting results are obtained over bimetallic catalysts based on Ni or Co modified by small amounts of noble metals, such as Pt, Pd, or Rh.

The nature of support strongly influences the catalytic performance of supported catalyst for the steam reforming of ethanol since it affects dispersion and stability of the metal as well as it may participate in the reaction. Among oxide supports,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  is widely used as support in reforming catalysts, due to its high surface area and good chemical and thermal stability under reforming conditions. Nevertheless, the use of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as support promotes catalysts deactivation by deposition of carbon from the ethylene intermediate produced via dehydration of ethanol on acid sites of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Because of this disadvantage, basic additives (Mg, Ca, K) are frequently used in reforming formulations to neutralize the acidity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A second strategy to improve the support characteristics of alumina for reforming purposes consisted in the addition of oxides that enhance oxygen mobility at the surface as a way to minimize the carbon deposits. In this sense, there is a body of work about the beneficial effect of both lanthanum and cerium oxides in the stability of catalysts for hydrocarbon steam reforming due to their known capability to remove carbon formation from metallic surfaces. Another field of investigation for support improvement is related with their thermal stability under reaction conditions. In this field, the addition of  $\text{ZrO}_2$  has been claimed as an effective way to improve the thermal stability of reforming catalysts.

### **Objectives**

As we can see, both the metallic function and the acid-base property of the catalyst play a major role in the reforming reaction of ethanol. Therefore, the main aim of this Thesis was to study the influence of the nature of the active phase (Ni, Pt and Pt+Ni) and the composition of support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  modified with Ce, La, Mg or Zr) in the behaviour of catalysts for the reforming of ethanol. A careful investigation of the structure of the catalysts in the calcined, reduced and used state was also objective of the work in an attempt to understand the

relationship between activity and the structural and surface characteristics of catalysts.

## Methodology

The preparation, at laboratory level, of different series of catalysts using the conventional methodology of wet impregnation, appears as the first step of the applied research methodology. We have prepared different catalysts series in which we have changed the nature of the active phase (Ni, Pt or bimetallic Pt-Ni) and the type of support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  modified by Ce, La, Mg or Zr oxides)

In a second step, the catalytic activities of the prepared catalysts were tested in a laboratory scale fixed bed flow reactor that allows the strict control of the reaction parameters and the *on-line* analysis of the reaction products by CG with TCD. The catalytic systems were characterized under different reaction conditions in terms of activity/selectivity and stability for long times of operation. DRIFTS studies of adsorbed species coupled with analysis of products by mass spectrometry were used to determine ethanol reactions pathways over catalytic surfaces.

A third stage of the methodology includes various physicochemical techniques of characterization ( $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms, chemical analysis by ICP-AES, TPD of  $\text{NH}_3$ , X-Ray diffraction, TPR, X-Ray photoelectron spectroscopy,  $\text{H}_2$  chemisorption, TEM and TG) applied over the catalysts series in different preparation stages (calcined, reduced and used) in order to know, in a precise form, the nature, structure and surface abundance of the active phases and how they vary throughout the catalyst life.

The last stage of the applied research methodology consisted in the combination and analysis of the data from physicochemical characterization and activity measurements. As a consequence of this analysis, we might be able to establish the possible links between the structural properties of the catalysts and their behaviour in reaction. In this way, we are prepared to understand the key parameters that govern the structure and the surface morphology aspects that influence on the activity and selectivity of the studied catalytic systems. The use

of this combined information in a later optimization step will be the tool to answer the needs to improve the values of activity and selectivity that demand the ethanol steam reforming catalysts.

### Main results

The chapter 4 of the Thesis is devoted to the study of Ni catalysts supported alumina modified with different elements (Ce, La, Mg or Zr). Supports and catalysts were prepared by the wet impregnation method. From characterization results on supports (XRD, BET, XPS), it is observed that Mg, La and Zr elements are highly dispersed on alumina surface, while cerium formed CeO<sub>2</sub> aggregates. Textural properties and surface acidity of alumina are not strongly affected by the addition of Ce, La, Mg or Zr, although some changes in the distribution of strong and weak acid sites are detected. The incorporation of Ni is influenced by the nature of support. Higher dispersion of Ni is achieved for the supports modified with Mg<sup>2+</sup> or La<sup>3+</sup>. This fact was attributed to the formation of surface MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LaAlO<sub>3</sub> that hindered the diffusion of Ni<sup>2+</sup> ions into alumina framework. Irrespective of the support, all catalysts of this series showed partial deactivation of active phases during the first hours on stream. This deactivation is related to a massive formation of carbon deposits that encapsulates the metal particles. The deactivation causes a loss in the C-C bond rupture capacity of metal particles. The addition of La or Ce to alumina support improves the performance of Ni catalysts in the reaction of ethanol reforming. The high stability of La- and Ce- containing catalyst is attributed to a higher ability to gasify coke precursors. On the contrary, the addition of Mg or Zr to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> does not lead to any significant improvement of the Ni catalysts under study.

Based on the results obtained in the first chapter of the Thesis, the aim of the chapter 5 was to study the effect of lanthanum content in Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, in order to find the optimum amount of La to be added to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. Catalysts supported over alumina with lanthanum oxide contents of 3, 6, 15 and 50 wt. % were prepared by wet impregnation. Physical-chemical

characterization of supports by XPS and XRD techniques showed that lanthanum was incorporated in the alumina in the form of two-dimensional highly dispersed entities that neutralize a part of the original acidity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and introduced new acid sites ascribed to La. Modification of surface characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with lanthanum contents up to 15 % of  $\text{La}_2\text{O}_3$ , improved the dispersion and stability of nickel metallic phases. Activity tests in ethanol steam reforming displayed an increase in the catalyst stability with the increase in the La- loading, that may be related to: i) the higher coverage of alumina with lanthanum species, ii) the higher dispersion of Ni particles and, iii) the higher extension of the partial covering of Ni particles by lanthanum species. These characteristics facilitate the formation of Ni-La interfaces, which improves the Ni-La cooperative effect in the gasification of carbon precursors. Furthermore, the smaller particle size of Ni phases inhibited the formation of carbon filaments.

In the chapter 6, the activity of Pt-, Ni- and bimetallic Pt-Ni catalysts supported over La- or Ce- modified alumina was studied. Catalysts were prepared by the wet impregnation method. The physical-chemical characterization by different techniques (XRD, TPR, XPS and TEM) showed that (i) the size of Pt particles in bimetallic catalysts was higher than particles observed for monometallic counterparts, and, (ii) Pt strongly enhances Ni reducibility as well as increases the accessibility to the metallic Ni particles. Activity tests performed for Pt monometallic samples showed a fast deactivation of these catalysts, associated with the formation of carbonaceous species over the metal particles. Much higher activity and stability in ethanol reforming was achieved for bimetallic catalysts. This fact is indicative of a synergetic effect between Pt and Ni. The amount of coke formed under reaction varied with the active phase loaded in the catalysts, observing a decrease according to the sequence: Pt < PtNi < Ni. This sequence does not match with the deactivation sequence: Pt > Ni > PtNi. This mismatch may indicate that the type of coke formed plays an important role in the process of catalyst deactivation. Among the formulations studied in this work, bimetallic PtNi active phase supported over  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  appears to be the most appropriate catalyst for ethanol steam reforming, due to its high Pt and Ni metal exposure and the enhanced stability associated with the inhibition of coke formation on active Ni and Pt phases.

Finally, the chapter 7 of the Thesis was devoted to the study of mechanisms for ethanol reforming reactions and deactivation processes in Pt, Ni and Pt-Ni catalysts supported over  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . To achieve this objective, the adsorbed intermediates and gas effluents corresponding to ethanol temperature-programmed desorption and isothermal reaction experiments were analyzed by DRIFTS and mass spectrometry, respectively. The main ethanol decomposition process, associated with C-C bond rupture on metal surfaces, was observed at 473 K and the desorption products pointed to the dehydrogenation + acetaldehyde decomposition as the main reaction pathway. However, a secondary pathway consisting in acetate formation over support and subsequent decomposition over metal particles, took part at higher temperatures. The temperature of C-C rupture reactions varies with metal phase, following the sequence  $\text{PtNi} < \text{Pt} < \text{Ni}$ . This fact indicates that bimetallic catalyst is the most active in C-C bond rupture. The higher stability of Ni and Pt-Ni catalysts compared to Pt samples was related to: i) the higher activity of Ni in the gasification of methyl groups formed in the decomposition of acetate species, and ii) the ability of Ni to create carbon filaments which do not cause metal particle deactivation. DRIFTS-MS study of ethanol reactions over bimetallic catalysts confirmed the higher activity and stability of these systems in comparison to monometallic counterparts. The improvement in catalytic performance was associated with: i) a cooperative effect between Pt and Ni activities and, ii) the enhancement of Ni reducibility and increase in the amount of Ni exposed at surface caused by the presence of Pt particles.







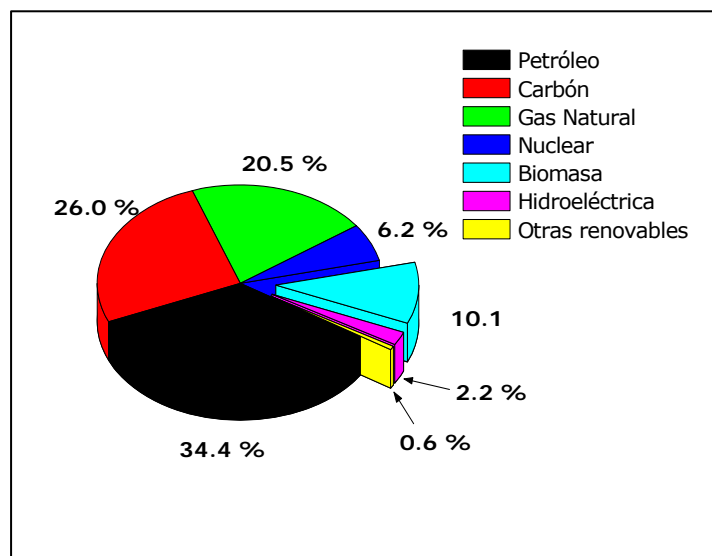
# 1. Introducción

<b>1.1. El hidrógeno y los sistemas energéticos del futuro.....</b>	<b>- 12 -</b>
<b>1.2. Producción de hidrógeno .....</b>	<b>- 15 -</b>
1.2.1. Producción de hidrógeno en la industria.....	- 15 -
1.2.2. Producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables .....	- 17 -
1.2.2.1. Producción de hidrógeno a partir de etanol .....	- 18 -
<b>1.3. Reformado de etanol con vapor .....</b>	<b>- 20 -</b>
1.3.1. Reacciones implicadas.....	- 21 -
1.3.1.1. Reacciones primarias.....	- 21 -
1.3.1.2. Reacciones secundarias .....	- 21 -
1.3.1.2. Reacciones de formación de coques.....	- 23 -
<b>1.4. Catalizadores para la reacción de reformado de etanol .</b>	<b>- 28 -</b>
1.4.1. Soportes .....	- 30 -
1.4.2. Fases activas .....	- 33 -
1.4.2.1. Níquel .....	- 33 -
1.4.2.2. Cobalto .....	- 34 -
1.4.2.3. Metales nobles .....	- 35 -
1.4.2.2. Sistemas bimetálicos.....	- 36 -
1.4.3. Desactivación por coque.....	- 37 -
1.4.3.1. Efecto del soporte .....	- 37 -
1.4.3.2. Efecto de la fase activa.....	- 38 -
1.4.4. Catalizadores de Ni soportado sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	- 40 -
<b>1.5. Bibliografía .....</b>	<b>- 42 -</b>

# 1. Introducción

## 1.1. El hidrógeno y los sistemas energéticos del futuro

Actualmente, la economía mundial está basada en la utilización de fuentes de energía no renovables, mayoritariamente combustibles fósiles, para cubrir la creciente demanda energética. En la Figura 1. 1 se muestra la proporción de las distintas energías primarias usadas en el mundo en el año 2006 [1]. Se puede observar que sólo una pequeña cantidad de la energía consumida proviene de fuentes renovables (13 %, si se incluye la energía hidráulica), mientras que carbón, petróleo y gas natural cubren el 85 % de la demanda energética mundial.



**Figura 1. 1.** Distribución del suministro mundial de energías primarias, en el año 2006 (International Energy Agency, [1])

Dada la creciente concienciación acerca de los problemas medioambientales y de sostenibilidad que se derivan del actual modelo energético, en las últimas décadas se está realizando un importante esfuerzo en la búsqueda de modelos alternativos de generación y uso de la energía [2]. Estos modelos energéticos alternativos tendrán que dar respuesta a los problemas que presenta el modelo actual, en sus vertientes económica y medioambiental:

- Vertiente económica: el agotamiento de las reservas de petróleo, junto con una producción centralizada en determinadas zonas del mundo y gobernada por factores esencialmente políticos, da lugar a precios volátiles y elevados. Este encarecimiento progresivo del barril de petróleo podría alcanzar niveles tales que afecten, en un futuro no muy lejano, al desarrollo económico global.
- Vertiente medioambiental: el consumo de combustibles fósiles constituye el principal causante de las emisiones de gases de efecto invernadero, que son responsables del calentamiento del planeta [3]. Además, los contaminantes tóxicos resultantes de la combustión de combustibles fósiles ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , VOCs..) disminuyen la calidad del aire en las grandes ciudades, causando problemas de salud en la población así como daños a plantas y a edificios.

El hidrógeno como portador de energía ofrece un gran potencial para conseguir un suministro de energía limpia y sostenible en los sistemas energéticos del futuro. Desde el punto de vista energético, el hidrógeno destaca por su elevada energía por unidad de masa (Tabla 1. 1), por su disponibilidad (es el elemento más abundante del Universo) y por el hecho de que su transformación en otras formas de energía no genera  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, no existe puro en la naturaleza por lo que se ha de obtener a partir de otras moléculas mediante transformaciones químicas, de ahí que no se le considere como una fuente primaria de energía, sino como *vector energético*. El principal inconveniente del hidrógeno, como puede extraerse de los datos recogidos en la Tabla 1. 1, es su baja densidad, que hace que el contenido energético por unidad de volumen sea pequeño, lo que exige grandes volúmenes de

## 1. Introducción

---

almacenamiento para lograr cantidades de energía comparables a las de otros combustibles.

**Tabla 1. 1.** Comparativa de energía por unidad de masa y volumen entre diferentes combustibles

Combustible	Energía por unidad de masa (KJ/g)	Energía por unidad de volumen (KJ/l)
Gasolina	44	30590
Diesel	43	29850
Carbón	29	--
Gas natural	50	32
Metanol	22	18100
Etanol	27	21950
Hidrógeno	120	10

La combustión del hidrógeno tiene lugar de forma similar a la de la gasolina o el gas natural. Los actuales motores de explosión interna pueden, mediante una ligera modificación de su relación de compresión, ser utilizados con este gas como combustible [4]. Además de la combustión directa del hidrógeno en motores tradicionales, también es posible su uso en pilas de combustible de elevada eficiencia energética. Las pilas de combustible son dispositivos que permiten la conversión de la energía química almacenada en el enlace H-H (436 kJ/mol) de la molécula de hidrógeno directamente en energía eléctrica (y calor), mediante un proceso electroquímico. Este proceso no está sujeto a las limitaciones termodinámicas de las máquinas térmicas (ciclo de Carnot), lo que permite que la transformación de la energía se realice con eficiencias mayores que las de los motores de combustión tradicionales. Aunque todavía existen aspectos bajo investigación, se puede decir que la tecnología para la utilización de hidrógeno mediante las pilas de combustible se plantea como el método más prometedor en términos de eficiencia para la conversión de la energía contenida en el vector energético hidrógeno.

El establecimiento a largo plazo de una infraestructura energética basada en el hidrógeno puede ser la solución ideal para los problemas

energéticos y medioambientales [5-7]. Sin embargo, aunque se están realizando importantes avances tecnológicos, la introducción del hidrógeno en los sistemas energéticos requiere aún dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales. Por ejemplo, las infraestructuras para la producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno son comercialmente viables en la industria química y de refino, pero las tecnologías existentes son demasiado caras para un uso energético a nivel general. Por otro lado, la principal y más barata fuente de hidrógeno en la actualidad son los propios combustibles fósiles. Por tanto, el desarrollo de la producción de hidrógeno como una opción energética viable y realista, requiere de un importante y sostenido esfuerzo en el desarrollo de tecnologías para: (i) la producción a partir de recursos renovables, (ii) la distribución y el almacenamiento, y (iii) para los sistemas de conversión en energía y las aplicaciones finales.

## **1.2. Producción de hidrógeno**

Aunque el hidrógeno es el elemento más abundante del Universo, en la Tierra no se encuentra en su forma elemental en cantidades significativas, por lo que debe producirse a partir de compuestos que lo contengan, como agua, biomasa o hidrocarburos. Los métodos de producción de hidrógeno son muy variados, y requieren un aporte de energía que puede obtenerse de distintas fuentes primarias que incluyen combustibles fósiles, energía nuclear y las fuentes de energía renovables [8].

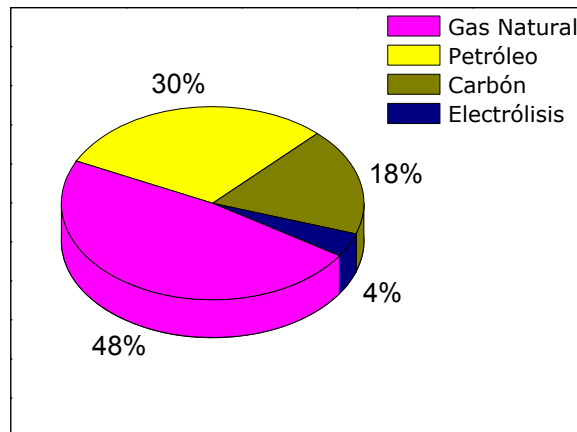
### **1.2.1. Producción de hidrógeno en la industria**

La industria actual de producción de hidrógeno no está enfocada hacia su aplicación como vector energético o combustible para la generación de energía [7], sino que se dirige principalmente hacia la industria petroquímica y la industria química básica. A nivel mundial, se producen anualmente alrededor

## 1. Introducción

---

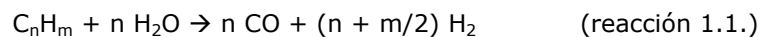
de 48 millones de toneladas de H<sub>2</sub> obtenidas mayoritariamente a partir de materias primas fósiles, como puede observarse en la Figura 1. 2 [9].



**Figura 1. 2.** Proporción de las distintas materias primas usadas para la producción de H<sub>2</sub> a nivel industrial

Aproximadamente la mitad de la producción de hidrógeno se emplea en la fabricación de amoníaco, el mayor componente de los fertilizantes y de los productos de limpieza domésticos. Las refinерías se convierten en el segundo consumidor del hidrógeno producido para su uso en diferentes procesos químicos como la eliminación de azufre de la gasolina o el hidrocrackeo de hidrocarburos pesados. La industria de la alimentación es el tercer gran consumidor del hidrógeno a nivel industrial, utilizando un pequeño porcentaje de la producción total para la hidrogenación de algunos aceites a través de procesos de hidrogenación catalítica.

El proceso más usado a nivel industrial para la producción de hidrógeno es mediante el reformado de hidrocarburos con vapor (reacción 1.1.) [10, 11].



La producción de hidrógeno mediante procesos de reformado con vapor se lleva utilizando a nivel industrial desde 1930, cuando entró en funcionamiento



la primera planta en los Estados Unidos, que reformaba alcanos ligeros. En años posteriores, el interés se centró en el reformado de metano, ya que Estados Unidos contaba con importantes reservas de gas natural. Por el contrario, en Europa en la década de los 50 resultaba más rentable el reformado de nafta. Fue más tarde, con el descubrimiento de reservas de gas natural en Holanda y bajo el Mar del Norte, que el reformado de metano pasó a ser también en Europa el principal proceso de producción de  $H_2$ .

Hoy en día, el reformado de metano con vapor de agua continúa siendo el método de producción de hidrógeno más ampliamente utilizado, por ser el proceso de mayor eficiencia energética y el más económico en su aplicación a gran escala [8].

### **1.2.2. Producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables**

Todos los desarrollos tecnológicos en el campo de la producción de hidrógeno están encaminados hacia la búsqueda de nuevos procesos y a la mejora de los existentes, de manera que sean económicamente competitivos y respetuosos con el medioambiente. Cualquier intento realista de establecer un nuevo proceso de generación de hidrógeno a nivel industrial ha de demostrar ser más barato, eficiente y de mayor renovabilidad que el reformado de metano reinante en la actualidad. En el contexto del cambio hacia modelos energéticos basados en el uso del  $H_2$  como vector energético, es creciente el interés por la producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables, tales como electrólisis del agua mediante energía solar fotovoltaica o eólica, la ruptura fotocatalítica de la molécula de agua [12] o la obtención de  $H_2$  a partir de biomasa [13]. Una etapa intermedia entre los métodos actuales de producción basados en combustibles fósiles y el objetivo futuro de obtención de hidrógeno a partir de la ruptura limpia y eficiente de la molécula de  $H_2O$ , puede ser una estrategia basada en la aplicación de los métodos de reformado con vapor a materiales renovables. Tales materiales pueden ser derivados de cultivos, residuos agrícolas, biomasa lignocelulósica, etc... Una ventaja importante de estos

## 1. Introducción

---

métodos de producción de H<sub>2</sub> a partir de biomasa es que, además de utilizar materiales renovables, se trata de procesos sin emisiones netas de CO<sub>2</sub> ya que cada molécula de CO<sub>2</sub> liberada a la atmósfera en la producción de H<sub>2</sub> es captada por las plantas durante su crecimiento y transformada en biomasa mediante la fotosíntesis.

La obtención de hidrógeno por reformado de biomasa lignocelulósica presenta como inconveniente el bajo contenido en H<sub>2</sub> de estos materiales (6.3% en peso, aproximadamente) en comparación con el metano. Por ello, existe un creciente interés en el desarrollo de métodos de producción de H<sub>2</sub> a partir de derivados de biomasa que presenten un mayor contenido en hidrógeno y sean por tanto moléculas "almacén" de H<sub>2</sub>. En este grupo de derivados se encuentran los biocombustibles (etanol y biodiesel, mayoritariamente), que además de su mayor densidad energética presentan como ventaja añadida un manejo más fácil al tratarse de líquidos [14, 15].

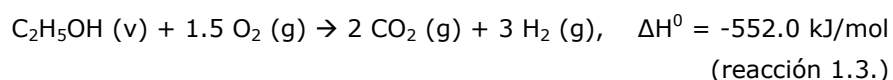
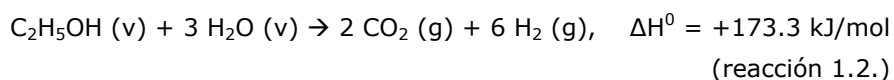
### *1.2.2.1. Producción de hidrógeno a partir de etanol*

En la Tabla 1. 1 se observa que los alcoholes primarios, como metanol y etanol, presentan una elevada densidad energética. Esta propiedad, junto con la relativa facilidad que presentan los alcoholes primarios para la producción de hidrógeno mediante la reacción de reformado con vapor, hace que sean precursores muy adecuados para generar corrientes gaseosas ricas en hidrógeno. Entre los alcoholes candidatos a ser fuente de hidrógeno, el metanol es, sin lugar a dudas, la molécula más utilizada. El reformado de metanol con vapor de agua es uno de los procesos más estudiados en los últimos años [16, 17]. El interés por el metanol como fuente de hidrógeno se debe a que es un producto accesible, ampliamente distribuido y además su reformado se realiza en condiciones suaves de presión y temperatura (1-5 bar, 250-290°C). Sin embargo, hay que señalar que, si bien la obtención de metanol es posible a partir de biomasa, la producción actual de metanol está asociada al uso de combustibles fósiles que es la opción más favorable de producción desde el punto de vista económico.

El segundo de los alcoholes estudiado como fuente para la producción de

hidrógeno es el etanol. La obtención de hidrógeno a partir de etanol presenta como ventajas: (i) baja toxicidad, frente a la elevada toxicidad del metanol, (ii) fácil manejo y transporte, (iii) contenido en hidrógeno elevado ( $H/C = 3$ ), (iv) puede obtenerse a partir de la fermentación de muy diversas fuentes de biomasa y (v) los compuestos orgánicos que acompañan al bioetanol crudo pueden ser igualmente reformados para producir  $H_2$  adicional [18]. Sin embargo, el uso de etanol para aplicación energética requiere de importantes cantidades de tierra cultivable con agua y suelos fértiles para su producción a gran escala. Por ello, no parece sostenible a largo plazo un escenario en el que tierras de cultivo habitualmente dedicadas a la producción de alimentos se destinen a biocombustibles. Por esta razón, el interés científico en este campo está empezando a centrarse en la obtención de bio-etanol a partir de múltiples tipos de celulosa agrícola “no útil” [14]: tallos, elementos reciclados, paja, y otros productos sobrantes de las granjas que ahora se utilizan para hacer piensos o fertilizantes.

La obtención directa de hidrógeno a partir de etanol puede realizarse a través de los procesos catalíticos de (i) reformado de etanol con vapor (*Steam Reforming of Ethanol*, SRE), representado por la reacción 1.2., y (ii) la oxidación parcial de etanol (*Partial Oxidation of Ethanol*, POE), representada por la reacción 1.3.



La oxidación parcial de etanol (reacción 1.3.) tiene lugar a una temperatura comprendida entre 973 y 1273 K y presenta como ventajas su exotermicidad, que permite trabajar con reactores adiabáticos sin aporte externo de calor, y su cinética rápida. La obtención de hidrógeno a partir de bioetanol mediante la reacción POE es una opción que se ha investigado en poca extensión, debido a que implica la separación del agua que está incluida en el

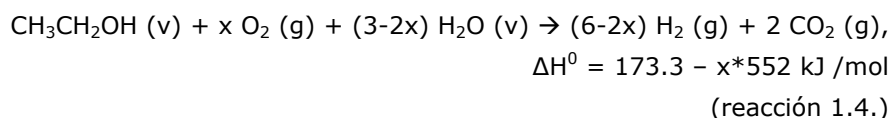
## 1. Introducción

---

bioetanol crudo, lo que supone un importante coste energético.

El reformado con vapor (reacción 1.2.) es una reacción endotérmica que tiene lugar a temperaturas comprendidas entre 673 y 1073 K y de cinética más lenta que la reacción de oxidación parcial. El reformado con vapor opera a menor temperatura y produce un mayor número de moléculas de H<sub>2</sub> por molécula de etanol convertida (H<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH = 6) por lo que globalmente su eficiencia es mayor que la obtenida mediante los procesos de oxidación parcial.

Existe una tercera opción que combina las ventajas de ambas aproximaciones y que consiste en la reacción simultánea de etanol con vapor de agua y oxígeno, en un proceso de reformado oxidativo (*Oxidative Reforming of Ethanol*, ORE), representado por la reacción 1.4. El valor de  $x$  representa la participación de la oxidación en el proceso de reformado y toma valores comprendidos entre  $0 < x < 1.5$ . Con la introducción de pequeñas cantidades de oxígeno se logra trabajar sin aporte de calor externo y a la vez se consigue producir un mayor número de moles de H<sub>2</sub> por mol de etanol que en la reacción de oxidación parcial.



### 1.3. Reformado de etanol con vapor

La reacción de reformado de etanol se lleva a cabo normalmente a temperaturas de 673-1073 K en presencia de un catalizador. A pesar de la aparente sencillez de la reacción global (reacción 1.2.), el reformado de etanol involucra un sistema complejo de reacciones en las que participan varios intermedios orgánicos. La selectividad a los distintos productos obtenidos en la reacción va a depender de las variables bajo las que se lleva a cabo la reacción, tales como la temperatura, la presión, la relación molar de los reactivos

H<sub>2</sub>O/etanol y el tiempo espacial de contacto. Otro factor determinante será el tipo de catalizador sobre el que se lleva a cabo la reacción [19], tema del que se tratará más extensamente en el apartado 1.4 de esta Introducción.

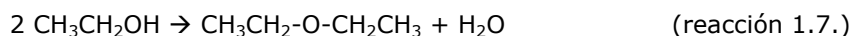
### 1.3.1. Reacciones implicadas

#### 1.3.1.1. Reacciones primarias

La reacción de reformado de etanol (reacción 1.2.) es una reacción termodinámicamente viable a partir de los 473 K [20]. Sin embargo, a temperaturas inferiores a los 623 K, las reacciones más favorecidas son la formación de acetaldehído por deshidrogenación de etanol (reacción 1.5) y la formación de etileno por deshidratación de etanol (reacción 1.6):



Otra de las reacciones primarias que puede sufrir el etanol en el esquema del reformado es la reacción de condensación de dos moléculas de etanol para dar lugar a una molécula de dietil-éter de acuerdo con la reacción 1.7:



#### 1.3.1.2. Reacciones secundarias

Los productos primarios etileno y acetaldehído, procedentes de las reacciones primarias 1.5 y 1.6, pueden a su vez sufrir diferentes reacciones durante el reformado. Así, el etileno puede reaccionar, a temperaturas superiores a 600 K, mediante la reacción de reformado con agua:

## 1. Introducción

---



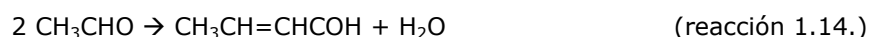
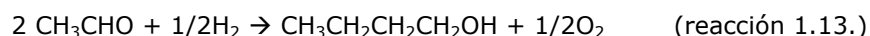
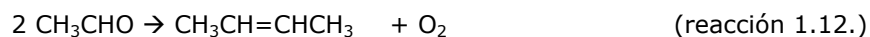
Por su parte, el acetaldehído es un compuesto termodinámicamente inestable a temperaturas superiores a 400 K, que se descompone en  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$  de acuerdo con la reacción:



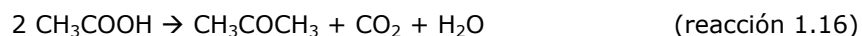
También el acetaldehído puede sufrir reacciones de oxidación produciendo acetato:



Además de estas dos transformaciones, el acetaldehído puede también sufrir una serie de reacciones de condensación en las que participan dos moléculas de acetaldehído: la reacción de Tishchenko (reacción 1.11), que da lugar a acetato de etilo; el acoplamiento reductivo para dar buteno (reacción 1.12), la condensación aldólica (reacción 1.13) en la que se forma n-butanol, y la  $\beta$ -aldolización (reacción 1.14) que produce crotonaldehído.



El acetato procedente de la oxidación de acetaldehído (reacción 1.10) puede a su vez descomponerse térmicamente (reacción 1.15) o puede sufrir también reacciones de condensación para formar acetona (reacción 1.16):



Los productos  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$  procedentes de las reacciones anteriores (reacciones 1.8, 1.9 y 1.15), pueden sufrir, dependiendo de las condiciones de

operación, la reacción de reformado con vapor de agua, en el caso del metano (reacción 1.17.), y las reacciones de hidrogenación (reacción 1.18.) o desplazamiento del gas de agua (reacción 1.19.) para el caso del CO:



Las reacciones 1.17-19 son las que van a determinar en gran medida la selectividad de los productos finales en el reformado de etanol ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y CO). La importancia de estas reacciones reside en que son las que regulan la formación de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ , los productos finales deseados de la reacción global de reformado de etanol, estando muy afectadas por las condiciones de reacción.

### 1.3.1.3. Reacciones de formación de coque

En este apartado recogemos de forma específica las reacciones conducentes a la formación de depósitos carbonosos, ya que éste es un fenómeno muy frecuente en reacciones de reformado y de gran importancia para la estabilidad de los catalizadores.

De forma general, los depósitos carbonosos pueden proceder de los intermedios C1 generados en las diferentes etapas del reformado de etanol, según las reacciones:



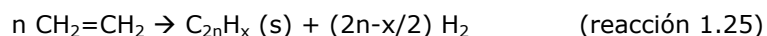
De entre estas reacciones, la más favorecida termodinámicamente en el intervalo de temperaturas usuales en el reformado de etanol (673-1073K) es la reacción de desproporción de CO o reacción de Boudouard (reacción 1.20).

## 1. Introducción

---

Además de ésta, la reacción de deshidrogenación de metano (reacción 1.21.) es otra de las vías importantes de producción de coque bajo las condiciones de reformado del etanol [9]. En cambio, las reacciones 1.22 y 1.23 no son de importancia cuando existe agua en el medio.

Además de estas vías de formación de depósitos carbonosos asociadas a las moléculas C1, habrá que tener también en consideración otra posible vía de formación asociada al intermedio etileno, formado mediante la reacción de deshidratación de etanol (reacción 1.6). La molécula de etileno posee una gran tendencia para la deshidrogenación (reacción 1.24) y la polimerización (reacción 1.25) sobre las partículas metálicas del catalizador, dando lugar a depósitos carbonosos [21]. La reacción de deshidrogenación de etileno se encuentra favorecida a temperaturas moderadas ( $T < 923$  K), mientras que a temperaturas superiores comienza a producirse en paralelo la reacción de polimerización [22].



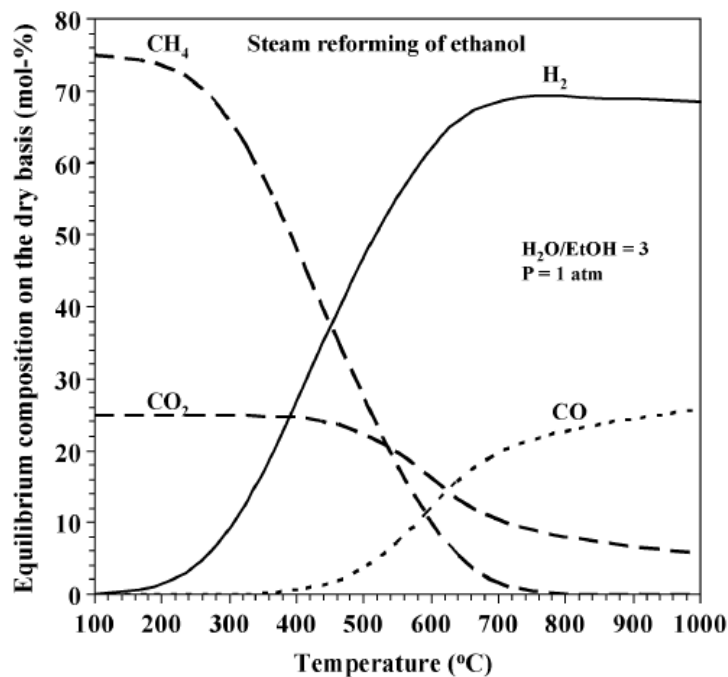
La tendencia a la formación de carbón mediante las reacciones anteriores (reacciones 1.20-25) depende, además de la naturaleza del catalizador que se analizará en el apartado 1.4.3 de esta Introducción, de las condiciones de operación, ya que las reacciones de formación anteriores se encuentran balanceadas con la reacción de consumo de hidrógeno mediante su gasificación con agua [21]:





### 1.3.2. Condiciones de operación

La Figura 1. 3 representa la variación con la temperatura de la composición en el equilibrio termodinámico del reformado de etanol, cuando se han introducido los reactivos en proporciones estequiométricas [20].



**Figura 1. 3.** Composición en el equilibrio, en base seca, para el reformado de etanol a 1 atmósfera y relación molar H<sub>2</sub>O/etanol = 3.

Como se ha mencionado en el subapartado anterior, las reacciones de reformado de metano, de hidrogenación de CO y de desplazamiento del gas de agua (reacciones 1.17-19) están muy afectadas por las condiciones de reacción, y son las que determinan la composición final de los productos del reformado de etanol.

El reformado de metano con vapor (reacción 1.17) es una reacción endotérmica ( $\Delta H^0 = + 205.9 \text{ kJ/mol}$ ) que se encuentra termodinámicamente favorecida a elevadas temperaturas. Cuando se trabaja con relaciones molares

## 1. Introducción

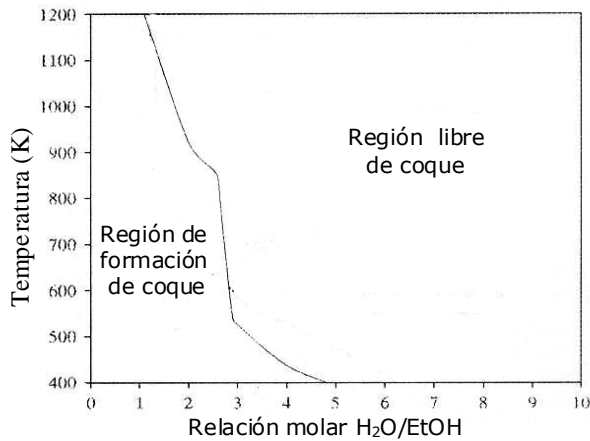
---

agua/metano iguales a 3 (que se corresponden con una relación agua/etanol de 3 en la alimentación del reformado de etanol), el reformado de metano comienza a los 500 K (Figura 1. 3) y no alcanza la conversión total hasta los 923 K [20, 23]. Estas temperaturas se rebajan a valores inferiores al aumentar la relación molar agua/etanol de la alimentación. Por el contrario, la reacción inversa, reacción de hidrogenación de CO (reacción 1.18) se encuentra favorecida a bajas temperaturas ( $T < 773$  K) y bajas relaciones molares de alimentación agua/etanol.

La reacción de desplazamiento de gas de agua o reacción WGS (abreviatura del inglés *Water Gas-Shift reaction*) es exotérmica ( $\Delta H^0 = -41$  kJ/mol), por lo que bajo condiciones estequiométricas de reformado de etanol, se encuentra termodinámicamente favorecida para temperaturas de hasta 623 K. A partir de esta temperatura aparecen importantes cantidades de CO a la salida (Figura 1. 3), ya que la reacción inversa será la predominante [20]. La reacción de desplazamiento de gas de agua también se favorece a mayores temperaturas si se aumenta la relación molar H<sub>2</sub>O/etanol de alimentación.

De acuerdo a la termodinámica de las reacciones anteriores, la selectividad hacia hidrógeno será máxima trabajando a elevadas temperaturas y altas relaciones H<sub>2</sub>O/etanol. Dichas condiciones minimizan la formación de subproductos no deseados como CO y CH<sub>4</sub> [24] favoreciendo las reacciones de reformado de metano y de desplazamiento de gas de agua. Sin embargo, una elevada relación H<sub>2</sub>O/etanol conlleva un importante aumento del consumo energético total del proceso, al hacerse necesario calentar un mayor volumen de H<sub>2</sub>O hasta la temperatura de reacción. A efectos prácticos, la selección de la relación H<sub>2</sub>O/etanol se llevará a cabo alcanzando una solución de compromiso que permita alcanzar un elevado rendimiento hacia producción de H<sub>2</sub> con un adecuado rendimiento energético de la operación.

Otro de los aspectos a tener en cuenta a la hora de determinar las condiciones de operación es, además de maximizar la producción de hidrógeno, el conseguir la mínima formación de carbón sobre los catalizadores. La Figura 1. 4 representa los valores de temperatura y de relación molar de alimentación H<sub>2</sub>O/etanol para los que la formación neta de coque a través de las reacciones 1.20-25 se encuentra termodinámicamente favorecida [25].



**Figura 1. 4.** Intervalo de condiciones de reacción (temperatura y relación molar H<sub>2</sub>O/etanol) para formación de coque en reformado de etanol con vapor

Se observa que la utilización de relaciones molares de alimentación H<sub>2</sub>O/etanol iguales a la estequiométrica (3) requiere una temperatura mínima de reformado superior a 500 K para evitar la zona en la que la formación de depósitos carbonosos se encuentra favorecida. De la Figura 1. 4 también se deriva que la utilización de relaciones H<sub>2</sub>O/etanol superiores a la estequiométrica permite ampliar el intervalo de temperatura en el que llevar a cabo el reformado de etanol sin que la formación de coque se encuentre favorecida.

Sobre la base de las condiciones termodinámicas de operación que conducen a minimizar tanto la selectividad hacia CH<sub>4</sub> y CO como la formación de depósitos de carbón, se deriva que las condiciones óptimas para la producción de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor se encuentran en temperaturas superiores a los 650 K y relaciones molares de alimentación H<sub>2</sub>O/etanol ligeramente superiores (4-5) a la estequiométrica.

## **1.4. Catalizadores para la reacción de reformado de etanol con vapor**

La composición y características físico-químicas del catalizador tienen especial influencia en la actividad y selectividad a productos obtenidos en el reformado de etanol, ya que su presencia puede promover las reacciones selectivas de formación de  $H_2$  y  $CO_2$  dentro del esquema complejo de reacciones que puede sufrir, como hemos visto en el apartado anterior, el etanol en presencia de agua. Teniendo en cuenta los requerimientos de la reacción de reformado de etanol, los catalizadores desarrollados para esta reacción deben satisfacer las siguientes características:

- a) Alta selectividad hacia  $H_2$ : serán de interés los catalizadores cuya presencia inhiba las reacciones que conducen a productos de reacción no deseados (metano, etileno, acetaldehído, ácido acético,...) así como la formación de carbón. Para ello, los catalizadores han de promover las reacciones de: (i) deshidrogenación de etanol frente a su deshidratación, (ii) de ruptura del enlace C-C de los distintos intermedios C2 de reacción, y (iii) de reformado y/o WGS los productos C1 resultantes de dicha ruptura para producir  $H_2$ .
- b) Elevada estabilidad hidro-térmica, debido al intervalo de temperatura a la que la reacción de reformado tiene lugar (673-1073 K)
- c) Resistencia al envenenamiento por depósitos de coque.

Tanto la naturaleza de la fase activa como la del soporte van a jugar un papel fundamental a la hora de alcanzar estos objetivos, de ahí la importancia de realizar una elección adecuada de los elementos que van a componer el catalizador. Según la literatura existente, los catalizadores activos en la reacción de reformado de etanol se componen de un metal de transición (Ni, Co, Ni/Cu, Pt, Pd, Rh), como fase activa, depositado sobre un soporte compuesto por óxidos de diferente naturaleza ( $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ , ZnO, MgO,...). La Tabla 1. 2

resume los diferentes catalizadores usados en bibliografía en el reformado de etanol con vapor y las condiciones de reacción empleadas en dichos estudios.

**Tabla 1. 2.** Catalizadores y condiciones de reacción estudiados en bibliografía para el reformado de etanol con vapor

Catalizador <sup>a</sup>	Condiciones de reacción	Ref.
20 % (molar) Cu /CeO <sub>2</sub>	593 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 5	[26]
10 % Co/ZnO	623 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 13	[27]
5 %Ni-1%Rh/CeO <sub>2</sub>	623 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 4	[28]
18% Co-0.3% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	673 K; H <sub>2</sub> O/etanol =3	[29]
10-25 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	673 K; etanol crudo	[18]
1 % Co/ZnO	673 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 3	[30]
7.8 % Co/SiO <sub>2</sub>	673 K; H <sub>2</sub> O/etanol =13	[31]
2 % Rh/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	673 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 8	[32]
7.4 % Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	673 K; H <sub>2</sub> O/etanol=4.2	[33]
1-5 % Rh/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	723 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 2	[34]
1 % Co/ZnO	723 K; H <sub>2</sub> O/etanol =13	[35]
2 % Rh/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	723 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 8	[36]
5 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	723-923 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 3	[37]
35 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	773 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 6	[38]
2% Ir/CeO <sub>2</sub> ; 15% Co/CeO <sub>2</sub> ; 15% Ni/CeO <sub>2</sub>	773 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 3	[39]
1-40 % NiO/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	823 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 8	[40]
10 % Co sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	823 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 10	[41]
21 % Ni/MgO	823-923 K; H <sub>2</sub> O/etanol =4.2	[42]

## 1. Introducción

---

Catalizador <sup>a</sup>	Condiciones de reacción	Ref.
5-20 % Ni/MgO	923 K; H <sub>2</sub> O/etanol =8.4	[43]
5 % Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	923 K; H <sub>2</sub> O/etanol =4.2 H <sub>2</sub> O/etanol = 8.4	[44, 45]
0.2-1% Rh/Mg <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	973 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 4	[46]
1 % Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	973 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 3	[47]
5 % Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	973 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 2	[48]
17 % Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1023 K; H <sub>2</sub> O/etanol = 3	[49]
17 % Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1073 K; H <sub>2</sub> O/etanol =2-3	[50]
Rh-Ce-Monolito	1173 K; H <sub>2</sub> O/etanol=6-8	[51]

(a) Composiciones en % en peso a menos que se indique lo contrario

Se amplían a continuación las características de estos catalizadores en los aspectos de los soportes y fases activas utilizadas.

### 1.4.1. Soportes

La naturaleza del soporte tiene una gran influencia en el comportamiento de los catalizadores de reformado ya que además de afectar a la dispersión del metal y a su estabilidad, puede llegar también a participar en la reacción.

Los soportes basados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han sido ampliamente empleados para la reacción de reformado de etanol porque aportan una elevada área superficial (en torno a 200 m<sup>2</sup>/g) y presentan buena resistencia química y térmica bajo las condiciones de reacción. Sin embargo, cuando se trabaja a temperaturas superiores a 873 K es conveniente estabilizar térmicamente esta fase de alúmina, ya que puede sufrir procesos de sinterización debidos a cambios de fase [52]. Para lograrlo, existen varios cationes, tales como La<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Zr<sup>4+</sup> que actúan como inhibidores de la sinterización de la alúmina por

transformación de fase [53, 54].

Un inconveniente del uso de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como soporte para el reformado de etanol deriva de su elevado número de centros ácidos superficiales, que son activos en la deshidratación de etanol para dar etileno (reacción 1.6.) [55]. La molécula de etileno, como vimos en el apartado 1.3.1.3, posee una elevada tendencia para evolucionar sobre las fases activas mediante reacciones de deshidrogenación y polimerización formando depósitos carbonosos [56]. Para evitar este problema, frecuentemente se modifica la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mediante adición de elementos básicos (K, Mg, Ca, Ce) para neutralizar los centros ácidos y a la vez favorecer la adsorción de agua y la movilidad superficial de los grupos OH. De este modo, se ha conseguido disminuir la velocidad de formación de coque en los catalizadores soportados sobre alúmina [57, 58]. Otra vía empleada para mejorar los soportes de alúmina en catalizadores de reformado consiste en la adición de  $\text{ZrO}_2$  [59]. Las mejoras introducidas por el  $\text{ZrO}_2$  se deben a una combinación de sus propiedades superficiales para el reformado en lo que respecta a su alta estabilidad térmica y sus propiedades ácido-básicas [60].

Otros soportes que aparecen frecuentemente en bibliografía para la reacción de reformado de etanol son los óxidos de naturaleza básica. Frente a los soportes ácidos, los soportes básicos dan lugar a una menor formación de depósitos carbonosos, debido a que presentan una elevada actividad en deshidrogenación de etanol (reacción 1.5), que favorece la vía de la descomposición de acetaldehído evitando así la formación de etileno. No obstante, cuando estos soportes presentan en su superficie pares ácido-base fuertes y/o una elevada densidad de centros básicos en su superficie se observa la formación de compuestos C3 y C4. Estos subproductos tienen su origen en la reacción de condensación entre moléculas de etanol adsorbidas dando dietil éter [55] o en las reacciones de condensación entre intermedios como acetaldehído o acetato que se encuentran en centros activos adyacentes, dando lugar a la producción de acetato de etilo (reacción 1.11), crotonaldehído (reacción 1.14), o acetona (reacción 1.16) [61, 62]. Entre los soportes básicos, destaca el óxido de Mg por su capacidad para impedir la sinterización de las partículas metálicas, que, junto con la baja tendencia a formar coque asociada a su basicidad,

## 1. Introducción

---

permiten llevar a cabo el reformado de etanol a temperaturas elevadas sin que se produzca la desactivación de los catalizadores [43]. También, el óxido de cinc parece ser un soporte especialmente indicado cuando la fase activa es Co [35] ya que además de su carácter básico, los oxígenos de la red pueden participar en el mecanismo de reacción favoreciendo las etapas de oxidación-descomposición del etanol y la reacción WGS [63].

Los óxidos de lantano y cerio también han sido ampliamente utilizados como soportes de catalizadores para reacciones de oxidación parcial, reformado seco y reformado con vapor de hidrocarburos [64-67]. Se han publicado diversos trabajos acerca de las mejoras sustanciales de actividad y estabilidad alcanzadas en catalizadores para el reformado de etanol cuando se introducen elementos lantánidos en la formulación [26, 39, 50]. Además de su basicidad, la principal característica que hace interesantes a estos óxidos como soportes es que pueden participar en la gasificación de los precursores de coque, como se verá en detalle en el apartado 1.4.3 de esta Introducción. A menudo los elementos lantánidos se dispersan sobre un óxido que presente mayor área superficial, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [67-70] ya que por sí mismos no alcanzan grandes áreas específicas.

El óxido de lantano es particularmente adecuado como soporte de catalizadores de Ni en la reacción de reformado de etanol. Catalizadores de Ni soportados en  $\text{La}_2\text{O}_3$  han mostrado elevadas actividades en la producción de hidrógeno junto con una elevada estabilidad a largo plazo, asociada ésta a la capacidad de este óxido para gasificar el coque depositado sobre la superficie de la fase metálica [49, 50]. También el  $\text{CeO}_2$  ha resultado ser especialmente positivo para los catalizadores de reformado. Se ha observado que este óxido mejora tanto la capacidad para descomponer etanol como la actividad en WGS de los catalizadores [71]. El efecto promotor del  $\text{CeO}_2$  para el reformado ha sido atribuido a [72] (i) su capacidad para dispersar las fases activas, (ii) su capacidad para prevenir la sinterización de las partículas metálicas de las fases activas y, (iii) su capacidad para almacenar y ceder oxígeno lo que facilita la gasificación de los precursores de coque.

Finalmente, también existen numerosos trabajos [32, 34, 36, 40] en los que se emplean soportes compuestos por óxido de Zr combinado con óxido de



Ce para la reacción de reformado de etanol con vapor. Es bien sabido que la adición de Zr al óxido de cerio le confiere una mayor resistencia térmica [73] y produce una mejora de sus propiedades redox, aumentando así la capacidad del CeO<sub>2</sub> para promover la actividad en WGS. Estas características de los soportes CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> los hacen muy indicados para la reacción de reformado de etanol, ya que sus propiedades redox promueven las etapas intermedias que requieren centros oxidantes, como la reacción WGS (reacción 1.19) o la transformación de acetaldehído a acetato (reacción 1.10) y su posterior descomposición en CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> (reacción 1.15). Por ello, el reformado de etanol sobre estos sistemas da lugar a corrientes gaseosas con una relación CO<sub>2</sub>/CO muy elevada [32, 36, 40]. Su carácter oxidante también puede inhibir la reacción de hidrogenación de CO (reacción 1.18), lo que se traduce en un considerable aumento de la selectividad a H<sub>2</sub> [34].

## 1.4.2. Fases activas

### 1.4.2.1. Níquel

El níquel es uno de los elementos que más frecuentemente aparecen en las formulaciones de catalizadores de reformado de etanol, debido a su alta actividad en la ruptura del enlace C-C y al coste relativamente bajo que presenta frente a los metales nobles. Diversos autores [18, 37] han reportado buenos resultados de actividad y selectividad para la producción de hidrógeno sobre catalizadores de Ni soportados sobre alúmina aplicados en la reacción de reformado de etanol con vapor. Sin embargo, estos catalizadores presentan una elevada tendencia para la formación de coque sobre la fase activa de Ni [74]. No obstante, J.Comas y cols. [38] han demostrado que con la utilización de relaciones molares H<sub>2</sub>O/etanol en la alimentación iguales a 6 y temperaturas de reformado de 773 K, estos catalizadores son muy activos y estables ya que favorecen el reformado de metano y se limita la deposición de carbono sobre los mismos. En el subapartado 1.4.4. de esta Introducción se describen de forma más extensa las características de los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 1. Introducción

---

También el Ni se ha empleado para la reacción de reformado de etanol soportado sobre MgO [19, 42]. Este soporte permite realizar el reformado a temperaturas relativamente altas (923 K) sin que las partículas de Ni sintericen. Además, la formación de depósitos carbonosos es considerablemente menor que sobre soportes ácidos como la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fatsikostas y cols. [49, 50] estudiaron catalizadores de Ni soportados sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y encontraron una elevada actividad y estabilidad de estos sistemas en la reacción de reformado de etanol con vapor. Estas propiedades catalíticas se atribuyen a la formación de una capa de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre las partículas de Ni que reacciona con los precursores de coque y previene la desactivación mediante la formación de especies de oxicarbonato de lantano (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) que ayudan a la gasificación de los precursores carbonosos (ver apartado 1.4.3.1).

Finalmente, Srinivas y cols [40] desarrollaron catalizadores de Ni sobre soportes CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> que mostraron ser activos y muy estables en la reacción de reformado. La principal ventaja de este tipo de soporte, es que puede favorecer la reducibilidad de las especies de Ni por medio de su reacción con vacantes de oxígeno superficiales.

### 1.4.2.2. Cobalto

Catalizadores basados en Co soportado sobre distintos óxidos (MgO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) han sido también ampliamente estudiados para la reacción de reformado de etanol [33, 35, 41]. Llorca y cols. [35] estudiaron el reformado de etanol en el intervalo de temperaturas comprendido entre 573 y 723 K, presión atmosférica y relación molar H<sub>2</sub>O/etanol = 13, sobre catalizadores de Co soportado sobre distintos óxidos. Entre ellos, el catalizador basado en Co sobre ZnO mostró el mejor comportamiento catalítico para el reformado de etanol. No obstante, dada la basicidad del soporte, los catalizadores Co/ZnO dan lugar a cantidades considerables de acetona que proceden, como se ha indicado en el apartado 1.3.1.2, de las reacciones de condensación entre intermedios acetato (reacción 1.16). A pesar de la elevada actividad reportada para los catalizadores Co/ZnO, éstos forman depósitos carbonosos importantes durante la reacción, lo que lleva

a su desactivación tras periodos largos de operación.

Por su parte, Haga y cols. [33], estudiaron también catalizadores basados en Co soportado sobre MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> o SiO<sub>2</sub>, encontrando que los catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron los más selectivos hacia H<sub>2</sub> en el reformado de etanol a 673 K y utilizando una relación molar de alimentación H<sub>2</sub>O/etanol = 4. Los autores atribuyeron este mejor comportamiento a la menor actividad que presenta el cobalto, cuando se soporta en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la reacción de hidrogenación de CO (reacción 1.18.).

#### *1.4.2.3. Metales Nobles*

Los metales nobles soportados sobre óxidos porosos presentan también una elevada actividad en el reformado de etanol con vapor [44, 45, 47]. De entre los metales nobles, Rh y Pt han sido los más estudiados, ya que presentan buena estabilidad térmica y una relativamente alta actividad tanto para la ruptura del enlace C-C [75] como para la reacción de WGS [76].

Los porcentajes de metal noble que se incorporan a los catalizadores son del orden del 1-2 % en peso, considerablemente menores que los que se utilizan cuando la fase metálica es Ni o Co. Esta menor carga metálica se debe a la mayor actividad intrínseca de estos metales respecto al Ni o Co lo que permite obtener resultados similares incluso a bajas cargas. A la hora de preparar un catalizador de metal noble soportado, por tanto, será un factor de especial importancia la capacidad del soporte para dispersar la fase activa. No obstante, también existen trabajos con mayores porcentajes de metal noble, como el publicado por Liguras y cols. [48], en el que observan una mejora de la actividad en reformado de etanol con el aumento del contenido en Ru de un catalizador basado en alúmina, hasta valores del 5% en peso de metal. Otra ventaja de los catalizadores basados en metales nobles para reacciones de reformado reside en su menor tendencia a formar depósitos carbonosos en comparación con metales como el Ni o el Co [77]. Incluso cuando se usan soportados sobre alúmina, que es un soporte con elevada tendencia a la formación de coque, se obtienen velocidades de desactivación por coque

comparables a la de los de catalizadores de Ni/MgO en las mismas condiciones [45].

### 1.4.2.4. Sistemas bimetálicos

Los catalizadores compuestos por dos metales a menudo presentan actividades y selectividades catalíticas superiores a la de los sistemas monometálicos. Hoy en día se emplean con éxito catalizadores bimetálicos en distintos procesos catalíticos industriales como son el reformado de nafta, reformado de hidrocarburos [78], reformado de metano [79], producción de gas de síntesis [80], reacciones de hidrogenación [81-84], etc. En todas estas aplicaciones se observa como principal ventaja la mejora de la estabilidad del catalizador. Dicha mejora se atribuye a la capacidad de uno de los metales (normalmente el metal noble) para promover la reducibilidad del otro metal, evitando que se oxide en reacción [85, 86]. También la mejora en la estabilidad de los catalizadores bimetálicos se explica por la menor formación de depósitos carbonosos como consecuencia de la actividad del metal noble en la gasificación de los precursores de coque adsorbidos en la superficie del segundo metal [79]. A la mejora de las propiedades catalíticas de los sistemas bimetálicos también puede contribuir la posible formación de aleaciones entre los metales que da lugar a fases activas con propiedades catalíticas específicas. En esta línea se han publicado estudios acerca de las propiedades de las superficies bimetálicas utilizando monocristales de aleaciones. Las mejoras alcanzadas por las superficies bimetálicas en estos sistemas se atribuyen a dos efectos [87]: (i) el efecto ligando, que consiste en la modificación de la actividad catalítica y de la selectividad como resultado de interacciones electrónicas entre los componentes del sistema bimetálico, y (ii) el efecto de conjunto (*ensemble effect*), por el cual las reacciones que requieren un número mayor de centros activos agrupados se ven inhibidas al introducir en la red cristalina un átomo diferente, favoreciendo por tanto las reacciones que tienen lugar sobre conjuntos de átomos pequeños. Existen, sin embargo, muy pocos trabajos publicados que profundicen en las características de los sistemas bimetálicos formados por nanopartículas soportadas, y muchas incógnitas que despejar en el funcionamiento de estos

sistemas.

A raíz de estos resultados, algunos autores han desarrollado recientemente catalizadores bimetálicos para la reacción de reformado de etanol con vapor. Los sistemas que han suscitado mayor interés en el reformado de etanol son los catalizadores basados en Ni o Co a los que se añaden pequeñas cantidades de Pt, Pd, o Rh [28, 29].

### **1.4.3. Desactivación por coque**

La formación de depósitos carbonosos es la principal causa de desactivación de los catalizadores de reformado. Estos depósitos pueden bloquear los centros activos y finalmente encapsular las partículas metálicas, desactivando por completo el catalizador. Por tanto, la estabilidad de los catalizadores está directamente relacionada con su tendencia a formar carbón.

Como ya se mencionó en el apartado 1.3.1.3, el depósito de carbón sobre los catalizadores durante el reformado de etanol se debe al desequilibrio entre las reacciones de su formación (reacciones 1.20, 1.21 y 1.24, mayoritariamente) y las de su consumo (gasificación con agua, reacción 1.26). Este equilibrio formación/gasificación viene determinado por las condiciones de reacción y, especialmente, por la composición del catalizador seleccionado: soporte y fase activa.

#### *1.4.3.1. Efecto del soporte*

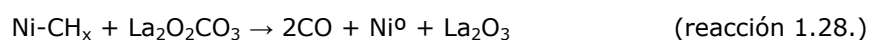
Las características físico-químicas del soporte (acidez/basicidad y propiedades redox) ejercen una notable influencia sobre la reactividad de los depósitos carbonosos para su gasificación sobre los catalizadores de reformado. Los soportes de carácter básico y los soportes con características redox, en general, reducen de manera considerable los depósitos carbonosos formados, ya que promueven su gasificación mediante reacción con H<sub>2</sub>O [88]. Dicha característica se debe a la capacidad que presentan para adsorber agua y disociarla, facilitando la movilidad de los grupos OH. Estos grupos OH, en la

## 1. Introducción

---

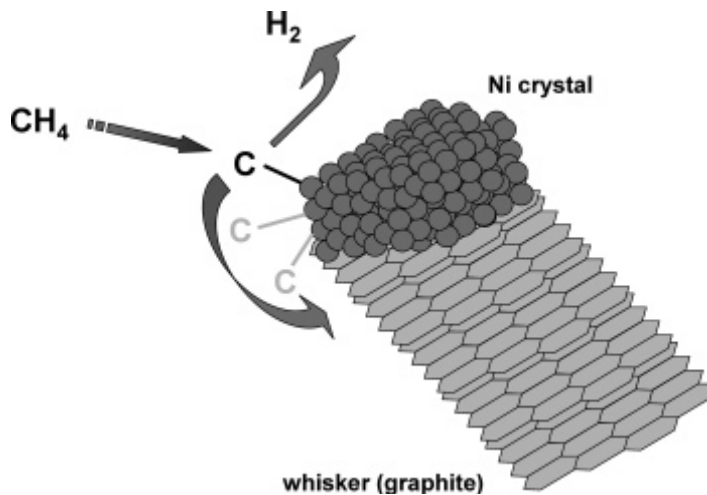
interfase metal-soporte, pueden reaccionar con los fragmentos  $\text{CH}_x$  adsorbidos sobre la fase activa formando un intermedio tipo formiato que descompone en  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  [89].

Otro mecanismo de gasificación de depósitos carbonosos es el observado para el óxido de lantano. Este óxido tiene una elevada tendencia a captar  $\text{CO}_2$  del gas de reformado a través de la formación de oxicarbonato  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (reacción 1.27) [90]. La especie oxicarbonato, si se encuentra en las proximidades de la fase metálica, facilita la gasificación de las especies carbonosas adsorbidas sobre ésta, según la reacción 1.28:



### 1.4.3.2. Efecto de la fase activa

En los catalizadores de reformado basados en Ni y Co, el tipo de coque que se forma mayoritariamente es de tipo filamentoso [56]. Es bien sabido que Ni, Co y Fe son metales capaces de disolver en su seno los átomos de C procedentes de la descomposición de hidrocarburos que tiene lugar en la superficie de la partícula metálica. Este carbono disuelto forma un carburo metaestable que precipita en la base de las partículas metálicas en forma de fibras carbonosas. Los filamentos pueden crecer con la partícula metálica en su parte superior, tal y como se muestra en la Figura 1. 5 siempre y cuando continúen accediendo moléculas de hidrocarburo a la superficie de la partícula [91].



**Figura 1. 5.** Representación esquemática del proceso de formación de un filamento carbonoso con la partícula metálica en el extremo, habitual en reacciones de reformado sobre metales Ni, Co, Fe.

El coque filamentososo no supone una desactivación inmediata de las partículas metálicas, lo que explica que catalizadores de Ni y Co den lugar a formaciones de coque muy superiores a los catalizadores basados en metales nobles y aun así mantengan su actividad sin observarse desactivación. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, aunque los filamentos no conllevan una desactivación de forma directa, la formación de este tipo de coque plantea otros problemas como el bloqueo por taponamiento del reactor y la fractura del catalizador [10, 56]. Otra consecuencia de la formación de filamentos puede ser un cambio en la selectividad a lo largo del tiempo en reacción, debido a la separación del metal y el soporte, fruto del crecimiento de la fibra, con la consiguiente pérdida de la actividad de la interfase metal-soporte.

La velocidad de formación de carbón es menor en los metales nobles en comparación con Ni [77, 92]. Esta característica es consecuencia de la dificultad del C para disolverse en los metales nobles, por lo que raras veces estos metales forman filamentos carbonosos. El tipo de carbón formado durante las reacciones de reformado sobre los metales nobles consiste en unas pocas capas carbonosas que se depositan sobre las partículas metálicas, tal y como

observaron por HRTEM Rostrup-Nielsen y Hansen para un catalizador de Ru [92].

Además de la tendencia intrínseca a la formación de coque dependiente de la naturaleza de la fase activa, también la estructura de la fase activa, en concreto el tamaño de la partícula metálica, puede afectar a la formación de depósitos carbonosos por dos vías: (i) el crecimiento de filamentos carbonosos se encuentra impedido para partículas pequeñas, como se ha demostrado en los estudios realizados por Bengaard y cols. [93] quienes mostraron, al comparar dos catalizadores de Ni con la misma actividad y distinta dispersión, que la etapa inicial de la formación de carbono se retarda sobre las partículas pequeñas y, (ii) en los catalizadores en los que el soporte tiene capacidad para promover la gasificación de los precursores de coque, las partículas pequeñas presentan un mayor desarrollo de la interfase metal-soporte donde tiene lugar la reacción de gasificación.

### 1.4.4. Catalizadores de Ni soportado sobre $\text{Al}_2\text{O}_3$

Los catalizadores de Ni soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas ya que su uso está muy extendido en las reacciones de reformado de hidrocarburos [94], en particular el reformado de metano con vapor [95] y con  $\text{CO}_2$  [96, 97]. A consecuencia de este interés, los estudios realizados para conocer las características físico-químicas de estos catalizadores han sido muy numerosos.

Un primer factor a tener en cuenta en la preparación y uso de catalizadores de Ni sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es la posible incorporación del Ni en la estructura del soporte mediante la formación de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) [98-101]. Los iones  $\text{Ni}^{2+}$  pueden acomodarse fácilmente en la red de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , debido a que ésta posee una estructura de espinela con vacantes ( $X_{1/3}\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$ , donde  $X$  representa una vacante para un catión) con respecto a la espinela normal, cuya fórmula es  $\text{M}^{2+}\text{N}_2^{3+}\text{O}_4$  [102]. La formación de la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  supone una pérdida de fase activa útil, ya que por sí misma no presenta actividad en el reformado de etanol y su temperatura de reducción para dar la



fase activa Ni<sup>0</sup> es muy elevada (> 1000 K).

Desde un punto de vista termodinámico, la espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se puede formar cuando los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se someten a temperaturas superiores a 873 K bajo atmosfera oxidante, temperatura necesaria para que los iones Ni<sup>2+</sup> puedan difundir a través de la red de alúmina. Sin embargo, debido a que la superficie de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es muy abierta y contiene numerosas vacantes, se puede formar una espinela no estequiométrica NiAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> a nivel superficial cuando el Ni entra en contacto con el soporte, incluso a temperaturas inferiores a 873 K. La especie NiAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> es reducible a temperaturas menores que NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pero todavía lo hace a una temperatura considerablemente mayor que la necesaria para generar las especies activas de Ni<sup>0</sup> a partir de especies NiO.

Existen estudios sobre el efecto del contenido en Ni [103] y de la temperatura de calcinación [100] en la formación de aluminato de níquel para catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cuando el porcentaje de Ni es bajo, la tendencia de este metal para incorporarse en la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es tal que la única especie que se forma es NiAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Para cargas superiores al 10-12% en Ni, la superficie γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> queda saturada de iones Ni<sup>2+</sup> y comienzan a formarse partículas de NiO. En cuanto a la influencia de la temperatura, a medida que se alcanzan valores más próximos a la temperatura de formación del compuesto NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> estequiométrico, la proporción de aluminatos superficiales frente a especies superficiales de NiO es mayor.

La preparación del catalizador mediante impregnación de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una disolución acuosa del metal puede facilitar la formación de estas especies aluminato de níquel. Esto se debe a que algunos iones Al<sup>3+</sup> pueden disolverse en contacto con la disolución impregnante, generando nuevas vacantes catiónicas en la superficie que pueden ser ocupadas isomórficamente por el Ni. Por otro lado, cuando se elimina el disolvente los iones Al<sup>3+</sup> en disolución coprecipitan con el precursor de Ni para dar lugar a una capa de espinela recubriendo el soporte [104].

La formación de aluminatos superficiales también se ha observado sobre las partículas metálicas de níquel [105]. Diversos autores han identificado la formación de una cáscara o coraza de especies procedentes del soporte rodeando las partículas metálicas de Ni [99, 101, 105]. Lamber y cols. [99]

identificaron esta capa como aluminato de níquel.

La incorporación del níquel formando especies con distinta interacción con el soporte de alúmina va a tener gran influencia en la dispersión de la fase activa del catalizador y por tanto en su comportamiento catalítico en la reacción de reformado. Si la incorporación del Ni en el catalizador se produce en forma de NiO junto con espinelas no estequiométricas de aluminio, la activación del catalizador mediante reducción se tendrá que realizar a temperatura suficientemente alta como para reducir las citadas especies  $\text{NiAl}_x\text{O}_y$  (800-950 K). En estas condiciones se obtienen especies activas de  $\text{Ni}^0$  muy dispersas, procedentes de la reducción de las especies espinela [103], junto con otras de mayor tamaño, procedentes de la reducción de las partículas de NiO, por lo que el catalizador presenta una distribución bimodal del tamaño de partícula [100].

### 1.5. Bibliografía

- [1] International Energy Agency ([www.iea.org](http://www.iea.org)). *Key world energy statistics* (2008).
- [2] L. O. Williams, *Energy In Transition*. *Applied energy* 23, 171-187 (1986).
- [3] F. Barbir, T. N. Lu y J. Plass, *Environmental damage due to fossil fuels use*. *International Journal of Hydrogen Energy* 15, 739-749 (1990).
- [4] S. Szwaja, K. R. Bhandary y J. D. Naber, *Comparisons of hydrogen and gasoline combustion knock in a spark ignition engine*. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 5076-5087 (2007).
- [5] J. O. Bockris, *The origin of ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment*. *International Journal of Hydrogen Energy* 27, 731-740 (2002).
- [6] N. S. Lewis y D. G. Nocera, *Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 103, 15729-15735 (2006).
- [7] A. Midilli, M. Ay, I. Dincer y M. A. Rosen, *On hydrogen and hydrogen energy strategies I : Current status and needs*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9, 255-271 (2005).

- [8] J. N. Armor, *The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>*. Applied Catalysis A: General 176, 159-176 (1999).
- [9] R. M. Navarro, M. A. Peña y J. L. G. Fierro, *Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass*. Chemical Reviews 107, 3952-3991 (2007).
- [10] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested y J. K. Norskov, *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming*. Advances in Catalysis, Vol 47 47, 65-139 (2002).
- [11] J. R. H. Ross, *Natural gas reforming and CO<sub>2</sub> mitigation*. Catalysis Today 100, 151-158 (2005).
- [12] R. M. Navarro, F. Del Valle, J. A. Villoria, M. C. Alvarez-Galvan y J. L. G. Fierro, *Photocatalytic water splitting under visible light: concept and catalysts development*. Advances in Chemical Engineering 36, (2008).
- [13] G. W. Huber y J. A. Dumesic, *An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery*. Catalysis Today 111, 119-132 (2006).
- [14] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer y T. Tschaplinski, *The path forward for biofuels and biomaterials*. Science 311, 484-489 (2006).
- [15] A. V. Bridgwater, *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*. Chemical Engineering Journal 91, 87-102 (2003).
- [16] B. Lindstrom y L. J. Pettersson, *Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy 26, 923-933 (2001).
- [17] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns y R. F. Mann, *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part 1: The reaction network*. Applied Catalysis A-General 179, 21-29 (1999).
- [18] A. Akande, R. O. Idem y A. K. Dalai, *Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production*. Applied Catalysis A-General 287, 159-175 (2005).
- [19] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato y S. Cavallaro, *H<sub>2</sub> production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts*. Catalysis Communications 5, 611-615 (2004).
- [20] S. Velu y C. S. Song, *Advances in catalysis and processes for hydrogen production from ethanol reforming*. In *Catalysis* vol. 20. (Ed. J. J. Spivey) RSC Publishing, 2007.
- [21] D. L. Trimm, *Coke formation and minimisation during steam reforming reactions*. Catalysis Today 37, 233-238 (1997).
- [22] J. R. Rostrup-Nielsen, *Production of synthesis gas*. Catalysis Today 18, 305-

## 1. Introducción

---

- 324 (1993).
- [23] M. A. Pena, J. P. Gomez y J. L. G. Fierro, *New catalytic routes for syngas and hydrogen production*. Applied Catalysis A-General 144, 7-57 (1996).
- [24] K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar y S. C. Dhingra, *Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis*. International Journal of Hydrogen Energy 21, 13-18 (1996).
- [25] V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo y M. Laborde, *Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method*. International Journal of Hydrogen Energy 31, 21-28 (2006).
- [26] T. Nishiguchi, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, W. J. Shen y S. Imamura, *Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone*. Applied Catalysis A: General 279, 273-277 (2005).
- [27] J. Llorca, P. R. de la Piscina, J. A. Dalmon, J. Sales y N. Homs, *CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor*. Applied Catalysis B: Environmental 43, 355-369 (2003).
- [28] J. Kugai, S. Velu y C. S. Song, *Low-temperature reforming of ethanol over CeO<sub>2</sub>-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production*. Catalysis Letters 101, 255-264 (2005).
- [29] L. P. R. Profeti, E. A. Ticianelli y E. M. Assaf, *Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals*. Journal of Power Sources 175, 482-489 (2008).
- [30] J. Llorca, N. Homs y P. R. de la Piscina, *In situ DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts*. Journal of Catalysis 227, 556-560 (2004).
- [31] M. S. Batista, R. K. S. Santos, E. M. Assaf, J. M. Assaf y E. A. Ticianelli, *Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol*. Journal of Power Sources 124, 99-103 (2003).
- [32] C. Diagne, H. Idriss y A. Kiennemann, *Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts*. Catalysis Communications 3, 565-571 (2002).
- [33] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya y S. Mishima, *Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol*. Catalysis Letters 48, 223-227 (1997).
- [34] H. S. Roh, Y. Wang, D. King, A. Platon y Y. H. Chin, *Low Temperature and H<sub>2</sub> Selective Catalysts for Ethanol Steam Reforming*. Catalysis Letters 108, 15-19 (2006).
- [35] J. Llorca, N. Homs, J. Sales y P. R. de la Piscina, *Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming*. Journal of Catalysis 209, 306-317 (2002).
- [36] C. Diagne, H. Idriss, K. Pearson, M. A. Gomez-Garcia y A. Kiennemann,

- Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO<sub>2</sub> for the oxidation of CO to CO<sub>2</sub>.* Comptes Rendus Chimie 7, 617-622 (2004).
- [37] H. V. Fajardo y L. F. D. Probst, *Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spherical catalysts*. Applied Catalysis A-General 306, 134-141 (2006).
- [38] J. Comas, F. Marino, M. Laborde y N. Amadeo, *Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Chemical Engineering Journal 98, 61-68 (2004).
- [39] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, W. Cai, Y. Xu y W. Shen, *Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts*. Catalysis Communications 7, 367-372 (2006).
- [40] D. Srinivas, C. V. V. Satyanarayana, H. S. Potdar y P. Ratnasamy, *Structural studies on NiO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for steam reforming of ethanol*. Applied Catalysis A-General 246, 323-334 (2003).
- [41] H. Song, L. Zhang, R. B. Watson, D. Braden y U. S. Ozkan, *Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts*. Catalysis Today 129, 346-354 (2007).
- [42] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O. Di Blasi, G. Bonura y S. Cavallaro, *Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: Hydrogen production for MC fuel cell*. Applied Catalysis A: General 270, 1-7 (2004).
- [43] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro y F. Frusteri, *Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts*. Catalysis Communications 4, 259-268 (2003).
- [44] S. Cavallaro, *Ethanol Steam Reforming on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*. Energy and Fuels 14, 1195-1199 (2000).
- [45] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello y F. Frusteri, *Performance of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the steam reforming of ethanol: H<sub>2</sub> production for MCFC*. Applied Catalysis A: General 249, 119-128 (2003).
- [46] F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez, D. Casanave y D. Uzio, *Ethanol steam reforming over Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel oxide-supported Rh catalysts*. Journal of Catalysis 233, 464-477 (2005).
- [47] J. P. Breen, R. Burch y H. M. Coleman, *Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications*. Applied Catalysis B-Environmental 39, 65-74 (2002).
- [48] D. K. Liguras, D. I. Kondarides y X. E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts*. Applied Catalysis B-Environmental 43, 345-354 (2003).
- [49] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides y X. E. Verykios, *Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications*. Chemical Communications 851-852 (2001).

## 1. Introducción

---

- [50] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides y X. E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*. *Catalysis Today* 75, 145-155 (2002).
- [51] E. C. Wanat, K. Venkataraman y L. D. Schmidt, *Steam reforming and water-gas shift of ethanol on Rh and Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor*. *Applied Catalysis A: General* 276, 155-162 (2004).
- [52] H. Schaper, E. B. M. Doesburg y L. L. Van Reijen, *The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports*. *Applied Catalysis* 7, 211-220 (1983).
- [53] P. Burtin, J. P. Brunelle, M. Pijolat y M. Soustelle, *Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data*. *Applied Catalysis* 34, 225-238 (1987).
- [54] M. Bettman, R. E. Chase, K. Otto y W. H. Weber, *Dispersion studies on the system La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Journal of Catalysis* 117, 447-454 (1989).
- [55] J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia y C. R. Apesteguia, *Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides*. *Journal of Catalysis* 178, 499-510 (1998).
- [56] C. H. Bartholomew, *Mechanisms of catalyst deactivation*. *Applied Catalysis A-General* 212, 17-60 (2001).
- [57] F. Marino, G. Baronetti, M. Jobbagy y M. Laborde, *Cu-Ni-K/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts for ethanol steam reforming Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction*. *Applied Catalysis A-General* 238, 41-54 (2003).
- [58] M. C. Sanchez-Sanchez, R. M. Navarro y J. L. G. Fierro, *Ethanol steam reforming over Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: influence of support on the hydrogen production*. *International Journal of Hydrogen Energy (acceptado)*, (2006).
- [59] M. M. V. M. Souza, D. A. G. Aranda y M. Schmal, *Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*. *Journal of Catalysis* 204, 498-511 (2001).
- [60] T. Yamaguchi, *Application of ZrO<sub>2</sub> as a catalyst and a catalyst support*. *Catalysis Today* 20, 199-217 (1994).
- [61] H. Idriss y E. G. Seebauer, *Reactions of ethanol over metal oxides*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 152, 201-212 (2000).
- [62] H. Idriss, C. Diagne, J. P. Hindermann, A. Kiennemann y M. A. Barteau, *Reactions of Acetaldehyde on CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-Supported Catalysts*. *Journal of Catalysis* 155, 219-237 (1995).
- [63] J. Llorca, Ramirez de la Piscina, J. Sales y N. Homs, *Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts*. *Chemical Communications* 641-642 (2001).
- [64] K. Nakagawa, N. Ikenaga, Y. H. Teng, T. Kobayashi y T. Suzuki, *Partial*

- oxidation of methane to synthesis gas over iridium-nickel bimetallic catalysts. Applied Catalysis A-General 180, 183-193 (1999).*
- [65] X. E. Verykios, *Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy 28, 1045-1063 (2003).*
- [66] A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclercq y X. Verykios, *Specific features concerning the mechanism of methane reforming by carbon dioxide over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Journal of Catalysis 172, 118-126 (1997).*
- [67] S. B. Wang y G. Q. Lu, *Role of CeO<sub>2</sub> in Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane. Applied Catalysis B-Environmental 19, 267-277 (1998).*
- [68] S. Natesakhawat, M. Oktar y U. S. Ozkan, *Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in steam reforming of propane. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 241, 133-146 (2005).*
- [69] J. X. Chen, R. J. Wang, J. Y. Zhang, F. He y S. Han, *Effects of preparation methods on properties of Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane reforming with carbon dioxide. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 235, 302-310 (2005).*
- [70] S. Damyanova y J. M. C. Bueno, *Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts. Applied Catalysis A-General 253, 135-150 (2003).*
- [71] T. Bunluesin, R. J. Gorte y G. W. Graham, *Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties. Applied Catalysis B: Environmental 15, 107-114 (1998).*
- [72] A. Trovarelli, *Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials. Catalysis Reviews-Science and Engineering 38, 439-520 (1996).*
- [73] A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, C. Belver, J. C. Conesa y J. Soria, *EPR study on oxygen handling properties of ceria, zirconia and Zr-Ce (1 : 1) mixed oxide samples. Catalysis Letters 65, 197-204 (2000).*
- [74] A. N. Fatsikostas y X. E. Verykios, *Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. Journal of Catalysis 225, 439-452 (2004).*
- [75] J. H. Sinfelt, *Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals. In Advances in Catalysis. (Ed. D. D. Eley) pp. 91-119, Academic Press, 1973.*
- [76] D. C. Grenoble, M. M. Estadt y D. F. Ollis, *The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction : 1. The kinetics over supported metal catalysts. Journal of Catalysis 67, 90-102 (1981).*
- [77] F. Pompeo, N. N. Nichio, M. M. V. M. Souza, D. V. Cesar, O. A. Ferretti y M. Schmal, *Study of Ni and Pt catalysts supported on [alpha]-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> applied in methane reforming with CO<sub>2</sub>. Applied Catalysis A: General 316, 175-183 (2007).*
- [78] J. C. Zhang, Y. H. Wang, R. Y. Ma y D. Y. Wu, *Characterization of alumina-*

## 1. Introducción

---

- supported Ni and Ni-Pd catalysts for partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons. Applied Catalysis A-General 243, 251-259 (2003).*
- [79] N. V. Parizotto, K. O. Rocha, S. Damyanova, F. B. Passos, D. Zanchet, C. M. P. Marques y J. M. C. Bueno, *Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation. Applied Catalysis A: General 330, 12-22 (2007).*
- [80] V. R. Choudhary, B. Prabhakar y A. M. Rajput, *Beneficial effects of noble metal addition to Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for oxidative methane-to-syngas conversion. Journal of Catalysis 157, 752-754 (1995).*
- [81] M. M. Telkar, J. M. Nadgeri, C. V. Rode y R. Chaudhari, *Role of a co-metal in bimetallic Ni-Pt catalyst for hydrogenation of m-dinitrobenzene to m-phenylenediamine. Applied Catalysis A-General 295, 23-30 (2005).*
- [82] M. Arai, T. Ebina y M. Shirai, *Synergistic effects of supported Pt-Ni bimetallic catalysts in atmospheric gas-phase hydrogenation of acetonitrile. Applied Surface Science 148, 155-163 (1999).*
- [83] J. Rynkowski, D. Rajska, I. Szyszka y J. R. Grzechowiak, *Effect of platinum on the hydrogenation activity of nickel catalysts. Catalysis Today 90, 159-166 (2004).*
- [84] R. V. Malyala, C. V. Rode, M. Arai, S. G. Hegde y R. V. Chaudhari, *Activity, selectivity and stability of Ni and bimetallic Ni-Pt supported on zeolite Y catalysts for hydrogenation of acetophenone and its substituted derivatives. Applied Catalysis A-General 193, 71-86 (2000).*
- [85] J. M. RYNKOWSKI, T. Paryjczak, M. Lenik, M. Farbotko y J. Goralski, *Temperature-programmed reduction of alumina-supported Ni-Pt systems. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 91, 3481-3484 (1995).*
- [86] C. Raab, J. A. Lercher, J. G. Goodwin y J. Z. Shyu, *Preparation and characterization of silica-supported Ni/Pt catalysts. Journal of Catalysis 122, 406-414 (1990).*
- [87] J. A. Rodriguez, *Physical and chemical properties of bimetallic surfaces. Surface Science Reports 24, 225-287 (1996).*
- [88] D. L. Trimm, *Catalysts for the control of coking during steam reforming. Catalysis Today 49, 3-10 (1999).*
- [89] M. C. J. Bradford y M. A. Vannice, *Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics. Applied Catalysis A: General 142, 97-122 (1996).*
- [90] Z. L. Zhang y X. E. Verykios, *Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Applied Catalysis A-General 138, 109-133 (1996).*
- [91] I. Alstrup y M. T. Tavares, *Kinetics of Carbon Formation from CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> on Silica-Supported Nickel and Ni-Cu Catalysts. Journal of Catalysis 139, 513-524 (1993).*
- [92] J. R. Rostrup-Nielsen y J. H. B. Hansen, *CO<sub>2</sub>-Reforming of Methane over*



- Transition Metals*. Journal of Catalysis 144, 38-49 (1993).
- [93] H. S. Bengaard, J. K. Nørskov, J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek y J. R. Rostrup-Nielsen, *Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts*. Journal of Catalysis 209, 365-384 (2002).
- [94] S. Natesakhawat, R. B. Watson, X. Q. Wang y U. S. Ozkan, *Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in propane steam reforming*. Journal of Catalysis 234, 496-508 (2005).
- [95] T. Borowiecki, A. Denis, W. Gac, R. Dziembaj, Z. Piwowarska y M. Drozdek, *Oxidation-reduction of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> steam reforming catalysts promoted with Mo*. Applied Catalysis A-General 274, 259-267 (2004).
- [96] Z. X. Cheng, Q. L. Wu, J. L. Li y Q. M. Zhu, *Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Catalysis Today 30, 147-155 (1996).
- [97] S. B. Wang y G. Q. Lu, *Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of nickel precursor*. Applied Catalysis A-General 169, 271-280 (1998).
- [98] P. Salagre, J. L. G. Fierro, F. Medina y J. E. Sueiras, *Characterization of nickel species on several gamma-alumina supported nickel samples*. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 106, 125-134 (1996).
- [99] R. Lamber y G. Schulzekloff, *Characterization of microstructures in nickel alumina catalysts by analytical electron-microscopy*. Surface Science 258, 107-118 (1991).
- [100] J. M. Rynkowski, T. Paryjczak y M. Lenik, *On the nature of oxidic nickel phases in NiO/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Applied Catalysis A-General 106, 73-82 (1993).
- [101] L. Kubelkova', J. Nova'kova', N. I. Jaeger y G. Schulz-Ekloff, *Characterization of nickel species at Ni/[gamma]-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/faujasite catalysts by carbon monoxide adsorption*. Applied Catalysis A: General 95, 87-101 (1993).
- [102] A. C. Faro, K. R. Souza, V. L. D. L. Camorim y M. B. Cardoso, *Zirconia-alumina mixing in alumina-supported zirconia prepared by impregnation with solutions of zirconium acetylacetonate*. Physical Chemistry Chemical Physics 5, 1932-1940 (2003).
- [103] J. Zielinski, *Morphology of nickel alumina catalysts*. Journal of Catalysis 76, 157-163 (1982).
- [104] P. K. de Bokx, W. B. A. Wassenberg y J. W. Geus, *Interaction of nickel ions with a [gamma]-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support during deposition from aqueous solution*. Journal of Catalysis 104, 86-98 (1987).
- [105] Y. J. Huang, J. A. Schwarz, J. R. Diehl y J. P. Baltrus, *Effect of catalyst preparation on catalytic activity: VII. The Chemical Structures on Nickel/Alumina Catalysts: Their Impact on the Formation of Metal--Support Interactions*. Applied Catalysis 37, 229-245 (1988).

## 1. Introducción

---





## 2. Objetivos

Como se ha destacado en el capítulo de introducción, la producción de  $H_2$  a partir de reformado de etanol con vapor, requiere el desarrollo de sistemas catalíticos que superen las limitaciones actuales en lo referente a: (i) nivel de selectividad hacia  $H_2$ , minimizando la formación de productos no deseados; (ii), estabilidad térmica en las condiciones de reacción (673-1073 K); y (iii), resistencia al envenenamiento por formación de coque. A la hora de desarrollar nuevos sistemas catalíticos para la reacción de reformado de etanol será de gran importancia conocer el papel exacto de la fase activa y del soporte en la reacción, para poder ajustar la funcionalidad de los catalizadores a los requerimientos que presenta el reformado de etanol para la producción selectiva de hidrógeno.

En este contexto, el **objetivo principal** de la presente Tesis Doctoral es el desarrollo de catalizadores que permitan obtener hidrógeno a partir de etanol de forma eficiente y selectiva. Para la consecución de este objetivo, y tras un estudio bibliográfico sobre los catalizadores utilizados en reacciones de reformado y, en particular, en el reformado de etanol, se han seleccionado catalizadores basados en Ni como fase activa y  $\gamma$ -alúmina como soporte. La selección del níquel como fase activa se ha realizado teniendo en cuenta su elevada actividad para la ruptura de enlaces C-C mientras que el soporte  $\gamma$ -alúmina se ha seleccionado por su elevada área superficial y buena resistencia química y térmica bajo las condiciones de reacción. Sobre esta formulación base de catalizadores, se llevará a cabo una investigación sistemática para conocer la naturaleza, estructura y funcionalidad tanto del soporte como de la fase metálica en la reacción de reformado de etanol con vapor.

El alcance de este objetivo principal se conseguirá a partir del cumplimiento de los objetivos específicos planteados para cada capítulo y que se describen a continuación:

## 2. Objetivos

---

**1. Modificación de las propiedades del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mediante la adición de Ce, La, Mg o Zr.** La selección de estos elementos se ha realizado por su capacidad para modificar ciertas propiedades no deseadas del soporte de alúmina (como su acidez o su resistencia térmica), y/o por las mejoras que puedan aportar a la actividad (incluso participando en la reacción). En este apartado se plantean como objetivos parciales:

1.1. Estudio de las características físico-químicas de los soportes preparados, a partir del cual se determinará el grado de incorporación de los elementos añadidos a la superficie de alúmina y el efecto en su morfología y estructura físico-química. Asimismo, se evaluará si la presencia de los elementos modificadores en el soporte tiene un efecto en la estructura de las fases activas de Ni.

1.2. Ensayos de actividad catalítica de los catalizadores preparados en la reacción de reformado de etanol con vapor, con objeto de determinar el efecto de los elementos modificadores en el soporte sobre la actividad y estabilidad de las fases activas de Ni.

**2. Estudio del efecto de la carga de elemento modificador La en el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .** Una vez constatado que el elemento lantano proporcionó los mejores resultados en la modificación del soporte alúmina para los catalizadores de Ni, se planteó como objetivo estudiar el efecto de la carga de lantano en la estructura y actividad de los catalizadores de Ni. En este apartado se plantearon como objetivos parciales:

2.1. Caracterización físico-química de los sistemas preparados a fin de determinar el mecanismo de incorporación de lantano en los soportes y su influencia en la estructura de las fases activas de Ni. Se estudiaron con detenimiento las posibles interacciones Ni-La.

2.2. Ensayos de actividad catalítica de los catalizadores preparados

en la reacción de reformado de etanol con vapor, con objeto de conocer el efecto de la carga de La en la actividad y estabilidad de las fases activas de Ni. También se trató de comprender el efecto cooperativo Ni-La que, según se recoge en la literatura científica, mejora la estabilidad de estos catalizadores.

**3. Modificación de las propiedades de los catalizadores de Ni mediante la introducción de un metal noble (Pt) como segunda fase activa.** El estudio se focalizó en los catalizadores de Ni depositados sobre aquellos soportes que presentaron resultados más prometedores en las etapas anteriores (alúminas modificadas con La o Ce). La selección de Pt como modificador de la fase activa de Ni se ha realizado teniendo en cuenta la capacidad que posee para promover la reducibilidad del Ni y por su posible participación en la gasificación de los precursores de coque adsorbidos en la superficie del Ni. En este apartado se plantearon como objetivos parciales:

3.1. Análisis de la morfología y estructura de los catalizadores bimetalicos Pt-Ni. Se compararon sus características con las de catalizadores monometálicos de Ni y Pt, de manera que sea posible hallar el efecto de la presencia de Pt en la estructura y propiedades físico-químicas de los catalizadores de Ni.

3.2. Ensayos de actividad catalítica en la reacción de reformado de etanol con vapor de los catalizadores bimetalicos Pt-Ni. A partir de los resultados obtenidos y de su comparación con la actividad catalítica de los sistemas monometálicos de Ni y Pt, se trató de determinar el efecto del Pt sobre la reactividad del Ni.

**4. Estudio de las reacciones implicadas en el mecanismo de la reacción de reformado de etanol con vapor según la naturaleza de la fase activa del catalizador (Ni, Pt y Pt-Ni).** Se plantea conocer las vías de reacción operativas en el reformado de etanol, su importancia relativa y los posibles

## 2. Objetivos

---

mecanismos de formación de depósitos carbonosos de acuerdo a la naturaleza de la fase activa presente en el catalizador de reformado: Ni, Pt o Pt-Ni. En este apartado se plantearon como objetivos parciales:

4.1. Conocer la capacidad de los metales usados como fases activas para activar la molécula de etanol y su actividad en la ruptura de los distintos enlaces a partir de los ensayos de desorción de etanol a temperatura programada y analizando las diferentes especies adsorbidas en la superficie del catalizador y la evolución temporal de los productos gaseosos formados.

4.2. Determinar la importancia de las diferentes vías de reacción en el reformado de etanol según la naturaleza de la fase activa del catalizador. Para ello se estudiaron las reacciones de descomposición de etanol y de reformado de etanol en estado estacionario a 673 K, analizando las especies adsorbidas en superficie y la evolución de los productos gaseosos.







## 3. Materiales y Técnicas Experimentales

<b>3.1. Materiales y metodología de preparación de catalizadores .....</b>	<b>- 60 -</b>
<b>3.2. Técnicas de caracterización .....</b>	<b>- 62 -</b>
3.2.1. Análisis elemental por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado (ICP-AES) .....	- 62 -
3.2.2. Isotherma de adsorción de N <sub>2</sub> .....	- 64 -
3.2.3. Difracción de Rayos X (DRX) .....	- 67 -
3.2.4. Reducción a Temperatura Programada (RTP) .....	- 70 -
3.2.5. Medidas de acidez superficial .....	- 73 -
3.2.5.1. Desorción de NH <sub>3</sub> a temperatura programada .....	- 74 -
3.2.5.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de adsorción de piridina.....	- 74 -
3.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	- 76 -
3.2.7. Medidas de dispersión metálica por quimisorción de hidrógeno.....	- 81 -
3.2.7.1. Método por pulsos .....	- 81 -
3.2.7.2. Método volumétrico.....	- 84 -
3.2.8. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	- 86 -
3.2.9. Análisis termogravimétrico (TG) .....	- 87 -
<b>3.3. Medidas de la actividad catalítica .....</b>	<b>- 88 -</b>
3.3.1. Equipo de reacción .....	- 88 -
3.3.2. Metodología de medida de actividad catalítica.....	- 90 -
3.3.3. Análisis combinado de productos gaseosos y especies adsorbidas en superficie mediante espectrometría de masas y espectroscopía DRIFT.....	- 92 -
<b>3.4. Bibliografía .....</b>	<b>- 95 -</b>

## 3. Materiales y Técnicas Experimentales

En este apartado se describe la metodología de preparación de los catalizadores estudiados en la presente Tesis Doctoral, así como los fundamentos teóricos y los procedimientos experimentales de las técnicas usadas para su caracterización. Se han empleado técnicas de análisis de la superficie, dada la importancia de ésta en los fenómenos de catálisis heterogénea, así como de la estructura y composición química de las muestras. Igualmente, se detalla el equipo de reacción y la metodología utilizada para las medidas de actividad catalítica y el análisis de los productos de reacción del reformado de etanol con vapor.

### 3.1. Materiales y metodología de preparación de catalizadores

A continuación se describe la metodología de preparación de los distintos catalizadores estudiados en la presente Tesis Doctoral.

#### **Preparación de soportes:**

- Acondicionamiento del tamaño de grano de la alúmina: Se molieron los pellets de la alúmina comercial ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Alfa-Aesar  $S_{BET} = 212 \text{ m}^2$ ) y se tamizaron hasta obtener un tamaño de grano de entre 0.4 y 0.6 mm.
- Adición de los elementos modificadores (Ce, La, Mg o Zr): la metodología seleccionada es la impregnación húmeda. Para ello, la alúmina tamizada se puso en contacto con disoluciones acuosas de la sal precursora de cerio (Alfa-Aesar Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99.5 %), lantano (Johnson-Matthey La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99.9%), magnesio (Alfa-Aesar Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 99.98%), o circonio (Fluka ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 27% en Zr). Las disoluciones se prepararon usando un volumen de agua de 10 ml por gramo de alúmina impregnado, al que se añadió la cantidad de sal precursora necesaria para alcanzar la composición final de soporte

deseada. La mezcla de sólido y disolución se mantuvo durante 5 horas a temperatura ambiente con agitación suave.

- Eliminación del disolvente: Se realizó una primera eliminación por roto-evaporación a 333 K y a continuación un secado en estufa durante 3 horas a 393 K.

- Calcinación del soporte: Se llevó a cabo en aire, con un calentamiento de 10 K/min hasta alcanzar los 923 K, temperatura a la que se mantiene durante 6 horas. En el caso del soporte con contenido en Zr, la temperatura necesaria para descomponer el precursor era menor, por lo que esta muestra se calcinó a 823 K.

#### **Preparación de catalizadores de Ni:**

La incorporación de la fase metálica de Ni a los soportes se realizó siguiendo una metodología similar a la descrita para la adición de los elementos Ce, La, Mg o Zr al soporte de alúmina.

- Impregnación húmeda de los soportes preparados con una disolución acuosa de sal precursora de Ni (Aldrich  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99.9 %). La disolución se preparó utilizando un volumen de 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  por gramo de soporte impregnado, al que se añadió la cantidad necesaria de la sal precursora de Ni para alcanzar la carga metálica deseada en el catalizador. La mezcla de sólido y disolución se mantuvo durante 5 horas a temperatura ambiente con agitación suave.

- Eliminación del disolvente: Se realizó una primera eliminación por roto-evaporación a 333 K y a continuación un secado en estufa durante 2 horas a 393 K.

- Calcinación del catalizador: Se llevó a cabo en aire con un calentamiento de 10 K/min hasta alcanzar los 773 K, temperatura a la que se mantuvo durante 4 horas.

#### **Preparación de catalizadores de Pt:**

La adición de la fase metálica de Pt se realizó empleando la siguiente metodología:

- Acondicionamiento del soporte, o, para el caso de la preparación de catalizadores bimetalicos, acondicionamiento del catalizador de Ni sobre el que se va a depositar el Pt. Previamente al contacto con la disolución de Pt, se sumergió el sólido en una disolución

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

---

de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ajustada a pH 9.5. Esta etapa tiene como finalidad preparar la superficie de manera que su carga electrostática favorezca el depósito de la sal precursora de Pt sobre la misma.

- Impregnación húmeda de los soportes (o de los catalizadores de Ni) con una disolución acuosa de sal precursora de Pt. Para ello, al sólido, que se encuentra ya impregnado por la disolución básica, se le añade poco a poco una disolución de sal precursora de Pt (Alfa-Aesar  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  50.27 % en Pt), cuya concentración se ajustó para obtener el % de Pt final deseado. El volumen total de la impregnación (disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  + disolución de Pt) fue aproximadamente de 10 ml por gramo de sólido impregnado. La mezcla de sólido y disolución se mantuvo durante 2 horas a temperatura ambiente con agitación suave.

- Eliminación del disolvente: Se realizó una primera eliminación por roto-evaporación a 333 K y a continuación un secado en estufa durante 12 horas a 383 K.

- Descomposición térmica del precursor de Pt: Se realizó un tratamiento a vacío, calentando hasta 573 K y manteniendo la temperatura durante 3 horas.

## 3.2. Técnicas de caracterización

### 3.2.1. **Análisis elemental por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado (ICP-AES)**

#### **Fundamento teórico:**

La espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones que van desde niveles porcentuales hasta ppm ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ).

El fundamento teórico de la técnica se basa en el análisis del espectro de emisión atómica. Un átomo en su estado fundamental ( $M^0$ ) se irradia con una onda electromagnética, absorbe energía y pasa a un estado excitado ( $M^*$ ). Cuando el átomo regresa de forma espontánea al nivel fundamental emite

radiaciones con una energía determinada ( $E = h\nu$ ), que son la diferencia entre la energías de los diferentes estados excitado y la energía del estado fundamental. La radiación absorbida por un átomo necesaria para alcanzar el estado excitado y la radiación emitida cuando regresa al estado fundamental son características de ese elemento, por lo que pueden utilizarse con fines analíticos para caracterizarlo de forma inequívoca.

El aporte energético para la excitación atómica en este tipo de análisis se consigue mediante la formación de un plasma por acoplamiento de energía electromagnética de radiofrecuencia, mediante bobinas de inducción. Este plasma de acoplamiento inductivo (ICP) consiste en un gas parcialmente ionizado, microscópicamente neutro y que emite radiación. La principal ventaja de su uso como fuente de ionización frente a la llama o cámara de grafito es la elevada temperatura que alcanza (1000 K) [1]. Esto, además de mejorar la eficiencia en la excitación e ionización, reduce o elimina muchas de las interferencias químicas encontradas en llamas y hornos. El argón es el gas que se emplea para formar el plasma, ya que por ser un gas monoatómico su espectro de emisión es muy simple. Además, al ser un gas noble, no forma compuestos con otros elementos y posee un potencial de ionización lo suficientemente elevado (15.76 eV) como para impedir su ionización en condiciones normales de trabajo.

#### **Equipo y metodología:**

El análisis de las muestras por ICP-AES requiere que éstas se encuentren en forma de disolución líquida. Para ello se toma una pequeña cantidad (<0.5 mg) de base seca de la muestra y se disgrega en una mezcla de ácidos ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HF}$ ) en un horno microondas (MLS 1200 MEGA de Milestone, 750 W de potencia máxima). Una vez disgregada la muestra, se procede a su análisis en un equipo Perkin-Elmer Optima 3300 DV. El equipo dispone de un nebulizador neumático de flujo cruzado (Babington), un monocromador de red plana con dispersión cruzada y dos detectores de estado sólido, un detector UV con intervalos ente 165-400 nm y otro para el espectro del visible entre 400-780 nm. El gas plasmógeno empleado fue el argón con un caudal total de 12 l/min.

La selección de la línea analítica empleada para cada elemento se basó en un compromiso entre los siguientes criterios: mayor intensidad, menos desviación estándar, menor interferencia y mejor fondo. Las líneas finalmente

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

---

seleccionadas se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 3. 1.** Líneas de emisión empleadas en ICP-AES

Elemento	Pt	Ni	Al	Ce	La	Mg	Zr
Línea de emisión (nm)	265.455	231.604	396.153	413.764	407.735	285.213	343.823

#### 3.2.2. Isotherma de adsorción de N<sub>2</sub>

##### Fundamento teórico:

La técnica más empleada para evaluar las características texturales de un sólido es la adsorción de gases. El procedimiento más extendido para analizar la estructura porosa se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K). Consiste en una representación del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio, normalmente expresada como presión relativa ( $P/P_0$ ), donde  $P_0$  es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77 K. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases. Antes de la determinación de la isoterma de adsorción, la muestra debe ser desgasificada, con el fin de eliminar todas las especies fisisorbidas de la superficie de la misma.

La morfología de la isoterma obtenida proporciona información acerca de la porosidad del sólido, la cual puede ser, según el diámetro de los poros, micro- (0-2 nm), meso- (2-50 nm) o macroporosidad (> 50 nm) [2].

La superficie específica se determina mediante el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) [3]. Este método consiste en calcular el volumen de monocapa ( $V_m$ ) del adsorbato y, a partir de este valor, la superficie específica BET ( $S_{BET}$  en g/m<sup>2</sup>) según la ecuación:

$$S_{BET} = \left( \frac{V_m}{M \cdot g} \right) \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{ecuación 3.1})$$



siendo

$V_m$  = volumen de monocapa

$M$  = volumen molar

$g$  = peso de la muestra de adsorbente empleado

$N_A$  = número de Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$  átomos/mol)

$\sigma$  = área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa

Para el caso del  $N_2$  líquido, el valor de  $\sigma$  es de  $0.162 \text{ nm}^2$  según la IUPAC [2]. El valor de  $V_m$  se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{ecuación 3.2})$$

donde

$P$  = presión parcial del gas que se adsorbe

$P_0$  = presión de vapor del gas a 77 K

$V_m$  = volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa

$C$  = constante que depende del calor de condensación y adsorción del adsorbato

$V_{\text{ads}}$  = volumen de gas adsorbido a la presión  $P$

La representación de los datos experimentales de  $P/V_{\text{ads}}(P_0 - P)$  frente a  $P/P_0$  será una línea recta según la ecuación 3.2 para la zona de formación de la monocapa. La aplicación de este método está limitada a esta zona lineal, que en la práctica se mantiene entre  $0.05 < P/P_0 < 0.30$ . Por debajo de este límite tiene lugar el llenado de microporos y además se favorece la adsorción de los centros más reactivos, mientras que por encima se da la condensación capilar. A partir de la pendiente y de la ordenada en el origen de dicha recta se pueden calcular  $C$  y  $V_m$ , respectivamente. La constante  $C$  aporta información acerca de la interacción adsorbente-adsorbato, siendo su valor elevado para interacciones fuertes. El valor  $V_m$  obtenido, permite el cálculo del área superficial BET por medio de la ecuación 3.1.

El modelo BET es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa. La aplicación de este método está limitada a un rango de presiones reducidas donde la ecuación se ajusta bien a los datos

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

---

experimentales  $\gamma$ , por tanto, suministra información útil.

Los datos experimentales de volumen adsorbido frente a la presión relativa permiten determinar la distribución de tamaño de poros del adsorbente. El método se basa en la consideración de que los vapores condensan en los espacios reducidos por un efecto capilar siguiendo la ecuación de Kelvin:

$$\log \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V}{rRT} \cos \theta \quad (\text{ecuación 3.3.})$$

siendo  $P$  la presión de vapor en equilibrio de un líquido contenido en un poro de radio  $r$  y  $P_0$  la presión de equilibrio del mismo líquido, pero dispuesto en una superficie plana. Los términos  $\gamma$  y  $V$  corresponden a la tensión superficial y el volumen molar, respectivamente, y  $\theta$  es el ángulo de contacto entre el líquido y las paredes del poro.

Para el caso del nitrógeno, la ecuación de Kelvin se transforma en:

$$r_k = \frac{-4.14}{\log \left[ \frac{P}{P_0} \right]} \quad (\text{ecuación 3.4})$$

El radio real del poro  $r$ , está relacionado con el radio de Kelvin  $r_k$ , por la relación:

$$r = r_k + t \quad (\text{ecuación. 3.5})$$

siendo  $t$  el espesor de la capa absorbida previamente al momento en que se produce la condensación.

A partir del conjunto de datos experimentales [ $V_{ads} = f(P/P_0)$ ] se puede determinar el volumen desorbido o adsorbido, para cada intervalo de  $P/P_0$ , y a partir de ahí, y por aplicación de la ecuación de Kelvin, los radios de poro  $r_k$  correspondientes. Si a ese volumen se le suma posteriormente el volumen de la fracción ya adsorbida se obtendrá el volumen total de poros con radio  $r$ .

**Equipo y metodología:**

La técnica de adsorción de nitrógeno se ha empleado para determinar las características texturales tanto de los soportes como de los catalizadores calcinados. Las isotermas de adsorción se realizaron en un equipo automático Tri-Star de Micromeritics. Previamente al análisis, las muestras se desgasificaron a 413 K durante 12 h en un sistema de vacío, a fin de eliminar los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en los poros y la superficie externa.

**3.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)****Fundamento teórico:**

El fenómeno de difracción consiste en la interferencia de las ondas reflejadas por los distintos elementos de una estructura ordenada cuando un haz luminoso incide con un ángulo  $\theta$  sobre dicha estructura. La ley de Bragg [4] establece que, para que las ondas reflejadas estén en concordancia de fase y por tanto originen una interferencia constructiva, es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Esta observación se traduce matemáticamente en la siguiente expresión:

$$n \cdot \lambda = 2L \cdot \sin \theta \quad (\text{ecuación 3.6})$$

donde

$n$  = número entero (denominado orden de reflexión),

$\lambda$  = longitud de onda incidente

$L$  = distancia interplanar

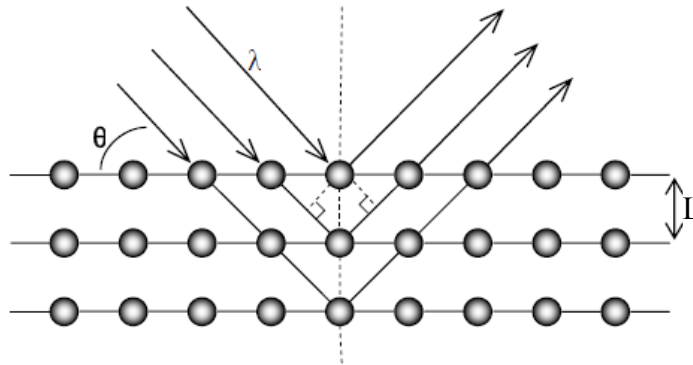
$\theta$  = ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se basa en que una gran parte de los sólidos están compuestos por sustancias cristalinas, con sus átomos formando redes tridimensionales con distancias interatómicas del orden de la longitud de onda de la radiación X. Por tanto, estos cristales actúan como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos. Cada sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos, como la distancia ente planos atómicos, que dan lugar a un difractograma único, que permite su identificación

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

---

de forma inequívoca y definitiva.



**Figura 3. 1.** Difracción de rayos X producida por los diferentes planos de un cristal

Por lo tanto, de la ecuación de Bragg, para una  $\lambda$  conocida, variando  $\theta$ , se pueden encontrar las distancias  $L$  características de la muestra (Figura 3. 1).

La orientación de los planos en una red se representa habitualmente por los índices de Miller, definidos por los recíprocos de las intersecciones de los planos con los ejes cristalográficos. Los índices de Miller se denominan  $h$ ,  $k$  y  $l$ , y definen un conjunto de planos paralelos denominados planos  $hkl$ . La distancia entre los planos paralelos  $hkl$  se denominan  $d_{hkl}$ , y es función de los índices del plano y de las constantes de red (longitudes de ejes y ángulos entre ellos para la celda unidad). Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como "huella de identidad" del sólido ordenado. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad (la celda repetida en el cristal) mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad [5]. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. En una mezcla de componentes cada sustancia producirá su difractograma independientemente de las otras y, por lo tanto, puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

Para el análisis de catalizadores heterogéneos, dado que no suelen consistir en monocristales sino en un conjunto de fases microcristalinas, se utiliza el método convencional de polvo (Debye-Scherrer) [6]. El material a examinar se reduce a polvo fino y se coloca en un portamuestras de metacrilato, sobre el que se hace incidir un haz de rayos X monocromático. Cada partícula de

polvo es un diminuto cristal, o colección de pequeños cristales orientados con respecto al haz incidente. Si se considera una reflexión particular  $hkl$ , algunos cristales estarán orientados de manera que formen un correcto ángulo de Bragg ( $\theta$ ) para la reflexión, por lo que se producirá la difracción y aparecerá un pico.

El tamaño medio de partícula de las fases cristalinas presentes en los catalizadores se puede calcular mediante la ecuación de Scherrer. Esta ecuación muestra que la anchura a mitad de altura de una línea de difracción (B) se relaciona con el tamaño efectivo del cristal (d) por la relación:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{ecuación 3.7})$$

donde

K = constante dependiente de las condiciones experimentales (0.89-1.39)

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación empleada

B = anchura del pico a la mitad de la altura

$\theta$  = posición angular del máximo de la línea de difracción

d = tamaño promedio del cristal.

Esta ecuación muestra que la anchura a mitad de altura de una línea de difracción (B) se relaciona con el tamaño efectivo del cristal (d). El desarrollo de esta expresión supone que el único factor que afecta al ensanchamiento de una línea de difracción es el tamaño del cristal que la origina. Así, según la ecuación de Scherrer, los picos de difracción muy estrechos se corresponden a partículas grandes y cristalinas, mientras que los picos ensanchados se corresponden a partículas pequeñas o poco cristalinas. Esto se debe a que las partículas pequeñas presentan un número de planos paralelos disponibles insuficiente para conseguir una línea de difracción aguda, por lo que los picos se ensanchan. Existen otros factores que contribuyen al ensanchamiento de líneas [7], como factores instrumentales (desalineaciones del difractómetro, fuente de rayos X no monocromática, etc) y factores causados por la no idealidad de los cristales (tensiones y deformaciones cristalinas). El límite superior a partir del cual la medida del tamaño de partícula ya no es precisa es de aproximadamente 500 nm. En partículas de tamaño muy pequeño, es la relación señal-ruido la que determina el límite de detección, que suele estar en torno a 4 nm.

#### **Equipo y metodología:**

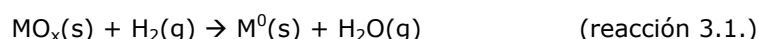
Se empleó un difractómetro Seifert modelo 300P para la caracterización según la metodología convencional de polvo (Debye-Scherrer). El dispositivo dispone de una rendija automática, un filtro de níquel y una fuente de rayos X de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15418$  nm, valor promedio entre Cu-K $\alpha_1$  y Cu-K $\alpha_2$ ). Las muestras se molieron y depositaron sobre una placa de vidrio amorfo que no presenta interferencias. Las condiciones de trabajo de la fuente fueron 40 kV y 40 mA. Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulos de Bragg ( $2\theta$ ) entre  $5^\circ$  y  $80^\circ$ , paso de  $0.04^\circ/s$  y tiempo de acumulación de 2 segundos. El equipo tiene acoplado un sistema informático de tratamiento de difractogramas (RayfleX versión 2.293). La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

#### **3.2.4. Reducción a Temperatura Programada (RTP)**

##### **Fundamento teórico:**

La reducción térmica programada (RTP) es una técnica de caracterización ampliamente utilizada para determinar el número de especies reducibles presentes en un catalizador y revelar la temperatura a la cual ocurre su reducción [8]. Se obtiene un perfil de la reducibilidad del catalizador asociado a la presencia de distintos óxidos metálicos en la muestra. Dicho perfil proporciona una información muy útil a la hora de estudiar la preparación de los catalizadores, especialmente cuando la fase activa es un metal que tras la calcinación se encuentra oxidado y, por tanto, se requiere una fase de activación previa a su uso en reacción.

El gas reductor comúnmente más usado es el H $_2$  diluido en un gas inerte (Ar, He), aunque pueden utilizarse otros gases reductores como CO y CH $_4$ . La reacción entre óxidos metálicos, MO $_x$  e H $_2$  para formar metales M $^0$  y vapor de agua, puede ser representada por la ecuación:



El procedimiento experimental del análisis de RTP consiste en pesar la

muestra, secarla en un gas inerte para eliminar agua adsorbida, y ponerla en contacto con el flujo de gas de análisis a temperatura ambiente. Mientras el flujo de gas se mantiene constante, la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo y se registra el consumo de hidrógeno. La posición (temperatura) de los distintos picos de reducción en el perfil obtenido ayuda a identificar la especie reducida, así como su mayor o menor interacción con otras especies presentes, ya sean del soporte o metálicas. Por otro lado, el área bajo la curva proporciona una cuantificación del consumo total de hidrógeno durante la reducción.

A pesar de que el fundamento teórico de esta técnica es relativamente sencillo, hay que tener en cuenta para el correcto desarrollo de los experimentos que los parámetros de reducción son sensibles a distintas variables de operación, entre las que se encuentran la velocidad de calentamiento, el flujo total de gas, la relación gas reductor-inerte, la cantidad de muestra, el tamaño de partícula y la geometría del reactor [9].

Monti y Baiker [10] estudiaron la influencia de las variables de operación empleadas en los perfiles de reducción. Definieron un parámetro característico, K, para ayudar a la selección de las condiciones óptimas:

$$K = \frac{S_H}{F \cdot \phi_{H_2}} \quad (\text{ecuación 3.8})$$

donde:

$S_H$ : cantidad de  $H_2$  necesaria para reducir todas las especies reducibles.

F: flujo total de la corriente reductora.

$H_2$ : fracción molar de  $H_2$  en el gas portador

El criterio de Monti y Baiker establece que el parámetro K debe de estar comprendido entre 55 y 140 segundos para velocidades de calentamiento de entre 6 y 18 K/min. Estos valores extremos, obtenidos de restricciones impuestas en los balances de materia, garantizan que la conversión de hidrógeno en el máximo esté comprendida entre el 10 y el 66%.

Malet y Caballero [11] estudiaron también el efecto de las condiciones experimentales en los perfiles de reducción que implican etapas múltiples. Encontraron que la incorrecta selección de las condiciones experimentales daba lugar a perfiles distorsionados y con poca resolución entre las etapas de

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

---

reducción. A partir del balance de materia en la muestra, definieron un parámetro P:

$$P = \frac{\beta \cdot S_H}{F \cdot \phi_{H_2}} = \beta \cdot K \quad (\text{ecuación 3.9})$$

donde

$\beta$  = velocidad de calentamiento

$S_H$  = cantidad de  $H_2$  necesaria para reducir todas las especies reducibles

F = flujo total de la corriente reductora

$\phi_{H_2}$  = Fracción molar de  $H_2$  en el gas portador

K = parámetro de Monti y Baiker.

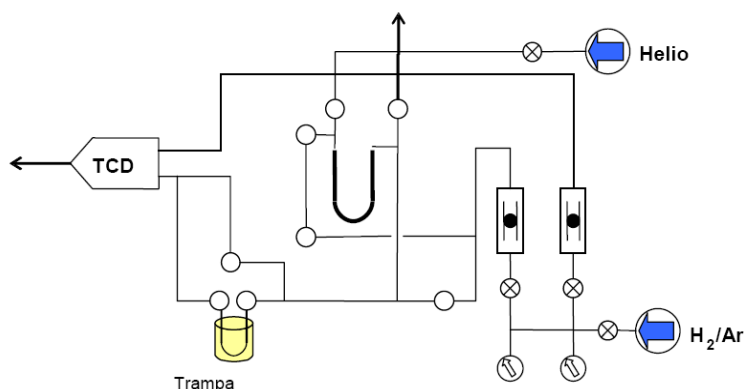
La recomendación de Malet y Caballero establece que el parámetro P debe ajustarse al valor más bajo posible dentro de la sensibilidad experimental, y en cualquier caso, siempre inferior a 20 K.

La selección de las condiciones experimentales a través de estos dos parámetros garantiza que la posición de los picos y la resolución de las diferentes etapas de reducción no están afectadas por las condiciones experimentales.

#### **Equipo y metodología:**

En los análisis de reducción a temperatura programada se utilizó un equipo Micromeritics, modelo TPD/TPR 2900. En la Figura 3. 2 se muestra el diseño y diagrama de flujo del mismo. Las variables de operación se seleccionaron de tal forma que los parámetros K y P cumplieran los criterios de optimización anteriormente descritos.





**Figura 3. 2.** Esquema del equipo Micromeritics TPD/TPR 2900

La muestra (entre 30 y 50 mg) se colocó en un reactor de cuarzo en forma de "U" que es capaz de soportar temperaturas de hasta 1373 K. Previamente al análisis, la muestra se secó a 573 K en He durante 30 min. Posteriormente se enfrió hasta 298 K y se expuso al gas de reducción (40 ml/min al 10% vol. de H<sub>2</sub> en Ar) hasta 1223 K con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. El consumo de hidrógeno se registró con un detector de conductividad térmica (TCD). Todos los perfiles obtenidos fueron normalizados por gramo de catalizador. A la salida del reactor de cuarzo se colocó una trampa fría para retener el agua y otros gases condensables formados durante el análisis. El refrigerante empleado en la trampa fría fue 2-propanol que se enfrió hasta su temperatura de fusión ( $\sim$  200 K) mediante mezclado con nitrógeno líquido (77 K).

### 3.2.5. Medidas de acidez superficial

La medida de la densidad de centros ácidos en la superficie de un sólido se realiza mediante la adsorción de moléculas básicas. La desorción de estas moléculas sonda a distintas temperaturas se emplea como medida de la fortaleza relativa de los centros ácidos. A la hora de seleccionar la molécula básica y la técnica de análisis que se va a emplear, han de tenerse en cuenta diversas consideraciones, como que el empleo de bases débiles permite determinar únicamente los centros ácidos de mayor fortaleza, o que solamente algunas metodologías permiten distinguir entre ácidos de Lewis y Brønsted. A

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

---

continuación se describen las dos técnicas empleadas en la presente Tesis Doctoral para el análisis de la acidez superficial.

#### 3.2.5.1. Desorción de $\text{NH}_3$ a temperatura programada

##### **Fundamento teórico:**

El interés del amoníaco como molécula sonda [12, 13] es que, al tratarse de una base fuerte, puede adsorberse sobre la mayoría de los centros ácidos, dando una medida de la acidez total de la muestra. Los perfiles de desorción obtenidos mediante esta técnica permiten la cuantificación de dicha acidez total mediante integración del área bajo la curva. La temperatura de desorción de  $\text{NH}_3$  aporta información acerca de la fortaleza del centro ácido sobre el que está adsorbido. Sin embargo con esta técnica no es posible distinguir entre centros ácidos Lewis y Brønsted.

##### **Equipo y metodología:**

Para las medidas de desorción de  $\text{NH}_3$  a temperatura programada, se empleó el equipo descrito para las medidas de RTP (Figura 3. 2). En el reactor de cuarzo en forma de U se cargaron 50 mg de soporte que fue pretratado a 923 K en He durante 1 h, con el fin de limpiar la superficie de posibles especies adsorbidas. A continuación, se llevó a cabo la adsorción a 353 K de la molécula sonda, dejando fluir una corriente de 50 ml/min de 5%  $\text{NH}_3/\text{He}$  durante 30 min sobre la muestra. Tras la adsorción se procedió a limpiar el  $\text{NH}_3$  fisisorbido mediante arrastre con un flujo de 50 ml/min de He a 383 K durante 15 min. Finalmente, se aplicó una rampa de calentamiento a 10 K/min y se registró la curva de desorción de  $\text{NH}_3$  obtenida mediante el detector de conductividad térmica que posee el equipo. Todos los perfiles de desorción obtenidos fueron normalizados por gramo soporte.

#### 3.2.5.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de adsorción de piridina

El estudio de la acidez superficial mediante adsorción de piridina presenta la ventaja, frente a la técnica de desorción de  $\text{NH}_3$  a temperatura programada, de que permite la diferenciación entre centros ácidos tipo Lewis y

tipo Brønsted. Como desventaja, su menor fortaleza impide detectar mediante esta molécula los centros ácidos más débiles.

**Fundamento teórico:**

La espectroscopia infrarroja estudia la interacción de la materia con la región del espectro electromagnético que incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 2.5 y 25  $\mu\text{m}$  (lo que equivale en número de ondas a 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ). En esta región del espectro se producen las transiciones energéticas debidas a las vibraciones de los enlaces que constituyen una molécula. La representación de la intensidad de la radiación IR versus el número de ondas se denomina espectro IR, y permite la identificación de grupos funcionales mediante la comparación de dicho espectro con los existentes en la bibliografía científica.

La adsorción IR obedece la ley de Lambert-Beer, cuya expresión matemática es:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon b_0 C \quad (\text{ecuación 3.10})$$

donde

- A: Absorbancia
- $I_0$ : Intensidad de radiación inicial
- I: Intensidad de radiación salida
- $\varepsilon$ : coeficiente de extinción
- $b_0$ : camino óptico
- C: concentración de las moléculas que adsorben

**Equipo y metodología:**

La obtención de los espectros de infrarrojo se llevó a cabo en un espectrómetro NICOLET 5700 de transformada de Fourier, equipado con fuente Global y un detector tipo MTC (Mercurio-Telurio-Cadmio) de recuperación rápida en respuesta, refrigerado en  $\text{N}_2$  líquido. Para la adquisición, procesamiento y almacenaje de los datos espectroscópicos, se empleó el programa OMNIC (versión 7.0). En todos los casos las medidas se realizaron con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , con 128 acumulaciones por espectro. Los catalizadores se molieron

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

en un mortero de ágata hasta homogeneidad, efectuando una pastilla de 12 mg/cm<sup>2</sup>. Las pastillas se mostraron en un portamuestras que se colocó en una celda de transmisión de cuarzo que permite hacer tratamientos hasta 1173 K, tanto a vacío como en atmósfera controlada, ya que puede conectarse a un equipo de vacío. La activación a vacío se ha llevado a cabo en una línea de vidrio equipada con una trampa fría, una bomba rotatoria y una bomba turbomolecular conectadas en serie.

La metodología consiste en la adsorción de piridina sobre el sólido y posterior registro de los espectros FTIR tras desgasificar a distintas temperaturas la muestra. En los espectros obtenidos de piridina adsorbida sobre centros ácidos se observarán las bandas de absorción de IR correspondientes a la especie ión piridinio (centros ácidos Brønsted) y a la piridina coordinada (centros ácidos tipo Lewis). En la Tabla 3. 2 se resumen las frecuencias de las principales bandas de absorción de piridina [14].

**Tabla 3. 2.** Frecuencias de vibración en cm<sup>-1</sup> de las especies de piridina adsorbida

Modo de vibración del anillo	HPy <sup>a</sup>	LPy <sup>b</sup>	BPy <sup>c</sup>
v19b	1440-1445	1445-1460	1530-1550
v19a	1480-1490	1478-1490	1478-1490
v8b	1577	1575-1585	1600-1613
v8a	1580-1600	1602-1632	1631-1643

(a) Piridina enlazada a puentes de hidrógeno

(b) Piridina enlazada a centros ácidos tipo Lewis

(c) Piridina enlazada a centros ácidos tipo Brønsted

#### 3.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

##### Fundamento teórico:

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) se basa en el efecto fotoeléctrico (Figura 3. 3). Cuando una muestra se irradia con un haz de rayos X de alta energía ( $h\nu$ ), se produce una emisión de electrones a partir de los niveles internos de los átomos de la muestra. Aquellos electrones cuya energía de ligadura (BE, binding energy) sea

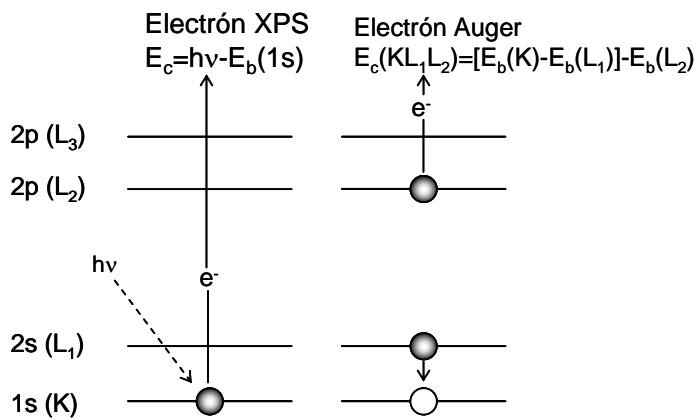
inferior a la energía contenida en los rayos X de excitación se emiten con un cierto valor de energía cinética que debe cumplir la conocida ecuación del efecto fotoeléctrico:

$$E_c = h\nu - E_b - \phi \quad (\text{ecuación 3.11})$$

donde:

- $E_c$ : energía cinética del electrón emitido,
- $h\nu$ : energía de excitación,
- $E_b$ : energía de ligadura del electrón excitado,
- $\Phi$ : función trabajo del espectrómetro.

En un espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente, frente a la energía de ligadura de los mismos.



**Figura 3. 3.** Esquema del efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger

Aunque un fotón de rayos X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y de alcanzar el detector y, por tanto, de poder medirse. La mayoría de las determinaciones XPS de muestras sólidas generan información útil sólo hasta una profundidad de 2 nm desde la superficie del material. Esta particularidad resulta de gran importancia en el estudio de procesos catalíticos heterogéneos, ya que las especies superficiales presentes en los catalizadores

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

---

son, fundamentalmente, las que participan en tales procesos. Otro factor a tener en cuenta es que serán necesarias unas condiciones de alto vacío en todo el sistema para evitar la atenuación del haz de electrones como consecuencia de choques inelásticos.

Dado que las energías de ligadura son características de los niveles energéticos de átomos específicos, se puede llevar a cabo un análisis cualitativo de la composición elemental de la muestra a estudiar. Además, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una herramienta muy útil para conocer el estado de oxidación de los átomos de la superficie, y puede aportar información sobre el entorno químico de dichos átomos. Esto es posible porque las energías de ligadura de los electrones internos se ven afectadas por los electrones de valencia y, consecuentemente, por el entorno químico del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a la excitación, se altera el ambiente de carga local en ese sitio atómico. A su vez, tal cambio se refleja como una variación en la energía de ligadura de todos los electrones de ese átomo en particular, lo que se denomina desplazamiento químico. Estos desplazamientos son característicos de las especies químicas implicadas y constituyen la base de la aplicación químico-analítica de la técnica XPS. En el sentido más simple, los desplazamientos de las líneas fotoelectrónicas en los espectros XPS reflejan el aumento de las energías de ligadura a medida que el estado de oxidación se hace más positivo.

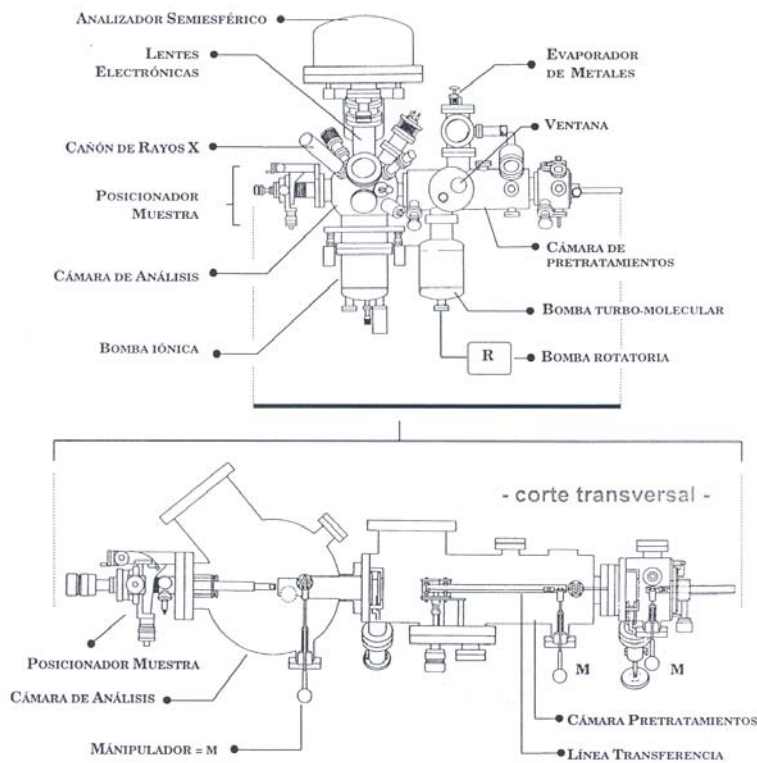
Paralelamente al proceso XPS tiene lugar el efecto de relajación Auger (Figura 3. 3). Como consecuencia de la extracción de un electrón durante el proceso fotoelectrónico, el átomo original queda excitado. Un electrón de un nivel energético superior ( $L_1$ ) cae a la vacante generada en el orbital interno  $K$ , provocando un exceso de energía que da lugar a la emisión de un segundo electrón (electrón Auger). La energía cinética de dicho electrón se corresponde a la diferencia entre la energía liberada durante la relajación del ión excitado ( $E_b(K) - E_b(L_1)$ ) y la energía necesaria para extraer el segundo electrón ( $E_b(L_2)$ ). Por tanto, la energía cinética de los electrones Auger no depende de la energía de la fuente de excitación, sino únicamente de las diferencias de energía entre los niveles implicados, lo que permite diferenciarlos estos picos de los fotoelectrónicos.

Un problema específico del análisis de muestras aislantes es el efecto de carga como resultado de la emisión continua de electrones. Así, la muestra se carga positivamente y las energías de ligadura observadas se desplazan a valores más altos. Bajo la hipótesis de que el efecto de carga es homogéneo en

toda la muestra, y por tanto que todos los picos XPS deben de estar desplazados un mismo valor, el problema se resuelve con el uso de un patrón interno. Es habitual tomar como tal la energía de ligadura de los electrones 1s del carbono (284.9 eV) procedentes de los hidrocarburos ambientales adsorbidos, aunque también se pueden elegir otras referencias.

**Equipo y metodología:**

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X se realizaron en un espectrómetro VG ESCALAB 200R (Fisons). Un esquema detallado de este dispositivo se muestra en la (Figura 3. 4).



**Figura 3. 4.** Esquema detallado del espectrómetro XPS VG ESCALAB 200R

El espectrómetro dispone de una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo, Mg-K $\alpha$  (1253.6 eV) y Al-K $\alpha$  (1486.6 eV), que opera a 12 kV y 10 mA. Está equipado con un analizador semiesférico y cinco detectores tipo channeltron. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue siempre inferior

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

---

a  $5 \times 10^{-8}$  mbar. Las muestras, en forma de polvo, se colocaron en un portamuestras de acero inoxidable en un hueco con forma de cilindro (8 mm de diámetro y 1 mm de altura). Mediante un disco de polietileno la muestra se somete a presión a fin de proporcionar una superficie plana y homogénea. Además, esto evita el arrastre de material en la etapa de desgasificación. Posteriormente, el portamuestras se introduce en la cámara de pretratamientos, donde puede realizarse el acondicionamiento necesario de la muestra. Únicamente los catalizadores reducidos ex-situ se sometieron a un pretratamiento en esta cámara, consistente en una segunda reducción bajo  $H_2$  puro durante 30 min a 773 K. Una vez realizado el tratamiento, y antes del análisis, las condiciones de ultra alto vacío se vuelven a alcanzar por desgasificación. Por último, la muestra se transfiere a la cámara de análisis.

El registro de los espectros se realizó en una ventana de energías entre 10-20 eV y se acumularon suficientes espectros (30-500) hasta conseguir una buena relación señal-ruido. Para eliminar el efecto de carga, las energías de ligadura se referenciaron al nivel Al 2p del soporte alúmina, cuya energía de ligadura es típicamente 74.5 eV [15].

Las intensidades de los picos ( $I_p$ ) se evaluaron mediante el cálculo de la integral de cada pico después de suavizar y ajustar la curva experimental resultante a una combinación lineal de curvas lorentzianas y gaussianas de proporción variable. El mejor ajuste se escogió por minimización de los residuos,  $\chi^2$ . Las relaciones atómicas se evaluaron a partir de las relaciones de intensidades, normalizadas mediante los factores de sensibilidad atómica [16] según la ecuación:

$$\frac{A}{B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B \cdot \lambda_B}{I_B \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A} \quad (\text{ecuación 3.12})$$

donde

A, B: elementos químicos

I: intensidad del pico o su área experimental

$\sigma$ : factor de sensibilidad elemental modulado por la función de transmisión del espectrómetro utilizado para medir el espectro

$\lambda$ : camino medio libre del fotoelectrón



### 3.2.7. Medidas de dispersión metálica por quimisorción de hidrógeno

La quimisorción selectiva de una molécula sonda es una de las técnicas más usadas en la caracterización de sistemas catalíticos formados por metales soportados. Consiste en la formación selectiva de un enlace químico entre las moléculas del adsorbato y los átomos de las partículas metálicas existentes en la superficie del sólido. Mediante esta técnica es posible conocer el área superficial expuesta de la fase metálica, y, con este dato, estimar la dispersión y un tamaño medio de las partículas metálicas.

La selección de una molécula adecuada y de las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de quimisorción es un paso de gran importancia. Ha de evitarse en lo posible la adsorción física y química en el soporte. Uno de los gases más usados para las medidas de dispersión metálica es el hidrógeno, ya que se quimisorbe únicamente sobre las fases metálicas.

La cantidad de gas adsorbido en monocapa en las partículas metálicas de un catalizador puede determinarse siguiendo una metodología dinámica o estática. En la presente Tesis se ha empleado la metodología estática, también denominada volumétrica, para determinar la dispersión metálica en los catalizadores monometálicos de Pt soportados. Para la medida de la dispersión en catalizadores monometálicos de Ni se ha utilizado la técnica dinámica, llamada método de quimisorción de hidrógeno por pulsos.

#### 3.2.7.1. Método por pulsos

##### **Fundamento teórico:**

El procedimiento experimental empleado para la quimisorción de hidrógeno por pulsos consiste en saturar la superficie del catalizador con sucesivos pulsos de hidrógeno de volumen conocido [17].

La cantidad total de hidrógeno adsorbido ( $H_T$ ) en moles se obtiene a partir de la siguiente expresión:

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

---

$$H_T = H_{LOOP} \cdot \sum_{i=1}^n \left( 1 - \frac{A_i}{A_0} \right) \quad (\text{ecuación 3.13})$$

siendo

$H_{LOOP}$ : Moles de  $H_2$  contenidos en el serpentín de volumen conocido

$A_i$ : área integral correspondiente al pulso  $i$

$A_0$ : área de un pulso de  $H_2$  cuando no existe quimisorción

$n$ : número de pulsos necesarios para saturar la superficie (por tanto,  $A_n = A_0$ )

En las condiciones experimentales, puede despreciarse la adsorción de hidrógeno por parte del soporte, por lo que la cantidad de moles de Ni expuestos en la superficie se obtiene directamente a partir de la cantidad de hidrógeno total quimisorbido. Se asume que la estequiometría de la quimisorción es  $\frac{1}{2}$  molécula de hidrógeno por átomo de Ni, puesto que dicha molécula se adsorbe disociativamente sobre los metales [18]. La dispersión metálica se define como el porcentaje de átomos metálicos expuestos superficialmente con respecto al número total de átomos metálicos presentes en la muestra. Por tanto, la ecuación resultante para el cálculo de la dispersión  $D$  (%) es:

$$D(\%) = 100 \cdot \frac{PA \cdot H_T}{\frac{1}{2} \cdot m \cdot \frac{W}{100}} \quad (\text{ecuación 3.14})$$

siendo:

$PA$ : peso atómico del Ni, g/mol

$H_T$ : moles totales de  $H_2$  adsorbidos

$m$ : masa de catalizador cargada en el experimento de quimisorción

$W$  = porcentaje en peso de Ni en la muestra

A partir del valor de dispersión ( $D$ ) es posible calcular un diámetro medio de las partículas metálicas [19], suponiendo que éstas son esféricas, mediante la expresión:

$$d = \frac{PA \cdot 6}{\rho \cdot \sigma \cdot N_A \cdot D} \quad (\text{ecuación 3.15})$$

siendo

$\rho$ : densidad del metal

$\sigma$ : área superficial promedio por átomo de metal

$N_A$ : Número de Avogadro

El área superficial promedio de un átomo metálico es un parámetro propio de cada metal. Su valor depende de la distribución de planos cristalográficos en la superficie de la partícula. En la bibliografía, el área superficial promedio más ampliamente aceptada es la que supone que los tres planos cristalográficos más probables (100), (110) y (111) están igualmente presentes en la superficie. Para el Ni el valor de este parámetro es 0.0677 nm<sup>2</sup>/át [18]. Por tanto, para el caso concreto del Ni, la ecuación 3.x que relaciona dispersión y tamaño de partícula queda:

$$d(\text{nm}) = \frac{97.1}{D(\%)} \quad (\text{ecuación 3.16})$$

A partir de la dispersión puede calcularse también la superficie metálica expuesta,  $S_M$ , mediante la ecuación:

$$S_M (\text{m}^2 / \text{g}) = \frac{D}{100} \cdot \frac{W}{PA \cdot 100} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{ecuación 3.17})$$

En este caso el área superficial promedio por átomo de metal expresada en m<sup>2</sup>, para obtener unidades coherentes.

La fracción de área superficial del sólido que corresponde a las partículas metálicas [18],  $F_M$  puede calcularse a partir de este valor de  $S_M$  y del área superficial medida mediante isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> ( $S_{\text{BET}}$ ), aplicando la expresión:

$$F_M (\%) = \frac{S_M}{S_{BET}} \cdot 100 \quad (\text{ecuación 3.18})$$

#### **Equipo y metodología:**

Las medidas de pulsos se realizaron en el equipo comercial Micromeritics TPD/TPR 2900, previamente descrito en la sección de RTP (Figura 3. 2). Este dispositivo dispone de una válvula de seis vías de acción electrónica a través de la cual se realiza la inyección de cantidades controladas de H<sub>2</sub> mediante serpentines (loops) intercambiables de volumen conocido.

La muestra tamizada se colocó en un reactor en U donde previamente se activó por reducción en una mezcla H<sub>2</sub>/Ar (10% vol. 50 mL/min) a 923 K durante 1.5 h. Al final de la reducción, la mezcla reductora se sustituyó por un gas inerte (Ar) y la muestra se mantuvo a 948 K durante 15 min, a fin de evacuar todo el hidrógeno adsorbido sobre la superficie. Una vez enfriada la muestra hasta una temperatura de 308 K, se inyectaron pulsos de H<sub>2</sub> en la corriente de inerte, mediante la válvula de muestreo. Cada pulso consistió en el número de moles de H<sub>2</sub> contenido en un loop de 0,1 cm<sup>3</sup> de volumen que contenía un 10% de H<sub>2</sub> en Ar a P atmosférica y T = 313 K. El análisis de los gases de salida se realiza mediante el detector TCD conectado en serio al reactor. La señal detectada en el TCD consiste únicamente en el H<sub>2</sub> que no es adsorbido por la muestra, una vez ésta se encuentra saturada. A partir del número de pulsos introducidos en la muestra que no han dado señal de H<sub>2</sub> a la salida, es posible calcular la cantidad total de H<sub>2</sub> quimisorbido aplicando la ecuación 3.13.

#### *3.2.7.2. Método volumétrico*

##### **Fundamento teórico:**

El método volumétrico para la medida de quimisorción, también llamado método estático, consiste en medir dos isothermas de adsorción de H<sub>2</sub> sobre la muestra. En una primera medida se determina tanto el hidrógeno adsorbido de manera reversible (fisorbido) como el adsorbido irreversiblemente (quimisorbido). A continuación se desgasifica en las condiciones adecuadas para

eliminar el H<sub>2</sub> fisisorbido y se realiza la segunda isoterma. En esta segunda medida se va a obtener únicamente la medida de hidrógeno adsorbido reversiblemente. Por tanto, a partir de la diferencia de las dos isotermas se puede calcular el volumen de hidrógeno adsorbido irreversiblemente [19]. Con este valor de hidrógeno total quimisorbido (H<sub>T</sub>) se puede conocer la dispersión metálica mediante la ecuación 3.14. A partir del valor de dispersión (D) es posible calcular un diámetro medio de las partículas metálicas, suponiendo que éstas son esféricas, mediante la ecuación 3.15. Para el caso particular del Pt, teniendo en cuenta que se estima que el área superficial promedio de este metal es 0.061 nm<sup>2</sup>/át [20], la ecuación 3.15 quedaría como:

$$d(nm) = \frac{108}{D(\%)} \quad (\text{ecuación 3.19})$$

Como se ha indicado en el subapartado anterior, la dispersión metálica permite calcular la superficie metálica S<sub>M</sub> y la fracción de S<sub>BET</sub> correspondiente al metal (F<sub>M</sub>) mediante las ecuaciones 3.17 y 3.18 respectivamente.

#### **Equipo y metodología:**

En un línea de gases conectada a un sistema de vacío, se acopla un bulbo de pyrex que puede aislarse a voluntad del resto del sistemas, en cuyo interior se sitúa la muestra a medir.

Previamente a las medidas de adsorción de hidrógeno, se realiza un tratamiento in-situ de activación de la muestra (50 torr de H<sub>2</sub> durante 30 min a 623 K), para asegurar que las partículas de Pt se encuentran en estado metálico. A continuación se degasifica la muestra y se enfría hasta la temperatura de adsorción que se estableció en 197 K, con objeto de minimizar los fenómenos de spillover de hidrógeno que pudieran tener lugar. Esta temperatura se consigue manteniendo el bulbo que porta la muestra sumergido en una mezcla refrigerante de isopropanol fundente.

Las medidas del volumen de hidrógeno adsorbido por la muestra se realizan a presiones crecientes, mediante la diferencia entre la presión inicial introducida en el bulbo y la obtenida tras 20 minutos, cuando el sólido se encuentra saturado. A partir de estas medidas se obtiene una primera isoterma que proporcionará el valor de hidrógeno total adsorbido sobre la muestra. A

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

---

continuación se desgasificó la muestra durante 15 minutos, manteniendo la temperatura en 200 K y se repitieron las medidas volumétricas de adsorción para obtener una segunda isoterma, que proporciona el volumen de hidrógeno adsorbido reversiblemente.

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

##### Fundamento teórico:

La microscopia electrónica es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural y química de materiales, que proporciona información sobre la morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas. La técnica se fundamenta en la interacción de la materia con un haz de electrones, acelerado bajo una diferencia de potencial de varios cientos de kilovoltios, que es colimado, enfocado y orientado por distintas lentes electromagnéticas.

La fuente emisora de electrones puede ser termoiónica (filamentos de W o LaB6) o de emisión de campo (FEG). Los electrones generados se aceleran al pasar a través de una gran diferencia de potencial [21]. El haz de electrones lleva asociada una longitud de onda del orden de décimas de Å, que depende del voltaje de aceleración y que va a determinar la resolución espacial de las microfotografías.

Antes de alcanzar la muestra, el haz de electrones se modifica por las lentes condensadoras para mejorar su coherencia. Cuando este haz interactúa con una muestra de bajo espesor (0.1-0.5  $\mu\text{m}$ ), da lugar a haces difractados, transmitidos y dispersados. El enfoque de los haces difractados por la lente objetivo en el plano focal trasero origina un diagrama de difracción de electrones, mientras que su enfoque en el plano imagen permite obtener una proyección bidimensional del material observado. Esta primera imagen intermedia se aumenta a continuación por una serie de lentes proyectoras para llegar a hacerse visible en una pantalla fluorescente, que puede elevarse para permitir que los electrones sean recogidos sobre una película fotográfica o a través de una cámara digital.

Además de las imágenes obtenidas, también se puede realizar un análisis de composición química de la muestra mediante energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-Ray, EDX). Esta técnica consiste en la excitación de la muestra con rayos X monocromáticos y la detección de los rayos X

emitidos por ésta.

#### **Equipo y metodología:**

Las muestras en forma de polvo se dispersaron en etanol con ayuda de un baño de ultrasonidos. A continuación, una gota de la suspensión se depositó en carbón agujereado soportado en una rejilla de cobre, secándose en aire. Se utilizó un microscopio JEOL 2100F a 200 Kv, provisto de un detector EDAX OXFORD INSTRUMENT. El procesado de las imágenes experimentales se realizó mediante el programa Gatan DigitalMicrograph.

### **3.2.9. Análisis termogravimétrico (TG)**

#### **Fundamento teórico:**

El análisis termogravimétrico es una técnica que consiste en la medida continua en función de la temperatura de la ganancia o pérdida de peso de un compuesto en una atmósfera determinada [22, 23]. Este análisis suministra información acerca de la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, así como de los intermedios y la composición del residuo que queda al final del proceso. Es posible aplicar esta técnica para la caracterización de los depósitos carbonosos formados sobre los catalizadores sometidos a condiciones de reacción, cuantificando la cantidad de los mismos.

Un termograma representa la variación del peso, normalmente en porcentaje, frente al tiempo (TG). Los perfiles DTG son la representación de la derivada del peso respecto a la temperatura (o al tiempo) frente a la temperatura (o el tiempo), y presentan una serie de picos que corresponden con los puntos de inflexión del TG. Se obtiene así información sobre la temperatura donde la velocidad de pérdida másica es máxima, y se consigue la separación de procesos de pérdida de masa que aparecen superpuestos en el termograma

La instrumentación utilizada en termogravimetría se denomina termobalanza y consta básicamente de cinco elementos: balanza de precisión, horno calefactor controlado por un programador, sensor de temperatura (termopar), sistema de admisión de gases y sistema de adquisición de datos. Las condiciones requeridas para la balanza son las análogas a cualquier balanza analítica: exactitud, sensibilidad y reproducibilidad.

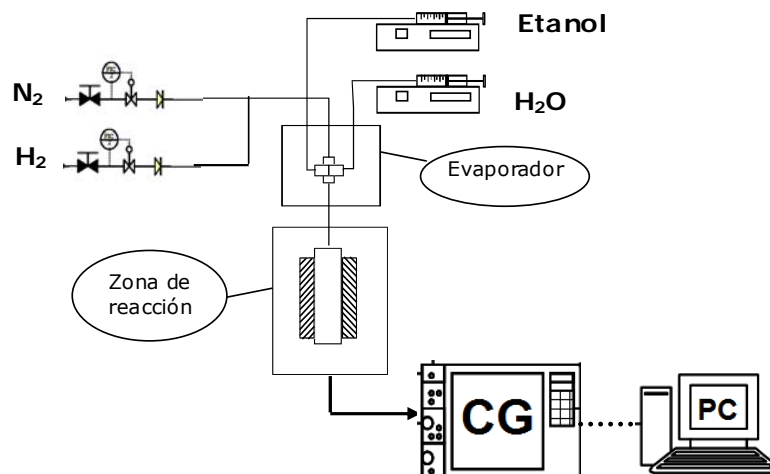
#### Equipo y metodología:

Los análisis termogravimétricos, se realizaron en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>, de diseño horizontal. El equipo dispone de una balanza capaz de detectar cambios de pesos de hasta 0.1  $\mu\text{g}$ . Dispone de un micro-horno cilíndrico que permite alcanzar temperaturas hasta 1373 K y velocidades de calentamiento de hasta 200 K/min. La cantidad de muestra empleada fue de 10-30 mg en polvo. Las muestras se calentaron desde 298 a 1123 K con una velocidad de 5 K/min bajo una mezcla de 50 ml/min de  $\text{O}_2$  y 200 ml/min de  $\text{N}_2$ .

### 3.3. Medidas de la actividad catalítica

#### 3.3.1. Equipo de reacción

Para la medida de la actividad catalítica se usó el equipo de reacción cuyo representación esquemática se muestra en la Figura 3.5.



**Figura 3. 5.** Esquema del equipo utilizado en las medidas de actividad catalítica en la reacción de reformado de etanol con vapor



El equipo de reacción incluye las siguientes partes:

**Sistema de alimentación de gases.** El control del flujo de los gases utilizados ( $N_2$  y  $H_2$ ) se llevó a cabo mediante reguladores de flujo másico. Estos gases pasan a través de un evaporador, que se encuentra a 453 K y donde se inyectan los reactivos agua y etanol por medio de sendas bombas perfusoras de jeringa. De este modo, se produce la evaporación de los reactivos y su arrastre con  $N_2$  hacia la zona de reacción.

**Zona de reacción.** Se trata de un reactor de lecho fijo y flujo descendente consistente en un tubo cilíndrico de cuarzo de 190 mm de largo y 9 mm de diámetro externo. El lecho catalítico se sostiene en el centro del reactor con la ayuda de un tope de lana de cuarzo. El sistema de calefacción consiste en un horno eléctrico cilíndrico que alcanza una temperatura de hasta 1173 K, conectado a un controlador de temperatura. La medida de la temperatura se realiza mediante un termopar de Ni-Cr tipo K colocado coaxialmente al reactor y cuya punta sumergida en el lecho catalítico asegura una medida representativa de la temperatura de la muestra. Desde la salida del reactor hasta la entrada al cromatógrafo de gases, todas las líneas se encuentran calefactadas.

**Análisis de los productos de reacción.** Los efluentes del reactor se analizaron con un cromatógrafo de gases Varian 3400 CX conectado en serie al reactor. La inyección de muestra se realizó de forma automática mediante una válvula de 6 vías, a una columna empaquetada Porapak Q y un tamiz molecular 5 Å conectados en serie. El cromatógrafo consta de un detector de conductividad térmica (TCD) en el que se usó helio como gas de arrastre. El tamiz molecular permite separar para su análisis  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO$ . La columna empaquetada se emplea para el análisis de los restantes compuestos involucrados en la reacción:  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , acetaldehído, acetona, eter dietílico, ácido acético, acetato de etilo y crotonaldehído. El programa de temperaturas seguido para realizar los análisis cromatográficos fue: 38 minutos a 308 K; rampa de calentamiento 20 K/min hasta 393 K; 20.5 minutos a 393 K; rampa de calentamiento 25 K/min hasta 473 K, y 10 minutos a 473 K.

### 3.3.2. Metodología de medida de actividad catalítica

**Preparación de la muestra.** La cantidad de catalizador que se añadió fue de 0.100 g, tamizado previamente para tener un tamaño de grano (0.4-0.6 mm) que descarte limitaciones de transferencia de materia interna y externa. Una vez introducida la muestra en el reactor, éste se acopla al equipo de reacción y se determina que no existen fugas en el sistema.

**Activación del catalizador.** Previamente a las medidas de actividad catalítica, los catalizadores se someten a un tratamiento de reducción bajo una corriente de 50 ml/min al 10 % vol. de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> durante 90 minutos. La temperatura a la que se realiza la activación de cada catalizador se especificará en los capítulos posteriores. La velocidad de calentamiento fue de 5 K/min.

**Reformado de etanol con vapor de agua.** Una vez reducido el catalizador, se lleva hasta la temperatura de reacción (773 K) en flujo de gas inerte (N<sub>2</sub>). A continuación se inicia la reacción haciendo pasar la corriente de N<sub>2</sub> por el evaporador, donde arrastra los reactivos agua y etanol introduciéndolos en el reactor. La corriente de alimentación se ajusta de forma que se alcance una GSHV de 24500 h<sup>-1</sup>, con un 43% vol. de N<sub>2</sub> y una relación molar H<sub>2</sub>O:etanol de 3. La presión de trabajo es la atmosférica. La actividad del catalizador se mide durante 24 horas con el fin de estudiar la estabilidad del mismo.

**Análisis y tratamiento de datos.** Los resultados de la integración de las áreas cromatográficas se introdujeron en una hoja de cálculo (Excel) que se diseñó con el objetivo de obtener la composición del gas de salida y, a partir de ésta, los parámetros cinéticos (conversión y selectividades) de una forma rápida y sencilla. Estos cálculos se realizaron según las siguientes expresiones:

Conversión de Etanol:

$$X_{EtOH} (\%) = 100 \cdot \frac{(M_{EtOH})_{in} - (M_{EtOH})_{out}}{(M_{EtOH})_{in}} \quad (\text{ecuación 3.20})$$

donde

$X_{\text{EtOH}}$  : Conversión de etanol, en %

$(M_{\text{EtOH}})_{\text{in}}$ : Moles de etanol en la alimentación al reactor

$(M_{\text{EtOH}})_{\text{out}}$ : Moles de etanol en la corriente de productos

Conversión de Agua:

$$X_{\text{H}_2\text{O}}(\%) = 100 \cdot \frac{(M_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{in}} - (M_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{out}}}{(M_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{in}}} \quad (\text{ecuación 3.21})$$

donde

$X_{\text{H}_2\text{O}}$  : Conversión de agua, en %

$(M_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{in}}$ : Moles de agua en la alimentación al reactor

$(M_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{out}}$ : Moles de agua en la corriente de productos

Selectividades a productos:

$$S_i(\%) = 100 \cdot \frac{P_i}{\sum P_i} \quad (\text{ecuación 3.22})$$

donde

$S_i$ : Selectividad hacia el producto i, en %

$P_i$ : Moles de producto i en la corriente de salida

$\sum P_i$ : Suma de los moles de todos los productos de reacción en la corriente de salida

Balance de Carbono

Se pueden calcular los balances de los elementos H, O y C para cada análisis cromatográfico, como medio para comprobar que la alimentación de reactivos es la correcta. Entre los balances, tiene especial importancia el balance de C, que va a indicar si existe acumulación de C sobre el lecho catalítico. Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$C(\%) = 100 \cdot \frac{\sum (n_i \cdot (M_i)_{\text{in}}) - \sum (n_i \cdot (M_i)_{\text{out}})}{\sum (n_i \cdot (M_i)_{\text{in}})} \quad (\text{ecuación 3.23})$$

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

---

donde:

$n_i$ : número de átomos de carbono en el compuesto  $i$ ,

$(M_i)_{in}$ : Moles de compuesto  $i$  en la alimentación al reactor

$(M_i)_{out}$ : Moles de compuesto  $i$  en la corriente de productos

Así definido, un balance mayor de 0 indicaría que existe acumulación de carbono en el lecho catalítico.

#### **3.3.3. Análisis combinado de productos gaseosos y especies adsorbidas en superficie mediante espectrometría de masas y espectroscopía DRIFT**

La técnica de espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) combinada con la espectroscopía de masas (MS) es una técnica que permite el estudio *in-situ* de las especies adsorbidas y la cuantificación temporal de los productos gaseosos que se forman sobre un catalizador cuando se somete a ensayos de adsorción-desorción y/o ensayos en condiciones de reacción.

Existen diversos trabajos [24, 25] en los que estas técnicas se emplean simultáneamente, es decir, el espectrómetro de masas se encuentra conectado en línea a la salida gaseosa de la celda DRIFT donde se producen los tratamientos térmicos o la reacción bajo estudio. Los resultados obtenidos trabajando en línea son similares a los que se obtienen realizando ensayos independientes en la celda DRIFTS y en un sistema de reacción conectado al espectrómetro de masas, siempre y cuando se preste especial cuidado a mantener las mismas condiciones experimentales, pretratamientos de la muestra, etc.

En la presente Tesis Doctoral se optó por la realización de dos ensayos independientes para el estudio mediante DRIFTS y MS, por ser un procedimiento experimental más sencillo y flexible. A continuación se describe el fundamento teórico de cada una de estas técnicas, así como el equipo y la metodología empleados.

**Fundamento teórico:**

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS) es una modalidad de la espectroscopia IR (ver apartado 3.2.5.2.) que presenta la ventaja, frente a la modalidad de transmisión, de que permite realizar estudios *in situ*, ya que la muestra se coloca en un receptáculo dentro de un dispositivo o celda en el que pueden dosificarse y circular gases a través de la misma. Por tanto, es una potente herramienta para estudiar intermedios de reacción y especies activas.

La celda DRIFTS dispone de un sistema de cierre hermético (domo) con dos ventanas por donde entra y sale la radiación IR. La radiación incidente alcanza la muestra, donde se absorbe, se refracta y se refleja. La radiación difusa reflejada se dirige al detector del espectrómetro mediante un sistema complejo de espejos. La interpretación cuantitativa de los espectros DRIFT se basa en la teoría fenomenológica de Kubelka y Munk [26].

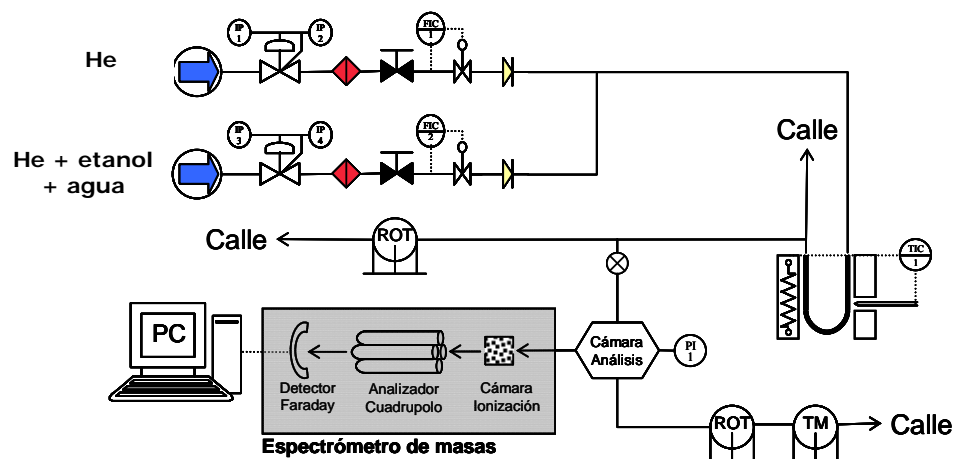
**Equipo y metodología:**

- Los experimentos DRIFTS se realizaron en una celda comercial Spectra Tech que se inserta en un espectrómetro Nicolet 740 de transformada de Fourier, equipado con un detector tipo MTC de recuperación rápida en respuesta, refrigerado en N<sub>2</sub> líquido. Las medidas se realizaron con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, con 64 acumulaciones por espectro. La celda DRIFTS está conectada a un sistema de dosificación y control de gases y dispone de un micro-horno que permite la realización de tratamientos térmicos hasta 773 K.

- El análisis de los gases de salida se realizó en el dispositivo experimental representado en la Figura 3. 6, que consiste en un reactor de cuarzo en forma de U en el que se dispone la muestra y a través del cual se hacen pasar los gases de reacción. Los reactivos líquidos etanol y agua fueron incorporados a la corriente gaseosa mediante burbujeo del gas de arrastre (He) a través de un saturador. El reactor está conectado en línea a un espectrómetro de masas cuadrupolar PrismaTM QMS 200 de Balzers, mediante el que se siguieron las masas  $m/z = 2, 4, 15, 18, 28, 29, 31$  y  $44$ , que se corresponden con los fragmentos principales de H<sub>2</sub>, He, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CH<sub>3</sub>COH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH y CO<sub>2</sub> respectivamente. Para el seguimiento de los productos C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, cuyo principal fragmento  $m/z = 28$  coincide con la masa de CO, se analizaron las masas 26 y 30, que corresponden a sus fragmentos secundarios. De igual modo,

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

la evolución de la acetona se analizó a partir del fragmento  $m/z = 58$ . Antes de su representación gráfica, las intensidades correspondientes a cada compuesto se corrigieron sustrayendo la contribución de fragmentos menores de otras especies presentes, y todas las señales se normalizaron dividiendo por la intensidad del gas portador (He,  $m/z=4$ ).



**Figura 3. 6.** Esquema del sistema de reacción y de análisis de los gases mediante espectrometría de masas

En un experimento típico, se han utilizado 30 mg de catalizador activado *ex situ* para cada uno de los experimentos. En el portamuestras de la celda DRIFTS, el catalizador se depositó en forma de polvo sobre una base de sólido inerte ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Una vez aislado el sistema insertando la cúpula o domo de cierre, se procedió a los pretratamientos correspondientes. En el sistema de reacción de la Figura, el catalizador se colocó en el interior del reactor en U con ayuda de un soporte de lana de cuarzo.

- El pretratamiento realizado fue idéntico en temperaturas, flujo de gases y duración tanto para la muestra introducida en la celda DRIFTS como para la muestra a analizar mediante el sistema de reacción de la Figura 3. 6. Dicho pretratamiento consistió, en primer lugar, en una desgasificación de la muestra durante 10 minutos calentando hasta 723 K mientras se hace pasar una corriente de He de 30 ml/min. A continuación, se realizó un tratamiento suave de reducción, con objeto de eliminar la posible pasivación de las partículas metálicas que se hubiera producido por contacto con la atmósfera del laboratorio. Esta reducción consistió en un tratamiento durante 1 hora bajo un

flujo de 30 ml/min de He con un 20% en vol. de H<sub>2</sub>, a una temperatura de 573 K para los catalizadores de Pt, 673 K para los catalizadores bimetálicos Pt-Ni y a 773 K para los catalizadores de Ni.

- En los experimentos de desorción de etanol a temperatura programada, tras el pretratamiento descrito, se realizó el enfriamiento de la muestra hasta temperatura ambiente, siendo en esta etapa cuando se registraron los espectros DRIFT necesarios para obtener la línea base a distintas temperaturas. A continuación, se procedió a la adsorción de etanol, manteniendo la muestra durante 30 minutos bajo un flujo al 1 % en vol. de etanol en He. El primer espectro se tomó de la muestra saturada, tras limpiar por arrastre con una corriente de He el etanol gaseoso. A continuación se procedió a calentar controladamente la muestra a razón de 10 K/min hasta 773 K, bajo un flujo de 30 ml/min de He. Durante este tratamiento térmico se registraron los espectros DRIFT de la muestra cada 50 K y se analizaron de forma continua los gases de salida mediante el espectrómetro de masas.

- En los experimentos de reacción de descomposición de etanol y reacción de reformado de etanol con vapor de agua en estado estacionario, tras el pretratamiento descrito anteriormente, se estabilizó la muestra a la temperatura de reacción (673 K) donde se registró un espectro bajo He a modo de línea base. A continuación se inició la reacción mediante la introducción en la corriente gaseosa de 30 ml/min de He con un contenido del 1 % en vol. de etanol y, en su caso, un 3 % en vol. de H<sub>2</sub>O. Durante los primeros 20 minutos en reacción se registraron espectros DRIFT lo más rápidamente posible (cada 1-2 min aproximadamente) y posteriormente con una frecuencia de 5 minutos. Los gases producidos en la reacción se analizaron de forma continua mediante el espectrómetro de masas.

### 3.4. Bibliografía

- [1] A. Montaser y D. W. Golightly, *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, VCH Publishers Inc., New York 1987.
- [2] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniowska, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure Appl Chem 57, 603-619 (1985).
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular*

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

---

- layers*. Journal of the American Chemical Society 60, 309-319 (1938).
- [4] R. Jenkins y R. L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, John Wiley & Sons Inc., New York 1996.
- [5] C. Suryanarayana y M. G. Norton, *X-ray diffraction: a practical approach*, Plenum Press, New York 1998.
- [6] G. Perego, *Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques*. Catalysis Today 41, 251-259 (1998).
- [7] B. E. Warre, *X-ray diffraction*, Addison-Wesley, Reading 1969.
- [8] N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones y B. D. Nicol, *Temperature programmed reduction*. Catalysis Reviews-Science and Engineering 24, 233-309 (1982).
- [9] J. L. Falconer y J. A. Schwarz, *Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts*. Catalysis Reviews-Science and Engineering 25, 141 (1983).
- [10] D. A. M. Monti y A. Baiker, *Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters*. Journal of Catalysis 83, 323-335 (1983).
- [11] P. Malet y A. Caballero, *The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 84, 2369-2375 (1988).
- [12] G. S. Walker, D. R. Pyke, C. R. Werrett, E. Williams y A. K. Bhattacharya, *Surface reactivity of aluminas prepared by different techniques*. Applied Surface Science 147, 228-234 (1999).
- [13] C. Morterra y G. Magnacca, *A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species*. Catalysis Today 27, 497-532 (1996).
- [14] J. Ryczkowski, *IR spectroscopy in catalysis*. Catalysis Today 68, 263-381 (2001).
- [15] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder y G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*, 1979.
- [16] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond y L. H. Gale, *Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis*. Surface and Interface Analysis 3, 211-225 (1981).
- [17] J. Freel, *Chemisorption on supported platinum : I. Evaluation of a pulse method*. Journal of Catalysis 25, 139-148 (1972).
- [18] C. H. Bartholomew y R. B. Pannell, *The stoichiometry of hydrogen and carbon-monoxide chemisorption on alumina-supported and silica-supported nickel*. Journal of Catalysis 65, 390-401 (1980).
- [19] J. L. Lemaitre, P. G. Menon y F. Delannay, *The measurement of catalyst dispersion*. In *Characterization of heterogeneous catalysts*. pp. 299-365, Marcel Dekker, 2000.
- [20] J. E. Benson y M. Boudart, *Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported platinum surface areas*. Journal of Catalysis 4, 704-



- 710 (1965).
- [21] D. B. Williams y C. B. Carter, *Transmission electron microscopy*, Plenum cop., New York and London 1996.
- [22] W. N. Wendlant, *Thermal analysis*, John Willey & Sons Inc., New York 1986.
- [23] C. J. Kealth y D. Dollimore, *An introduction to gravimetry*, Heyden and Son Ltd., London 1975.
- [24] J. Rasko, A. Domok, K. Baan y A. Erdohelyi, *FTIR and mass spectrometric study of the interaction of ethanol and ethanol-water with oxide-supported platinum catalysts*. *Applied Catalysis A-General* 299, 202-211 (2006).
- [25] M. Manzoli, A. Chiorino y F. Boccuzzi, *Decomposition and combined reforming of methanol to hydrogen: a FTIR and QMS study on Cu and Au catalysts supported on ZnO and TiO<sub>2</sub>*. *Applied Catalysis B-Environmental* 57, 201-209 (2005).
- [26] P. Kubelka y F. Munk, *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*. *Z Tech Phys* 12, 593-601 (1931).

### 3. Materiales y Técnicas Experimentales

---





## 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La o Zr

<b>4.1. Introducción</b> .....	<b>103</b> -
<b>4.2. Preparación de soportes y catalizadores</b> .....	<b>105</b> -
<b>4.3. Resultados experimentales</b> .....	<b>107</b> -
4.3.1. Caracterización físico-química de soportes .....	107 -
4.3.1.1. Composición química.....	107 -
4.3.1.2. Análisis textural.....	107 -
4.3.1.3. Difracción de rayos X (DRX) .....	110 -
4.3.1.4. Desorción de NH <sub>3</sub> a temperatura programada ....	111 -
4.3.1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). -	114 -
4.3.2. Caracterización físico-química de catalizadores .....	115 -
4.3.2.1. Composición química.....	115 -
4.3.2.2. Análisis textural.....	116 -
4.3.2.3. Reducción a temperatura programada (RTP).....	117 -
4.3.2.4. Difracción de rayos X (DRX) .....	120 -
4.3.2.5. Quimisorción de hidrógeno.....	124 -
4.3.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .....	125 -
4.3.3. Actividad catalítica.....	130 -
4.3.3.1. Soportes .....	130 -
4.3.3.2. Catalizadores .....	132 -
4.3.4. Caracterización de catalizadores y soportes usados ...	140 -
4.3.4.1. Análisis Termogravimétrico (TG-OTP) .....	140 -
4.3.4.2. Difracción de rayos X (DRX) .....	145 -
4.3.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)....	147 -
<b>4.4. Discusión</b> .....	<b>151</b> -

4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La o Zr

---

4.4.1. Estructura y actividad de los soportes .....	- 151 -
4.4.2. Estructura de los catalizadores .....	- 153 -
4.4.3. Relación actividad-estructura en los catalizadores .....	- 155 -
<b>4.5. Conclusiones .....</b>	<b>- 157 -</b>
<b>4.6. Bibliografía .....</b>	<b>- 159 -</b>

## 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La o Zr

### 4.1. Introducción

De acuerdo a lo indicado en el capítulo 1, los catalizadores para el reformado de etanol deben cumplir los siguientes requerimientos: i) alta actividad en la reacción de deshidrogenación de etanol, elevada capacidad de ruptura del enlace C-C y alta actividad en las reacciones de reformado y de WGS, ii) elevada estabilidad hidro-térmica en el intervalo de temperaturas a las que se lleva a cabo el reformado (673-1073 K) y, iii) resistencia al envenenamiento por depósitos de coque.

La naturaleza de la fase activa y la composición del soporte juegan un papel fundamental a la hora de alcanzar los requerimientos exigidos al catalizador, de ahí la importancia de realizar una elección adecuada de los elementos que van a componer el catalizador.

El soporte ejerce una gran influencia en el comportamiento de los catalizadores de reformado ya que, además de afectar a la dispersión del metal y a su estabilidad, puede llegar también a participar en la reacción. Los soportes basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de fase gamma han sido ampliamente empleados para la reacción de reformado de etanol porque aportan una elevada área superficial (en torno a  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y presentan buena resistencia química y térmica bajo las condiciones de reacción. Un inconveniente del uso de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como soporte para esta reacción deriva, como se indicó en el capítulo 1, de su elevado número

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

---

de centros ácidos superficiales, que son activos en la reacción de deshidratación de etanol para producir etileno, molécula precursora de depósitos carbonosos [1]. Para evitar este problema, frecuentemente se modifica la superficie de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante la adición de elementos básicos (K, Mg, Ca, Ce) para neutralizar sus centros ácidos y a la vez favorecer la adsorción de agua y la movilidad superficial de los grupos OH [2]. Otra vía empleada para mejorar las características de los soportes basados en alúmina consiste en la adición de  $\text{ZrO}_2$ , que introduce mejoras en la estabilidad térmica y en las propiedades ácido-base de la superficie [3]. También se han reportado mejoras sustanciales en la actividad y estabilidad de catalizadores para el reformado de etanol cuando se introducen elementos lantánidos, en particular La y Ce, en el soporte [4, 5]. La principal característica que hace interesantes a estos óxidos como soportes es que, además de su basicidad, pueden asistir en la gasificación de los precursores de coque inhibiendo de esta forma la desactivación de los catalizadores [6, 7].

También la fase activa juega un papel fundamental en el comportamiento de los catalizadores de reformado ya que determina la actividad intrínseca para la ruptura de los enlaces C-C, para las reacciones de reformado y WGS y, además, la resistencia al envenenamiento por depósitos carbonosos. De entre los distintos metales de transición propuestos como fases activas, el níquel es uno de los más estudiados, ya que presenta una alta actividad en la ruptura del enlace C-C y su coste es relativamente bajo. Diversos autores [8, 9] han reportado buenos resultados de actividad y selectividad para la producción de hidrógeno sobre catalizadores Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  aplicados en la reacción de reformado de etanol con vapor. Sin embargo, un factor importante a tener en cuenta en la preparación y uso de catalizadores de Ni sobre  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es la posible incorporación del Ni en la estructura del soporte mediante la formación de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) [10-12]. Este fenómeno supone una pérdida de fase activa útil, ya que por sí misma no presenta actividad en el reformado de etanol y su temperatura de reducción para dar la fase activa  $\text{Ni}^0$  es muy elevada ( $> 1000$  K).

Con estos antecedentes, el objetivo del trabajo descrito en este Capítulo es determinar el efecto de la adición de Ce, La, Mg o Zr en la estructura y actividad de catalizadores de Ni soportados sobre alúmina para la producción de



hidrógeno a partir del reformado de etanol. Para alcanzar este objetivo, se prepararon catalizadores con una carga metálica de Ni en torno al 13 % en peso soportados sobre  $\gamma$ -alúmina modificada con cantidades entre 0.4 y 0.8 mmol de los elementos Ce, La, Mg o Zr, por gramo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los catalizadores preparados se caracterizaron detalladamente por diversas técnicas físico-químicas con el fin de establecer la influencia de los elementos añadidos a la alúmina soporte sobre las propiedades estructurales del níquel y su relación con el comportamiento en reacción de los sistemas catalíticos estudiados.

## **4.2. Preparación de soportes y catalizadores**

Los soportes estudiados en este capítulo se prepararon mediante la metodología de preparación descrita en el Capítulo 3. El soporte comercial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (gamma, Alfa Aesar, 235  $\text{m}^2/\text{g}$ ) fue previamente tamizado en diámetros de partícula comprendidos entre 0.4 y 0.6 mm. La cantidad de elemento añadido a la alúmina fue de entorno a 0.7 mmol por gramo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , excepto para el caso del La, para el cual se seleccionó un valor de 0.4 mmol debido a la alta capacidad de dispersión de este elemento sobre este soporte de alúmina [13]. Tras la impregnación, la calcinación de los soportes se realizó en aire a 923 K durante 6 h, excepto para el soporte con Zr, donde la temperatura de calcinación fue de 823 K. También fue sometida a idénticos tratamientos de secado y calcinación (923 K, 6 h) una muestra pura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como soporte de referencia.

Los soportes así preparados se han designado con la nomenclatura  $A_xM$ , donde  $M$  se refiere al elemento añadido (Ce, Mg, Zr o La) y  $x$  representa el porcentaje en peso del elemento  $M$  en forma de óxido en el soporte. La Tabla 4.1 muestra la composición nominal de los diferentes soportes sintetizados en esta serie.

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

**Tabla 4. 1.** Composición nominal de los elementos añadidos al soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (M = Ce, Mg, La y Zr)

Muestra	% en peso de óxido $\text{M}_x\text{O}_y$	mmol M/g $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\mu\text{mol M/m}^2$
A	-	-	-
A10Ce	10.0	0.65	3.0
A6La	6.0	0.39	1.8
A3Mg	3.0	0.77	3.6
A8Zr	8.2	0.75	3.6

Los catalizadores de Ni se prepararon sobre cada uno de los soportes anteriores mediante la metodología de impregnación húmeda descrita en el Capítulo 3. La carga metálica de Ni introducida en los distintos catalizadores se calculó en base al área superficial de los soportes correspondientes, suponiendo que la totalidad del área superficial para cada soporte se debe a la alúmina. Así, todos los catalizadores poseen una carga de Ni equivalente a 0.75 monocapas teóricas de NiO sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , correspondiendo la monocapa teórica a una cantidad de 0.12 g de NiO por  $\text{m}^2$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tras la incorporación del Ni, se llevó a cabo un secado y seguidamente se calcinó en aire a 773 K durante 4h.

En la Tabla 4. 2 se recogen las composiciones nominales de los catalizadores preparados. La nomenclatura empleada para su denominación consiste en la anteposición del prefijo Ni- al nombre del soporte correspondiente.

**Tabla 4. 2.** Composición nominal de los catalizadores de Ni preparados

Catalizador	Ni (% peso)	$\text{M}_x\text{O}_y$ (% peso)
NiA	12.6	-
NiA10Ce	12.9	8.4
NiA6La	13.2	5.0
NiA3Mg	12.7	2.5
NiA8Zr	13.4	6.8

## 4.3. Resultados experimentales

### 4.3.1. Caracterización físico-química de soportes

#### 4.3.1.1. Composición química

El contenido de los elementos (M=Ce, La, Mg y Zr) añadidos al soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenido mediante espectrometría de emisión atómica (AES-ICP) se muestra en la Tabla 4. 3. El contenido del elemento añadido en las muestras calcinadas se ha expresado como porcentaje en peso del mismo en forma de óxido ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ). Como se observa, las cantidades de los elementos depositadas en la alúmina soporte fueron próximas a las nominales (Tabla 4. 1).

**Tabla 4. 3.** Contenido de los diferentes elementos añadidos al soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  expresada como % en peso en forma de óxido ( $\text{M}_x\text{O}_y$ , ICP-AES)

Muestra	$\text{M}_x\text{O}_y$ (%)
A10Ce	9.9
A6La	6.0
A3Mg	2.8
A8Zr	8.1

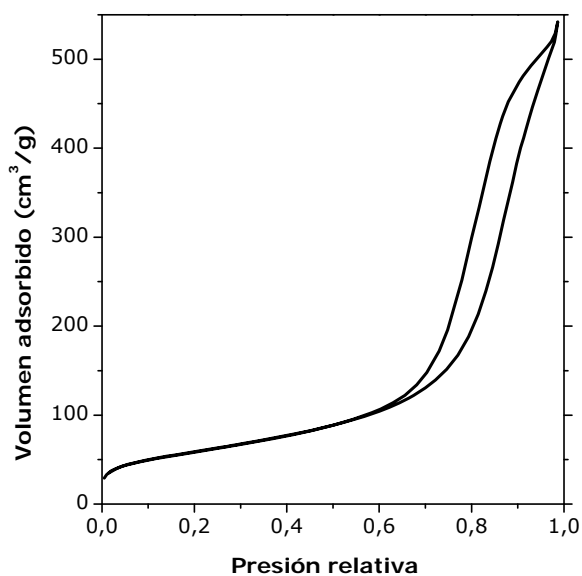
#### 4.3.1.2. Análisis textural

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K obtenidas para las alúminas modificadas con Ce, La, Mg y Zr son similares a la isoterma obtenida para el soporte de referencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura, que se muestra en la Figura 4. 1. La IUPAC [14] clasifica los sólidos porosos atendiendo a la forma de la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  y al tipo de ciclo de histéresis descrito cuando se superpone la correspondiente curva de desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K. Atendiendo a esta

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

---

clasificación, los soportes estudiados presentaron una isoterma de tipo IV con bucle de histéresis tipo H1 correspondiente a adsorbentes mesoporosos con aglomeración compacta y distribución de poros aproximadamente cilíndrica y uniforme.



**Figura 4. 1.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro calcinado en aire a 923 K durante 6 h

En la Tabla 4. 4 se han resumido las principales características texturales que se extraen del análisis de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> sobre los soportes de la serie: área superficial obtenida por el método BET ( $S_{\text{BET}}$  de aquí en adelante), diámetro medio de poro y volumen de poros. Debido a la variación en el porcentaje de elemento añadido a la alúmina y con el fin de poder establecer comparaciones, los datos obtenidos se han normalizado por gramo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente en el soporte.

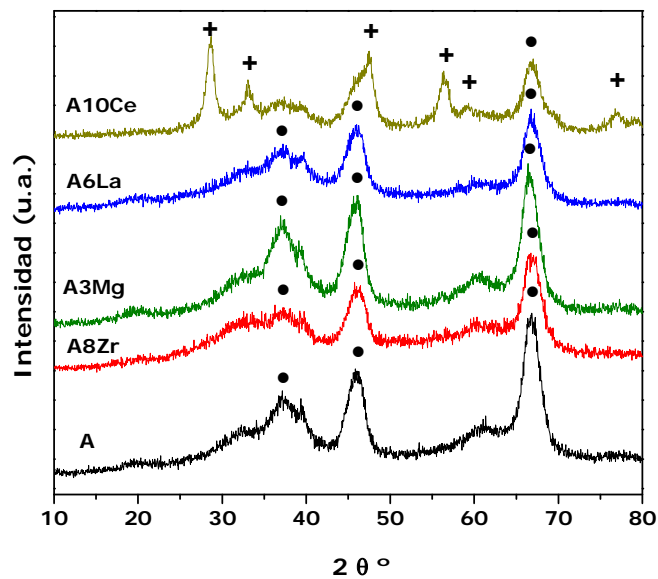
**Tabla 4. 4.** Propiedades texturales de los soportes calcinados a partir de los datos de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> / g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Vporo (cm <sup>3</sup> / g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Dmedio de poro (Å)
A	212	0.818	155
A10Ce	217	0.797	147
A6La	225	0.805	143
A3Mg	214	0.798	149
A8Zr	229	0.809	142

Los valores texturales presentados en la Tabla 4. 4 muestran que la superficie específica del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mantiene o incrementa tras la incorporación de Ce, La, Mg o Zr, lo que puede indicar una elevada dispersión de estos elementos. No obstante, el descenso de los valores de volumen de poro apunta a un cierto bloqueo de poros por los elementos introducidos. La mayor superficie específica obtenida para los soportes A6La y A8Zr también puede ser consecuencia de la capacidad de estos elementos para estabilizar la estructura de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frente a las modificaciones inducidas por los tratamientos térmicos [15, 16].

4.3.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 4. 2 presenta los difractogramas de rayos X de los soportes calcinados.



**Figura 4. 2.** Difractogramas de rayos X de los soportes calcinados. Fases cristalinas: (●)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gamma, (+)  $\text{CeO}_2$

Se observa que todos los soportes presentan bajo grado de cristalinidad, como lo demuestra la baja intensidad de los picos de difracción detectados en la Figura 4. 2. En todos los soportes se detectan los picos de difracción a  $37.2^\circ$ ,  $45.8^\circ$  y  $66.7^\circ$ , característicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con fase gamma (JCPDS, 29-063). No se observan reflexiones debidas a fases cristalinas de La, Zr o Mg lo que apunta a la presencia de fases amorfas o a una buena dispersión de los elementos añadidos sobre la superficie de la alúmina. Únicamente el difractograma del soporte A10Ce presenta, adicionalmente a las reflexiones de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , picos de difracción a ángulos  $2\theta$  de  $28.6^\circ$ ,  $47.5^\circ$  y  $56.3^\circ$  atribuibles a  $\text{CeO}_2$  cristalino (JCPDS 34-394). Este hecho es consistente con lo observado por Damyanova y

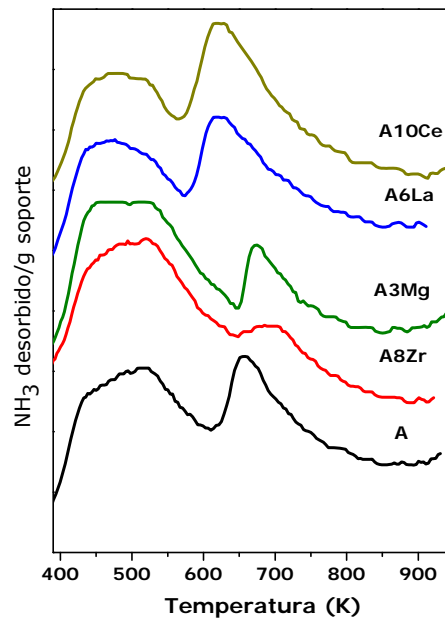
cols. [17], quienes reportan que con contenidos en cerio superiores al 3% en peso se depositan agregados cristalinos de óxido de cerio sobre la superficie de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El tamaño cristalino de las partículas de  $\text{CeO}_2$  depositadas sobre la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se ha estimado en 9 nm a partir de la ecuación de Scherrer aplicada a la anchura a media altura del pico de difracción a  $28.6^\circ$ .

#### *4.3.1.4. Desorción de $\text{NH}_3$ a temperatura programada*

Las propiedades ácido-base de la superficie del soporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  están relacionadas con la existencia de distintos grupos hidroxilo en su superficie, que pueden actuar directamente como centros ácidos Brønsted o ser extraídos durante tratamientos térmicos dando lugar a centros ácidos de Lewis [18]. La adsorción de amoníaco permite cuantificar la acidez de estos soportes y determinar la fortaleza de los distintos centros ácidos presentes en su superficie.

Los perfiles de desorción a temperatura programada de amoníaco sobre los soportes calcinados se encuentran representados en la Figura 4. 3. Para todos los soportes se observan dos zonas diferenciadas de desorción a baja (400-600 K) y alta temperatura (600-750 K). El pico de desorción a baja temperatura puede deconvolucionarse en dos componentes centradas a 440 K y 510 K, que se asignan a centros ácidos de Lewis débiles y de fortaleza intermedia respectivamente [19]. Respecto al pico de desorción a alta temperatura, hay que tener en cuenta que la molécula  $\text{NH}_3$  interacciona fuertemente con los centros ácidos de Brønsted [20] cuando se usa en los ensayos de desorción a temperatura programada. Algunas alúminas de transición pueden mantener este tipo de centros ácidos en su superficie tras calcinación [18], por lo que consideraremos que la desorción a 600-750 K puede englobar tanto centros ácidos de Lewis fuertes [19] como centros ácidos de Brønsted de fortaleza media-baja.

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr



**Figura 4. 3.** Perfiles de desorción de NH<sub>3</sub> a temperatura programada sobre los soportes calcinados

La Tabla 4. 5 muestra los resultados de la cuantificación de la acidez total de los soportes, expresada como  $\mu\text{moles}$  de NH<sub>3</sub> adsorbidos por gramo de soporte, obtenidos a partir de la cuantificación de sus perfiles de desorción térmica. El valor obtenido para el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura es similar al reportado en la bibliografía para este tipo de soportes [21, 22]. Utilizando el valor de área superficial obtenido a partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>, se ha calculado la densidad superficial de centros ácidos, expresada como  $\mu\text{moles}$  de NH<sub>3</sub> adsorbidos por m<sup>2</sup> de soporte. En la Tabla 4. 5 se muestran los datos de densidad superficial correspondientes a los distintos centros ácidos existentes en los soportes estudiados. Los centros denominados 1 y 2 corresponden a los centros ácidos de Lewis de fortaleza débil y media respectivamente, mientras que los de tipo 3 están adscritos a centros ácidos de Lewis fuertes y/o ácidos de Brønsted débiles.



**Tabla 4. 5.** Acidez total y densidad de centros ácidos de los soportes. Datos obtenidos a partir de la cuantificación-deconvolución de los perfiles de desorción térmica programada de NH<sub>3</sub>.

Muestra	Acidez total ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ )	Densidad de centros ácidos , $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ (Temperatura desorción, K)		
		Centros Tipo 1	Centros Tipo 2	Centros Tipo 3
A	240	0.14 (438 K)	0.46 (516 K)	0.53 (659 K)
A10Ce	250	0.14 (440 K)	0.40 (507 K)	0.73 (621 K)
A6La	225	0.15 (437 K)	0.40 (506K)	0.52 (621 K)
A3Mg	246	0.16 (444 K)	0.77 (521 K)	0.25 (660 K)
A8Zr	208	0.12 (444 K)	0.58 (520 K)	0.29 (693 K)

A partir de los datos recogidos en la Tabla 4. 5 puede afirmarse que la presencia de los distintos elementos depositados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no modifica en gran medida la acidez total de los soportes, pero sí afecta a la distribución de la fortaleza de los centros ácidos de la superficie. Se observa que la adición de Ce y La ha producido una ligera neutralización de la densidad y fortaleza de los centros ácidos de tipo 2, adscritos a centros ácidos de Lewis de fortaleza media. Por el contrario, se observa que la incorporación de Zr y sobre todo de Mg, aumenta la densidad de los centros ácidos de tipo 2. Este efecto en la acidez puede deberse a una sustitución de iones  $\text{Al}^{3+}$  de la superficie de la alúmina por iones  $\text{Zr}^{4+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  [23, 24]. Respecto a los centros ácidos de tipo 3, la adición de Ce favorece la existencia de este tipo de centros, aunque disminuye su fortaleza relativa con respecto a los observados en alúmina pura, mientras que los elementos Mg y Zr disminuyen la densidad de dichos centros. El aumento de la densidad de centros de tipo 3 observado cuando se añade Ce a la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puede estar asociado al mayor número de grupos hidroxilo desarrollados en la superficie de este soporte que actúan como ácidos de Bronsted débiles [20]. El lantano no produjo un aumento de los centros ácidos de tipo 3, pero sí desplazó

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

su temperatura de desorción a valores inferiores.

##### 4.3.1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, se registraron las regiones correspondientes a los niveles energéticos Al 2p, Ce 3d, La 3d, Mg 2p, Zr 3d y O 1s de los soportes calcinados. La Tabla 4. 6 muestra las energías de ligadura de los niveles registrados en los soportes calcinados así como las relaciones atómicas superficiales M/Al (M=Ce, La, Mg, Zr) calculadas a partir de la intensidad de los picos XPS.

**Tabla 4. 6.** Energías de ligadura (BE) de los niveles Al 2p, Ce 3d<sub>5/2</sub>, La 3d<sub>5/2</sub>, Mg 2p y Zr 3d<sub>5/2</sub> y relaciones atómicas superficiales M/Al (M=Ce, La, Mg, Zr) en los soportes calcinados.

Muestra	BE (eV)		M/Al <sup>a</sup>
	Al 2p	M	
A10Ce	74.5	Ce 3d <sub>5/2</sub> 883.0	0.040 (0.033)
A6La	74.5	La 3d <sub>5/2</sub> 835.6	0.023 (0.020)
A3Mg	74.5	Mg 2p 50.3	0.065 (0.039)
A8Zr	74.5	Zr 3d <sub>5/2</sub> 181.8	0.054 (0.038)

(a): entre paréntesis relación atómica M/Al nominal

El soporte de alúmina modificada con lantano presenta una energía de ligadura para el nivel La 3d<sub>5/2</sub> de 835.6 eV. Este valor es mayor que el típicamente registrado para La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (834.8 eV) y LaAlO<sub>3</sub> (833.8 eV) [25, 26]. Este desplazamiento a energías de ligadura mayores ha sido identificado como un efecto de la alta dispersión de los iones La<sup>3+</sup> sobre la alúmina, que da lugar a una elevada interacción La-Al [27]. El soporte modificado con Mg presenta una única componente en la región Mg 2p centrada a 50.3 eV, energía de ligadura

próxima a la descrita en la bibliografía para el MgO (50.2 eV) o el MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (50.2 eV) [28]. El soporte con contenido en Zr presenta una única componente en el nivel Zr 3d<sub>5/2</sub> a 181.8 eV, característica de iones Zr<sup>4+</sup> en un entorno de iones oxígeno [29]. La región Ce 3d consiste en una envolvente compleja de una serie de multipletes debidos a procesos de desdoblamiento spin-órbita [30]. El espectro Ce 3d aporta además información semicuantitativa del estado de oxidación de los iones Ce. A partir de la gráfica elaborada por Shyu et al. [31], se ha obtenido para el soporte A10Ce un 57 % de especies Ce(IV) frente a un 43% de especies Ce(III). La aparición de especies de Ce<sup>3+</sup> en el soporte calcinado se debe probablemente a especies de Ce altamente dispersas y en íntimo contacto con la alúmina.

Las relaciones atómicas superficiales Zr/Al y Mg/Al calculadas a partir de los espectros XPS son superiores al valor teórico, lo que apunta a una buena distribución superficial de estos elementos sobre la superficie de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En cambio, la relación atómica superficial La/Al obtenida por XPS es similar al valor extraído de la composición química del soporte. Este hecho puede indicar que existe cierta difusión de los iones La<sup>3+</sup> hacia el interior de la red de alúmina [32]. También en el caso del cerio la relación atómica Ce/Al calculada a partir de los resultados de XPS resulta similar a la relación Ce/Al teórica. Esta situación puede estar causada probablemente por la formación de agregados CeO<sub>2</sub>, en la que los átomos de Ce en el seno de dichos agregados no contribuyen a la señal de Ce en XPS.

### 4.3.2. Caracterización físico-química de catalizadores

#### 4.3.2.1. Composición química

La Tabla 4. 7 muestra el contenido en Ni y en los diferentes elementos (M = Ce, La, Mg y Zr) añadidos al soporte obtenidos mediante espectrometría de emisión atómica (AES-ICP) en los catalizadores calcinados. Al igual que en el caso de los soportes, el contenido de los elementos añadidos al soporte se ha expresado como porcentaje en peso en forma de óxido (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). Para todas las

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

muestras, los contenidos en Ni y en elementos promotores obtenidos mediante el análisis químico resultaron próximos a los valores nominales (Tabla 4. 2).

**Tabla 4. 7.** Contenido en Ni y en los diferentes elementos añadidos al soporte ( $M_xO_y$ ) de los catalizadores calcinados (ICP-AES)

Catalizador	Ni (% peso)	$M_xO_y$ (% peso)
NiA	12.5	-
NiA10Ce	12.7	8.2 %
NiA6La	13.2	4.9 %
NiA3Mg	12.7	2.6 %
NiA8Zr	13.3	6.4 %

#### 4.3.2.2. Análisis textural

Las características texturales de los catalizadores en estado calcinado se obtuvieron mediante la realización de isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K. Los resultados obtenidos de este estudio se resumen en la Tabla 4. 8. Los valores de superficie específica calculados por el método BET y los valores de volumen de poro se han expresado por gramo de  $Al_2O_3$  presente en el catalizador.

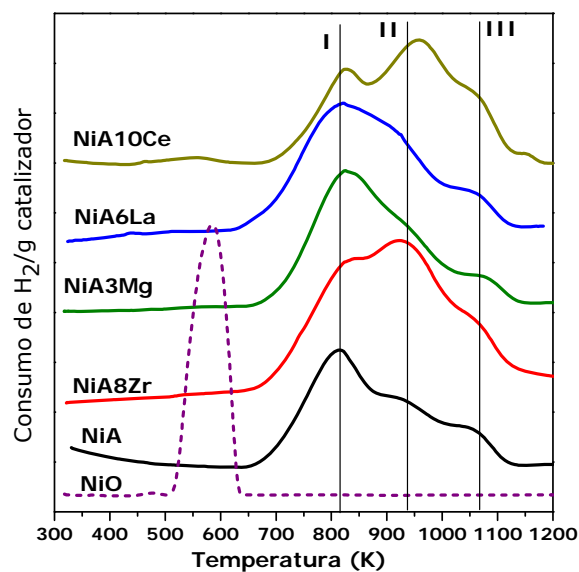
**Tabla 4. 8.** Propiedades texturales de catalizadores calcinados, obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ de $Al_2O_3$ )	$V_{poro}$ ( $cm^3/g$ de $Al_2O_3$ )	$D_{medio}$ de poro (Å)
NiA	207	0.767	148
NiA10Ce	219	0.768	140
NiA6La	224	0.770	138
NiA3Mg	218	0.766	141
NiA8Zr	230	0.808	140

De la comparación con los valores obtenidos para los soportes calcinados (Tabla 4. 3), se observa que la introducción del níquel no produce alteraciones significativas en las características texturales de los soportes. El aumento de  $S_{BET}$  observado en los catalizadores puede deberse a que la fase NiO introducida está aportando área superficial, ya que la disminución del volumen y el diámetro medio de poro indican un fenómeno de llenado parcial de poros por parte de las especies de Ni.

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

En la Figura 4. 4 se muestran los perfiles de consumo de hidrógeno normalizados por gramo de catalizador, registrados durante la reducción a temperatura programada de los catalizadores calcinados. También se analizó una muestra de óxido de níquel puro, obteniéndose un único pico de reducción centrado a 583 K.



**Figura 4. 4.** Perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los catalizadores calcinados y patrón NiO

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

---

Lo más destacable de los perfiles de reducción de los catalizadores de Ni soportados es que para ninguno de ellos se detecta el pico debido a la reducción de NiO puro. Por el contrario, la reducción de estos catalizadores sólo tiene lugar por encima de los 650 K y pueden diferenciarse al menos tres consumos de hidrógeno a distintas temperaturas (consumos I, II y III en la Figura 4. 4). Estos resultados son coherentes con los estudios existentes en literatura sobre la reducibilidad de catalizadores de Ni soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en función de la carga metálica [33] y de la temperatura de calcinación [12]. En los estudios de bibliografía [12, 34, 35], los consumos de hidrógeno observados a temperaturas superiores a la típica de reducción del óxido de níquel puro se atribuyen a la reducción de especies  $\text{Ni}^{2+}$  con distinto grado de interacción con el soporte. Según estos estudios, las especies reducibles a 820 K (consumo I) se asocian a partículas de NiO con interacción débil con el soporte; la componente a 940 K (consumo II) se adscribe a la reducción de especies de  $\text{Ni}^{2+}$  que se encuentran formando un aluminato superficial ( $\text{NiAl}_x\text{O}_y$ ), también denominado espinela no estequiométrica, altamente disperso en la superficie del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; y, finalmente, la contribución registrada a 1050 K (consumo III) se asocia a la reducción del Ni que se encuentra formando una espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  *bulk* o estequiométrica. En los perfiles RTP de los catalizadores estudiados se observa que la introducción de los diferentes elementos en la composición del soporte produce variaciones en las contribuciones relativas de cada una de estas especies de  $\text{Ni}^{2+}$ .

En la Tabla 4. 9 se resumen los valores de la cuantificación del consumo de hidrógeno por integración de los picos I-III de los perfiles de reducción de los catalizadores estudiados.

**Tabla 4. 9.** Cuantificación de los perfiles de reducción de los catalizadores calcinados indicando temperaturas de reducción de las especies Ni<sup>2+</sup> y contribución relativa de cada especie al consumo de hidrógeno total (entre paréntesis)

Muestra	Consumo I	Consumo II	Consumo III
	NiO/Soporte	NiAl <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
NiA	812 K (65%)	951 K (24%)	1053 K (11%)
NiA10Ce	823 K (34%)	958 K (49%)	1063 K (15%)
NiA6La	795 K (48%)	912 K (44%)	1054 K (8%)
NiA3Mg	822 K (64%)	943 K (29%)	1069 K (7%)
NiA8Zr	822 K (45%)	945 K (42%)	1057 K (13%)

Como se observa en la Tabla 4. 9, la modificación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con Mg no produce diferencias apreciables en la contribución de las especies de Ni reducibles a temperatura inferior a 1000 K. En cambio, la presencia de Ce, La o Zr en el soporte produce un incremento de las especies reducibles a 920-950 K (consumo II) en detrimento de las reducibles a 800 K (consumo I). El incremento es más importante para la muestra modificada con Ce, seguido de aquéllas modificadas con Zr y La. En el caso del catalizador modificado con Ce, a este efecto puede contribuir el consumo de hidrógeno debido a la reducción parcial de especies CeO<sub>2</sub> del soporte [36]. Para los catalizadores con contenido en La y Zr, el incremento de especies reducibles observado en este intervalo de temperaturas puede estar asociado a la reducción de partículas NiO en interacción directa con los óxidos añadidos a la alúmina [37, 38].

Por otro lado, se observa que la presencia de magnesio y lantano en el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inhibe parcialmente la formación de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *bulk* (Tr > 1000 K, consumo III) con respecto al soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin aditivar (NiA). Este hecho puede estar relacionado con la facilidad que poseen el Mg y el La para formar aluminatos superficiales [13, 23], que impedirían a los iones Ni<sup>2+</sup>, añadidos posteriormente, incorporarse a la red de de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y formar el NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *bulk* durante el proceso de calcinación.

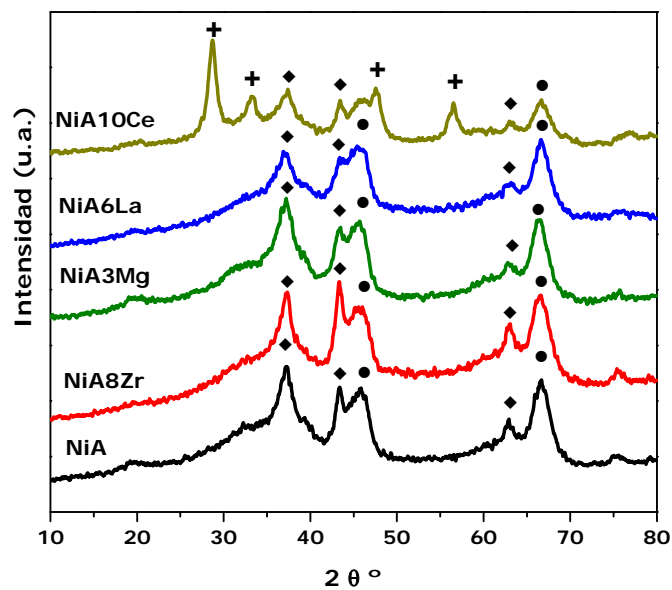
A partir de los resultados de reducibilidad de los catalizadores, se

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

seleccionó el protocolo de activación de los catalizadores de Ni consistente en una reducción a una temperatura de 923 K, durante 90 min, bajo un caudal de 50 ml/min de una corriente gaseosa conteniendo 10% (vol) de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>. Puede considerarse que bajo estas condiciones la totalidad de las especies I y la mayor parte de las especies II serán reducidas, quedando únicamente sin reducir la especie NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que contiene un 8-10% del metal introducido.

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

En la Figura 4. 5 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los catalizadores calcinados.



**Figura 4. 5.** Difractogramas de rayos X de catalizadores calcinados.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●), NiO (◆) y CeO<sub>2</sub> (+)

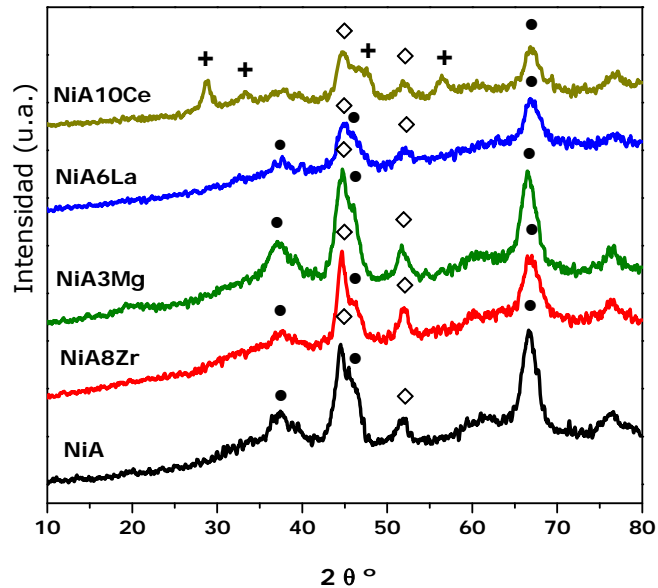
Como se observa en esta Figura, los picos de difracción en todas las muestras son anchos y poco definidos, indicando un bajo grado de cristalinidad



y/o partículas cristalinas de tamaño pequeño. Las reflexiones observadas corresponden a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con fase gamma (JCPDS 29-063) y a cristales de NiO (JCPDS 78-643). La existencia de fases cristalinas de la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  daría lugar a picos de difracción coincidentes con los atribuidos a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con fase gamma. Esto se debe a que la estructura de pseudo-espinela de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene parámetros de red muy similares a los correspondientes a la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , lo que hace ambas especies indistinguibles, a priori, por la técnica de difracción de rayos X. Sin embargo, un ligero desplazamiento de los picos de difracción a ángulos menores y un aumento de la intensidad del pico de difracción a  $46.8^\circ$  con respecto al pico a  $66.7^\circ$ , puede indicar un enriquecimiento en especies  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  frente a especies  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [12]. De acuerdo con estas consideraciones, puede afirmarse que no se detectan fases cristalinas de espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  mediante esta técnica en los catalizadores calcinados. Al igual que lo observado en los difractogramas de los soportes (Figura 4. 2), no se aprecian picos de difracción correspondientes a especies cristalinas de Zr, La o Mg. Únicamente en el catalizador NiA10Ce se observan reflexiones atribuibles a la fase cristalina de  $\text{CeO}_2$  (JCDPS 34-394).

En la Figura 4. 6 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores una vez que han sido sometidos al protocolo de reducción descrito en el apartado anterior. Se observa que desaparecen los picos característicos de NiO cristalino y aparecen nuevos picos de difracción a  $44.5$  y  $51.8^\circ$ , característicos de cristales de Ni metálico (JCDPS 04-850). Al igual que lo observado para los catalizadores en estado calcinado, tampoco en estado reducido se detectaron fases de espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  mediante esta técnica.

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr



**Figura 4. 6.** Difractogramas de rayos X de catalizadores reducidos.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●), Ni<sup>0</sup> (◇) y CeO<sub>2</sub> (+)

La baja cristalinidad de las muestras y el solapamiento de los picos de difracción de las fases de Ni con los picos correspondientes al soporte puede dar lugar a incertidumbres a la hora de aplicar la ecuación de Scherrer para la determinación del tamaño de las partículas cristalinas. No obstante, mediante una cuidadosa deconvolución de los perfiles de difracción en las distintas reflexiones cristalinas presentes entre los ángulos  $2\theta$  de 41° y 49°, se puede realizar una estimación cuantitativa del tamaño de cristal de las fases NiO y Ni<sup>0</sup> que al menos permita establecer comparaciones entre los distintos catalizadores sintetizados. De esta forma, la Tabla 4. 10 muestra los diámetros medios de las partículas cristalinas de NiO y Ni<sup>0</sup> calculados mediante la ecuación de Scherrer aplicada a los perfiles deconvolucionados de los catalizadores en estado calcinado y reducido.

**Tabla 4. 10.** Tamaño medio de las partículas cristalinas en los catalizadores calcinados y reducidos, obtenidos mediante la ecuación de Scherrer

Muestra	$D_p \text{ NiO (nm)}^a$	$D_p \text{ Ni}^0 \text{ (nm)}^b$	$D_p \text{ M}_x\text{O}_y \text{ (nm)}$
NiA	10	7	-
NiA10Ce	10	6	9
NiA6La	5	8	n.d.
NiA3Mg	7	7	n.d.
NiA8Zr	10	9	n.d.

a: Catalizadores calcinados

b: Catalizadores reducidos

En los catalizadores calcinados, se puede observar que el tamaño de las partículas cristalinas de NiO para los catalizadores conteniendo Zr y Ce es similar al del catalizador de referencia NiA. Por el contrario, cuando se añade Mg y La al soporte, las partículas de NiO formadas resultan ser algo menores. Especialmente en el caso del catalizador conteniendo lantano, las reflexiones debidas a los cristales de NiO son muy débiles y con diámetros calculados de 5 nm, cerca del límite de detección de esta técnica.

Tras la reducción, los catalizadores conteniendo Mg y Zr presentan un tamaño de las partículas de Ni<sup>0</sup> similar al de las partículas de NiO de las que procede. En cambio, en los catalizadores NiA y NiA10Ce se observa que el diámetro de las partículas de Ni<sup>0</sup> resulta inferior al de las partículas de NiO. Este hecho no quiere decir que se haya producido una disminución de tamaño de las partículas iniciales de NiO, sino más bien a la generación de nuevas partículas de Ni<sup>0</sup> pequeñas, que hacen disminuir el valor medio del diámetro cristalino de esta fase. Finalmente, el catalizador modificado con lantano en estado reducido presenta un difractograma en el que se aprecian reflexiones de Ni<sup>0</sup> muy débiles, lo que indica que son debidas a un número pequeño de partículas con tamaño suficiente como para difractar. El cálculo del tamaño cristalino arroja un resultado de 8 nm para las partículas de Ni metálico en la muestra NiA6La.

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

##### 4.3.2.5. Quimisorción de hidrógeno

La cantidad de átomos de níquel expuestos en la superficie de los catalizadores reducidos frescos se ha calculado a partir de los datos de quimisorción de hidrógeno por pulsos a temperatura ambiente. En la Tabla 4.11, se presentan los datos de dispersión metálica de Ni en porcentaje de átomos metálicos expuestos en la superficie respecto del total añadido a los catalizadores. En general, los valores de dispersión obtenidos son bajos pero acordes con los valores reportados para catalizadores de Ni soportados sobre  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con similar carga metálica y metodología de preparación [39, 40].

**Tabla 4.11.** Datos de dispersión metálica de los catalizadores activados, obtenidos a partir de quimisorción de hidrógeno

Muestra	Dispersión (%)	$D_p$ (nm)	Superficie metálica ( $\text{m}^2/\text{g}$ cat)	Fracción metálica de la $S_{\text{BET}}$ (%)
NiA	4.1	16.1	3.6	2.1
NiA10Ce	4.4	14.1	3.9	2.4
NiA6La	6.3	11.5	5.8	3.3
NiA3Mg	5.1	12.0	4.5	2.6
NiA8Zr	4.6	18.3	4.3	2.5

Como se observa en la Tabla 4.11, la presencia de los distintos elementos añadidos al soporte de alúmina tiene cierto efecto en el grado de dispersión alcanzado de la fase activa de níquel. Entre los catalizadores estudiados, el soporte con la mayor capacidad para dispersar el Ni fue la alúmina modificada con La, seguido de los soportes modificados con Mg, Zr y Ce y, por último y con el menor porcentaje de dispersión, el soporte puro de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El tamaño medio de partícula metálica ( $D_p$ , suponiendo partículas esféricas) se ha calculado a partir de los valores de dispersión mediante la aplicación de la ecuación 3.16. En el cálculo de los valores de tamaño de partícula recogidos en la Tabla 4.11 no se han tenido en cuenta las especies

$\text{Ni}^{2+}$  no reducibles a la temperatura de activación, ya que no se trata de átomos de  $\text{Ni}^0$  accesibles para la mezcla gaseosa, sino de especies que permanecen en estado oxidado formando una fase dispersa independiente y en íntimo contacto con el soporte [41]. Teniendo en cuenta estas consideraciones, el mayor diámetro de las partículas de  $\text{Ni}^0$  se obtiene sobre el soporte modificado con Zr (NiA8Zr), seguido de los catalizadores soportados sobre alúmina pura (NiA) y del soportado sobre alúmina modificada con Ce (NiA10Ce). Las partículas de  $\text{Ni}^0$  de menor tamaño se obtienen por el contrario para los catalizadores soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificada con Mg (NiA3Mg) y La (NiA6La).

Combinando los datos de dispersión y área superficial se han calculado también los valores de superficie metálica ( $S_M$ ) y la fracción de superficie específica correspondiente a átomos metálicos, valores calculados aplicando las ecuaciones 3.17 y 3.18 respectivamente. La superficie metálica nos aporta información sobre la superficie metálica que introducimos por gramo de catalizador cargado al reactor y es quizá el mejor parámetro para comparar la dispersión metálica de catalizadores con distinta área superficial [39]. Como se observa en la Tabla 4.11, en todos los casos, los elementos añadidos al soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mejoran la superficie metálica alcanzada para el catalizador soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura. Los valores de superficie metálica calculados muestran que el catalizador NiA6La es el que mayor superficie metálica de Ni presenta por gramo de muestra. Le siguen por orden de valor de superficie metálica los catalizadores modificados con Mg, Zr y Ce.

#### 4.3.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), se analizaron las regiones correspondientes a los niveles energéticos Ni 2p, Al 2p, Ce 3d, La 3d, Mg 2p, Zr 3d y O 1s de los catalizadores calcinados y reducidos. La Tabla 4.12 presenta las energías de ligadura obtenidas para los catalizadores calcinados así como las diferentes relaciones atómicas superficiales calculadas por esta técnica.

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

**Tabla 4.12.** Energías de ligadura (BE) y relaciones atómicas superficiales obtenidas por XPS para los catalizadores calcinados.

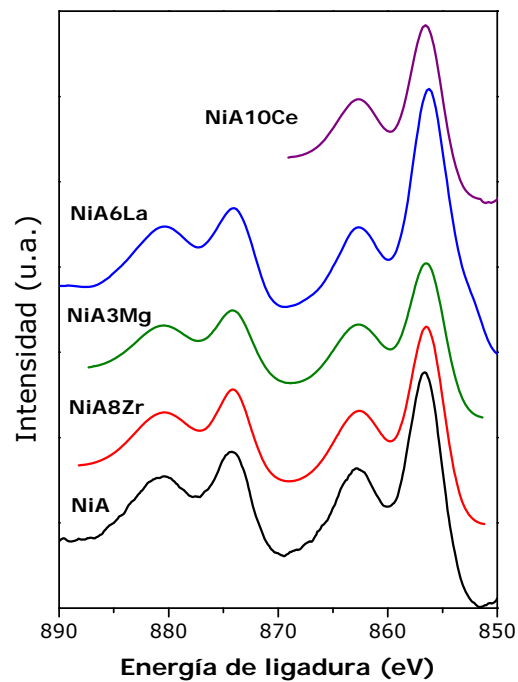
Muestra	BE Al 2p (eV)	BE Ni 2p <sub>3/2</sub> (eV)		BE M (eV)	M/Al <sup>a</sup>	Ni/(Al+M) <sup>a</sup>
		Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>0</sup>			
NiA	74.5	856.2	-	-	-	0.124 (0.130)
NiA10Ce	74.5	856.4	-	Ce 3d <sub>5/2</sub> 883.1	0.023 (0.033)	0.112 (0.143)
NiA6La	74.5	856.2	-	La 3d <sub>5/2</sub> 835.8	0.020 (0.020)	0.169 (0.144)
NiA3Mg	74.5	856.4	-	Mg 2p 50.4	0.053 (0.039)	0.161 (0.131)
NiA8Zr	74.5	856.4	-	Zr 3d <sub>5/2</sub> 181.8	0.026 (0.038)	0.120 (0.148)

(a): Entre paréntesis relación atómica nominal

El análisis de los valores de energía de ligadura de los niveles Ce 3d<sub>5/2</sub>, La 3d<sub>5/2</sub>, Mg 2p y Zr 3d<sub>5/2</sub> presentó resultados muy similares a los obtenidos para los soportes (Tabla 4. 6). Por el contrario se observaron variaciones en las relaciones atómicas superficiales en los soportes tras la incorporación de las fases de Ni. Así, las relaciones atómicas Ce/Al y Zr/Al calculadas por XPS para los catalizadores calcinados (Tabla 4.12) disminuyeron hasta aproximadamente la mitad de las obtenidas para los soportes sin carga metálica de Ni (Tabla 4. 6), mientras que las relaciones La/Al y Mg/Al calculadas para los catalizadores (Tabla 4.12) se mantuvieron en valores parecidos a las de los soportes sin carga metálica (Tabla 4. 6). Los datos de relaciones atómicas superficiales en los casos de los soportes modificados con La y Mg parecen indicar que no existe depósito preferencial de las fases de Ni sobre los elementos La y Mg, o bien que la formación de compuestos LaAlO<sub>3</sub> y MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> superficiales muy dispersos favorece la presencia de estos iones Mg y La en superficie a pesar de la incorporación posterior de la fase NiO.

En la Figura 4. 7 se representa el espectro del nivel Ni 2p registrado para los catalizadores calcinados. Se observa que el pico Ni 2p<sub>3/2</sub> está centrado a una energía de ligadura de 856.2-856.4 eV. Estos valores de energía de ligadura se

encuentran muy desplazados con respecto a los 854 eV típicamente observados para NiO [42], y, sin embargo, próximos al valor que se obtiene para los iones  $\text{Ni}^{2+}$  formando parte de la fase de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ : 857.1 eV [10]. Por otro lado, la separación entre las líneas de emisión Ni  $2p_{1/2}$  y Ni  $2p_{3/2}$  es de 18.5 eV para el óxido de níquel puro [42], mientras que en todos los catalizadores estudiados el valor medido está comprendido entre 17.6 y 17.8 eV. Ambas observaciones apuntan a una importante interacción a nivel superficial de las especies  $\text{Ni}^{2+}$  con especies procedentes del soporte a través de una posible formación de espinelas superficiales de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_x\text{O}_y$ ) de diferente composición y estequiometría [10].



**Figura 4. 7.** Espectros fotoelectrónicos de rayos X del nivel interno Ni 2p de los catalizadores calcinados

La Tabla 4.12 recoge las relaciones atómicas Ni/(Al+M) calculadas mediante esta técnica para catalizadores calcinados y se comparan con las

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

relaciones Ni/(Al+M) derivadas de la composición nominal de la muestra. En general, se observan relaciones Ni/Al próximas a las nominales, lo que indica una pobre dispersión del Ni por la superficie, con formación, probablemente, de los compuestos de Ni-Al superficiales anteriormente indicados. Como se observa en la Tabla 4.12, los catalizadores NiA, NiA10Ce y NiA8Zr presentan en estado calcinado una relación atómica Ni/Al ligeramente inferior a la nominal, mientras que los catalizadores NiA6La y NiA3Mg dan lugar a señales Ni 2p intensas, indicativas de la mayor capacidad de estos soportes para dispersar las especies de Ni.

Los cambios químicos en los catalizadores después del proceso de activación en hidrógeno a 923 K fueron investigados también mediante XPS y los resultados recogidos en la Tabla 4. 13.

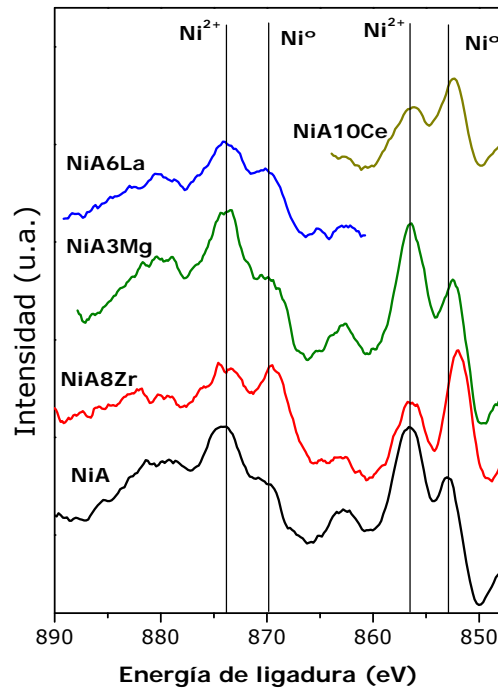
**Tabla 4. 13.** Energías de ligadura (BE) y relaciones atómicas superficiales obtenidas por XPS para los catalizadores reducidos

Muestra	BE Al 2p (eV)	BE Ni 2p <sub>3/2</sub> (eV)		BE M (eV)	M/Al <sup>a</sup>	Ni/(Al+M) <sup>a</sup>
		Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>0</sup>			
NiA	74.5	856.4	852.7	-	-	0.026 (0.130)
NiA10Ce	74.5	856.3	852.3	Ce 3d <sub>5/2</sub> 882.2	0.029 (0.033)	0.023 (0.143)
NiA6La	74.5	856.1	851.8	La 3d <sub>5/2</sub> 835.5	0.017 (0.020)	0.019 (0.144)
NiA3Mg	74.5	856.3	852.3	Mg 2p 50.4	0.038 (0.039)	0.027 (0.131)
NiA8Zr	74.5	856.2	852.0	Zr 3d <sub>5/2</sub> 181.8	0.019 (0.038)	0.017 (0.148)

(a): Entre paréntesis relación atómica nominal

El espectro del nivel Ni 2p registrado para los catalizadores reducidos se representa en la Figura 4. 8.





**Figura 4. 8.** Espectros fotoelectrónicos de rayos X del nivel interno Ni 2p de los catalizadores reducidos

En la Figura 4. 8 se observa que el nivel Ni 2p de los catalizadores reducidos presenta tanto picos característicos de Ni<sup>0</sup> (energía de ligadura 852 eV [42]) como picos correspondientes a especies Ni<sup>2+</sup> (856.2 eV), similares a los registrados para las muestras calcinadas. La coexistencia de especies Ni<sup>0</sup> y Ni<sup>2+</sup> se explica por la existencia de especies NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no reducibles a 923 K, como ya se observó en los perfiles de reducción (Figura 4. 4). Aunque el porcentaje de Ni presente en la superficie en estado metálico no pudo ser calculado a partir de los datos XPS por dificultades experimentales, el hecho de que se observe esta importante contribución relativa de especies Ni<sup>2+</sup> en la Figura 4. 8 apunta a que las especies NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no reducibles se encuentran altamente dispersas, y por eso

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

---

la señal XPS asociada a ellas es intensa.

Tras la reducción, todos los catalizadores mostraron una fuerte disminución de la intensidad del nivel Ni 2p<sub>3/2</sub> que provoca un descenso en la exposición superficial del Ni metálico, como se deriva de los valores de relaciones atómicas Ni/Al presentados en la Tabla 4. 13. En todas las muestras, se observa una acusada disminución de la señal Ni detectada mediante XPS, de manera que la relación atómica Ni/Al calculada supone solamente un 10-20% de la obtenida para las mismas muestras en estado calcinado (Tabla 4.12).

### 4.3.3. Actividad Catalítica

#### 4.3.3.1. Soportes

En la Tabla 4. 14 se muestran los resultados de conversión de etanol y selectividad hacia productos obtenidos tras llevar a cabo la reacción de reformado sobre los soportes calcinados. Las medidas de actividad se llevaron a cabo durante 24 h, bajo una velocidad espacial de paso GHSV = 24500 h<sup>-1</sup>, con una relación molar de alimentación H<sub>2</sub>O/etanol = 3 (43 % vol. de N<sub>2</sub> en la alimentación), una temperatura en el reactor de 773 K y presión atmosférica.

**Tabla 4. 14.** Conversión de etanol y selectividades a productos obtenidos en el reformado con vapor de etanol sobre los soportes (100 mg de soporte, T = 773 K, P = 1 atm, H<sub>2</sub>O/etanol = 3, GHSV = 24500 h<sup>-1</sup>, 43 % vol. de N<sub>2</sub>)

Muestra	Conv. Etanol (%)	Selectividad a productos (% molar)					
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	Otros
<b>A</b>							
Inicial	100	-	-	99.7	0.3	-	-
Tras 24 h	100	-	-	99.8	0.2	-	-
<b>A10Ce</b>							
Inicial	100	4.8	1.0	93.6	-	0.6	-
Tras 24 h	98.4	18.8	4.2	71.4	0.3	2.0	3.3
<b>A6La</b>							
Inicial	98.3	7.4	1.1	89.8	1.0	0.7	-
Tras 24 h	98.7	6.1	1.0	91.6	0.7	0.6	-
<b>A3Mg</b>							
Inicial	99.7	2.4	0.2	95.3	1.7	0.1	0.3
Tras 24 h	99.8	2.0	0.1	95.6	1.7	0.1	0.5
<b>A8Zr</b>							
Inicial	100	10.9	1.9	84.1	1.4	0.9	0.8
Tras 24 h	100	2.3	0.5	95.7	1.0	0.2	0.3

Los resultados de actividad de la Tabla 4. 14 indican que todos los soportes estudiados fueron capaces de convertir la totalidad del etanol alimentado. El análisis de los productos obtenidos correspondientes al reformado de vapor sobre el soporte puro de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indica que el contacto de etanol con los centros ácidos existentes en la superficie de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da lugar únicamente a la reacción de deshidratación como indica la producción exclusiva de etileno observada para este soporte. Los ensayos de reformado de etanol sobre los soportes conteniendo Mg, La, Zr o Ce presentaron, además de la formación mayoritaria de etileno, la producción de pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>, acetaldehído, CO<sub>2</sub> y acetona. Este hecho indica que estos soportes poseen, además de la actividad en deshidratación asociada a los centros ácidos de la alúmina, cierta actividad para las reacciones de deshidrogenación de etanol (reacción 1.5) y de cetonzación de acetatos (reacción 1.16). Los soportes con contenido en Zr y Ce presentaron una evolución en la actividad durante las 24 h de ensayo. Así para el soporte con Zr (A8Z, Tabla 4. 14) se observa tras 24 h de ensayo una pérdida de la selectividad inicial a H<sub>2</sub> mientras que por el contrario el

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

---

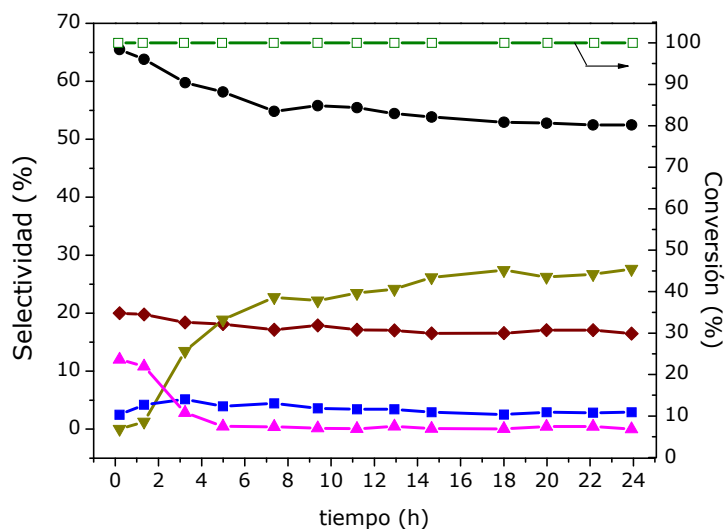
soporte con Ce (A10Ce, Tabla 4. 14) presenta una interesante mejora en la selectividad hacia H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> con el tiempo de reacción, alcanzando valores del 19% (H<sub>2</sub>) y el 4% (CO<sub>2</sub>). Este fenómeno puede estar relacionado con la evolución del soporte bajo condiciones de reacción dando lugar a un aumento de los centros básicos fuertes y/o centros coordinativamente insaturados responsables de la actividad en las vías de deshidrogenación y cetonización de acetatos en el esquema del reformado de etanol [43].

##### 4.3.3.2. Catalizadores

Las Figuras 4.9-13 muestran los resultados de conversión y selectividad hacia los diferentes productos obtenidos en la reacción de reformado de etanol sobre los catalizadores de Ni reducidos, previamente al ensayo de actividad, a 923 K bajo un caudal gaseoso de 50 ml/min de H<sub>2</sub> (10%) en N<sub>2</sub> durante 90 min. Los ensayos de actividad fueron realizados usando 100 mg de catalizador, una velocidad espacial de paso GHSV = 24500 h<sup>-1</sup>, con una relación molar de alimentación H<sub>2</sub>O/etanol = 3 (43 % vol. de N<sub>2</sub> en la alimentación), una temperatura en el reactor de 773 K y presión atmosférica.

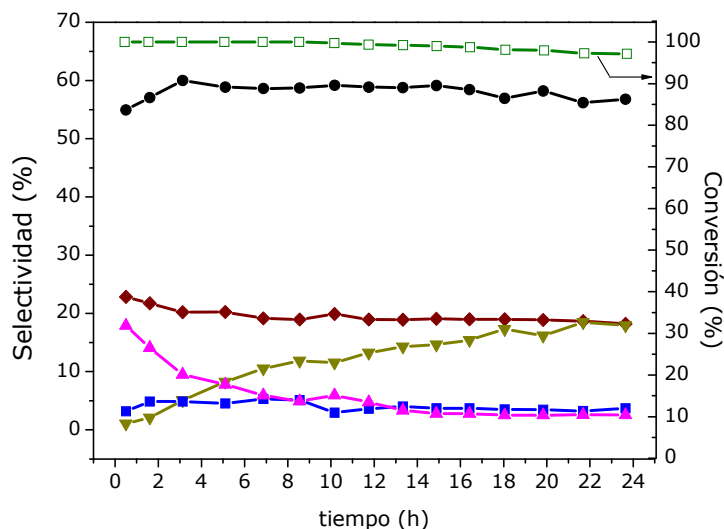
Los resultados de actividad sobre los catalizadores indicaron que sólo las muestras NiA y NiA8Zr presentaron un nivel de conversión de etanol estable con el tiempo de reacción, mientras que para las muestras modificadas con Mg, Ce y La se observa una ligera pérdida en la capacidad de reformado de la molécula de etanol tras varias horas en reacción (Figuras 4.9-13). Para todos los catalizadores ensayados, los productos del reformado en la primera hora de reacción son fundamentalmente H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO. Esta selectividad a productos, sin embargo, varía notablemente a las pocas horas de reacción para todos los catalizadores estudiados, con independencia de que se produzca o no evolución en la conversión total de etanol. La evolución de los productos con el tiempo en reacción implica la aparición de etileno y un aumento progresivo de la selectividad hacia este producto junto con un descenso de la selectividad hacia CH<sub>4</sub>, que desaparece a las pocas horas de reacción. Esta evolución es indicativa de una modificación de las superficies catalíticas bajo condiciones de reacción en las primeras horas de los ensayos. La distribución de productos obtenida apunta

a que dicha evolución consiste en una pérdida de la capacidad para romper el enlace C-C de la fase activa, mientras que se mantiene la actividad en deshidratación de etanol para dar etileno, asociada al soporte (Tabla 4. 14). Como se observa en las Figuras 4.9-13, la presencia de los distintos elementos añadidos al soporte varía la velocidad y la extensión de este fenómeno. El proceso simultáneo de desaparición paulatina de CH<sub>4</sub> y aumento de la selectividad a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> se produce muy rápidamente sobre el catalizador con Zr en el soporte (Figura 4.13) mientras que la muestra con Mg añadido al soporte (Figura 4.12) llega a retrasar este fenómeno 1 ó 2 h. Para los catalizadores con Ce (Figura 4.10) y La (Figura 4.11) la caída de la selectividad a CH<sub>4</sub> y el aumento en la selectividad a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> frente al tiempo en reacción describen curvas de menor pendiente, lo que indica una menor velocidad de evolución de estos catalizadores. Además, estos sistemas no pierden completamente la capacidad para formar CH<sub>4</sub>.



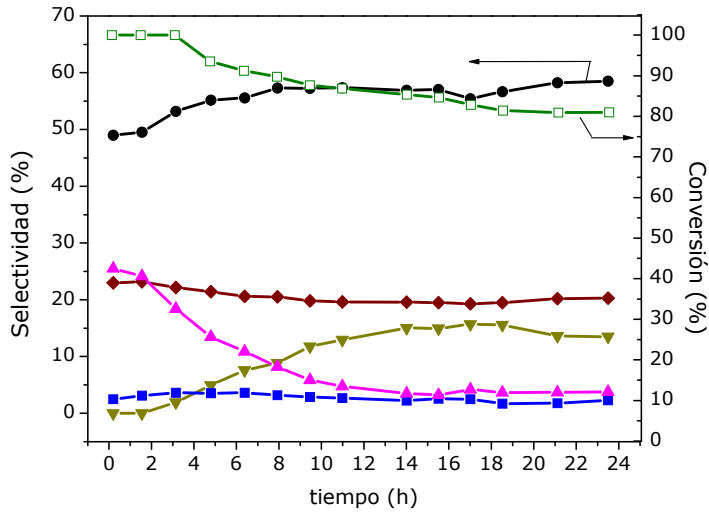
**Figura 4. 9.** Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado de etanol con vapor sobre el **catalizador NiA** (T = 773 K, H<sub>2</sub>O/etanol = 3), GHSV = 24500 h<sup>-1</sup>). Selectividad a productos: H<sub>2</sub>:●, CO<sub>2</sub>:◆, CH<sub>4</sub>:▲, CO:■, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:▼

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

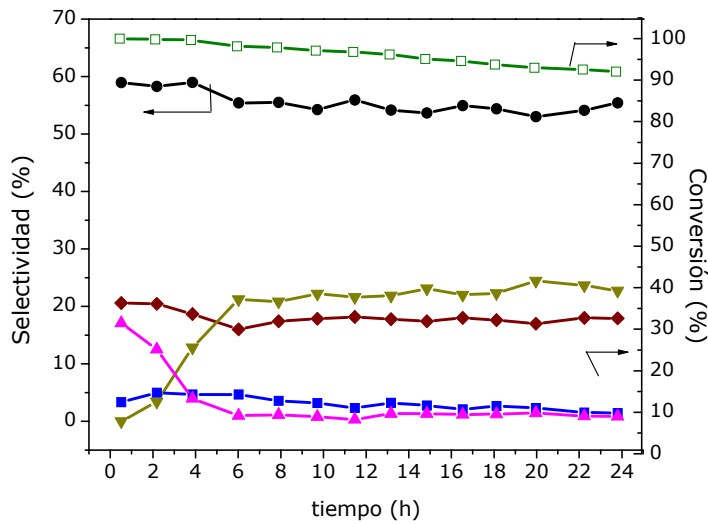


**Figura 4.10.** Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado de etanol con vapor sobre el catalizador NiA10Ce ( $T=773\text{ K}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol}=3$ ),  $\text{GHSV}=24500\text{ h}^{-1}$ . Selectividad a productos:  $\text{H}_2$ : ●,  $\text{CO}_2$ : ◆,  $\text{CH}_4$ : ▲,  $\text{CO}$ : ■,  $\text{C}_2\text{H}_4$ : ▼

La selectividad a  $\text{H}_2$  para los catalizadores con soportes modificados con Mg (Figura 4.12) y Zr (Figura 4.13), inicialmente comprendida en valores del 60-65%, desciende ligeramente con el tiempo en reacción, de manera que a las 24 h alcanza valores entre el 50 y el 55%. En el caso de los catalizadores modificados con Ce (Figura 4.10) y La (Figura 4.11), la selectividad a  $\text{H}_2$  evoluciona en sentido inverso; es decir, de valores iniciales relativamente bajos (55% para NiA10Ce y 49 % para NiA6L) en las primeras horas de reacción, evoluciona hasta un valor estable de aproximadamente el 60%. El segundo de los productos principales del reformado, el  $\text{CO}_2$ , presenta para todos los catalizadores un valor inicial de selectividad del 20-25 % con una ligera tendencia a la disminución con el tiempo en reacción. Por último indicar que los valores de selectividad a CO son relativamente bajos en todos los catalizadores, obteniéndose para todos ellos selectividades con valores comprendidos entre el 2 y el 5 % (Figuras 4. 9-13).

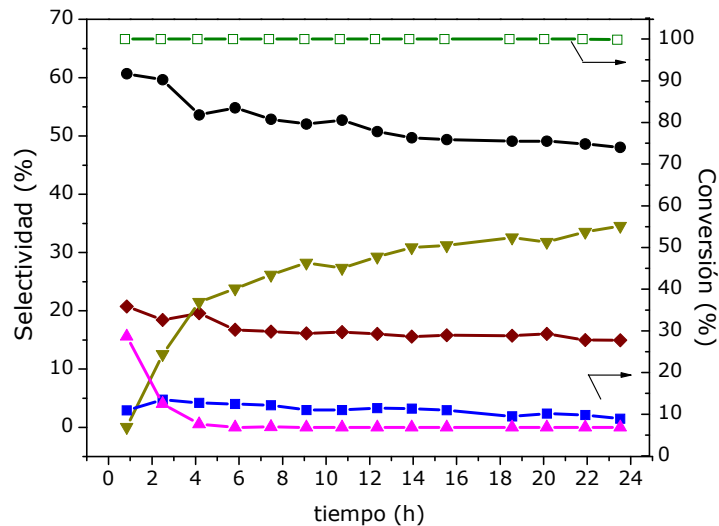


**Figura 4.11.** Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado de etanol con vapor sobre el **catalizador NiA6La** ( $T = 773 \text{ K}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol} = 3$ ,  $\text{GHSV} = 24500\text{h}^{-1}$ ). Selectividad a productos:  $\text{H}_2$ :●,  $\text{CO}_2$ :◆,  $\text{CH}_4$ :▲,  $\text{CO}$ :■,  $\text{C}_2\text{H}_4$ :▼



**Figura 4.12.** Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado de etanol con vapor sobre el **catalizador NiA3Mg** ( $T = 773 \text{ K}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol} = 3$ ,  $\text{GHSV} = 24500\text{h}^{-1}$ ). Selectividad a productos:  $\text{H}_2$ :●,  $\text{CO}_2$ :◆,  $\text{CH}_4$ :▲,  $\text{CO}$ :■,  $\text{C}_2\text{H}_4$ :▼

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr



**Figura 4.13.** Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado de etanol con vapor sobre el catalizador NiA8Zr ( $T = 773 \text{ K}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol} = 3$ ,  $\text{GHSV} = 24500\text{h}^{-1}$ ). Selectividad a productos:  $\text{H}_2$ : ●,  $\text{CO}_2$ : ◆,  $\text{CH}_4$ : ▲,  $\text{CO}$ : ■,  $\text{C}_2\text{H}_4$ : ▼

Se ha realizado un análisis estequiométrico de la distribución de productos  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2$ , a fin de determinar las reacciones que contribuyen al esquema de reacción global de reformado de etanol sobre los catalizadores objeto de estudio. Las reacciones más probables que conducen a la ruptura del enlace C-C son la deshidrogenación de etanol y descomposición del acetaldehído resultante (reacción 1.5 + reacción 1.9) y la reacción de reformado de etileno (reacción 1.8). La estequiometría de estas dos reacciones con respecto a los productos  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  es idéntica, por lo que un estudio de las relaciones molares de estos productos puede aportar información acerca de qué reacciones posteriores a la ruptura C-C se están dando. Las reacciones más importantes a tener en cuenta serán el reformado de metano (reacción 1.17), la reacción WGS (reacción 1.19), la formación de depósitos carbonosos por deshidrogenación de intermedios del tipo  $\text{C}_x\text{H}_y$  (reacciones 1.21 y 1.24) y la hidrogenación de  $\text{CO}$  (reacción 1.18).



Mediante el análisis de la relación molar de los productos  $\text{CH}_4/\text{CO}_x$  puede evaluarse la capacidad del catalizador para transformar los grupos metilo que se generan como intermedios de reacción. Así, si la relación  $\text{CH}_4/\text{CO}_x$  es inferior a 1, es indicativo de que se están transformando los grupos metilo, bien por deshidrogenación para dar lugar a depósitos carbonosos, bien por reformado para dar  $\text{CO}_x$  e  $\text{H}_2$ . También puede suceder que su valor sea próximo a 1 o incluso mayor, lo que indicaría la actividad del catalizador para la metanación de los óxidos de carbono. Continuando con este razonamiento, la producción de  $\text{H}_2$  a partir de las reacciones 1.5 y 1.19 debería de ser igual a la suma de los moles producidos de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ . Por tanto, un parámetro  $\text{H}_2/(\text{CO}_2+\text{CH}_4)$  mayor que la unidad nos indica que existe una producción adicional de  $\text{H}_2$  a partir de la deshidrogenación de intermedios tales como etileno o los grupos metilo, con formación de coque. Si por el contrario se está consumiendo  $\text{H}_2$  en reacciones de metanación, el valor de este parámetro sería inferior a la unidad.

Los resultados de selectividad inicial obtenidos sobre los catalizadores analizados muestran selectividades a  $\text{CH}_4$  y a  $\text{CO}_2$  relativamente elevadas, lo que apunta a un predominio a tiempos iniciales de: (i) la reacción de deshidrogenación de etanol a acetaldehído (reacción 1.5), (ii) la descomposición de acetaldehído a  $\text{CH}_4 + \text{CO}$  (reacción 1.9), y (iii) la reacción de desplazamiento de gas de agua (reacción 1.19). Dada la elevada actividad de estos soportes en deshidratación de etanol (Tabla 4. 14), es probable que también se esté produciendo  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  a partir del reformado de etileno (reacción 1.8) y posterior hidrogenación del  $\text{CO}$  (reacción 1.17).

En la Tabla 4. 15 se recogen los valores iniciales y finales de estos parámetros de actividad calculados para los catalizadores estudiados. La Tabla 4. 15 incluye también los valores de conversión de  $\text{H}_2\text{O}$ , que proporciona información sobre la actividad del catalizador en reacciones de reformado, gasificación y WGS (reacciones que conllevan consumo de  $\text{H}_2\text{O}$ ).

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

**Tabla 4. 15.** Parámetros de evaluación de la actividad en reformado de los catalizadores

Muestra	conversión de H <sub>2</sub> O (%)	CH <sub>4</sub> /CO <sub>x</sub> (mol/mol)	H <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> ) <sup>a</sup> (mol/mol)
NiA			
Inicial	31	0.53	2.0 (50%)
Tras 24 h	18	0.0	3.2 (69%)
NiA10Ce			
Inicial	36	0.68	1.3 (23%)
Tras 24 h	30	0.12	2.7 (63%)
NiA6La			
Inicial	36	1.0	1.0 (0%)
Tras 24 h	22	0.17	2.4 (58%)
NiA3Mg			
Inicial	31	0.71	1.6 (38%)
Tras 24 h	17	0.05	2.9 (66%)
NiA8Zr			
Inicial	24	0.66	1.7 (41%)
Tras 24 h	13	0.0	3.2 (69%)

(a): Entre paréntesis, porcentaje de H<sub>2</sub> producido por deshidrogenación de especies CH<sub>x</sub>, estimado a partir de la relación H<sub>2</sub>/(CO+CH<sub>4</sub>)

Como se observa en la Tabla 4. 15, la conversión inicial de H<sub>2</sub>O se mantuvo en valores inferiores al 40 % para todos los catalizadores. Este resultado pone de relieve la baja capacidad de estos catalizadores para reformar y gasificar completamente los intermedios de reacción bajo las condiciones de operación. Inicialmente, el mayor grado de conversión de H<sub>2</sub>O se registró para los catalizadores NiA6La y NiA10Ce, mientras la menor actividad para el reformado con consumo de H<sub>2</sub>O la presentó el catalizador NiA8Zr. Se observa en todos los catalizadores un descenso en la conversión de H<sub>2</sub>O con el tiempo en reacción que indica la desactivación de los catalizadores en las reacciones de reformado, gasificación y/o WGS. A destacar el comportamiento del catalizador NiA10Ce que presentó la menor desactivación para estas reacciones tras 24 h en operación.

El análisis de los productos iniciales de reacción obtenidos para el catalizador de Ni soportado sobre alúmina pura (NiA, Tabla 4. 15) dio lugar tanto a un valor bajo en la relación CH<sub>4</sub>/CO<sub>x</sub> como a un valor elevado del

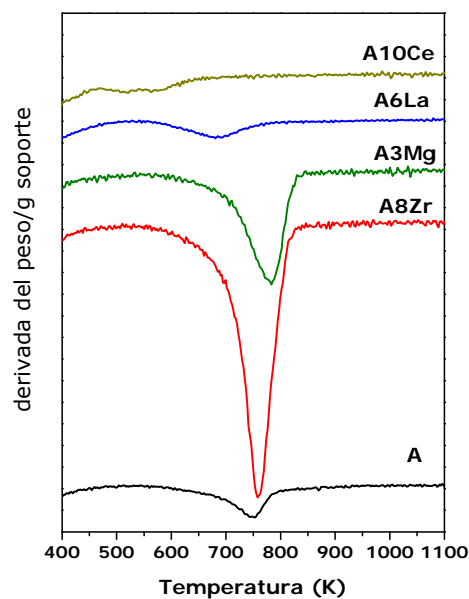
parámetro  $H_2/(CO_2+CH_4)$ , lo que indica una alta tendencia del catalizador a deshidrogenar los grupos  $CH_3$  procedentes de la ruptura C-C y/o el etileno formado en el soporte, produciendo depósitos carbonosos e  $H_2$ . Por el contrario, se observa que la distribución de productos iniciales obtenidos con el catalizador NiA6La representa el caso opuesto en el que se cumplen las relaciones  $CH_4 = (CO + CO_2)$  y  $H_2 = (CO_2 + CH_4)$ . Por tanto, inicialmente este catalizador es únicamente activo en las reacciones de deshidrogenación de etanol, descomposición de acetaldehído y WGS y no tienen lugar reacciones de deshidrogenación de intermedios conducentes a la producción de depósitos carbonosos. Los restantes catalizadores estudiados presentan valores iniciales de  $CH_4/CO_x$  inferiores a 1 y de  $H_2/(CO_2+CH_4)$  superiores a 1, lo que indica que desde los primeros minutos en reacción existe una importante producción de  $H_2$  a partir de la deshidrogenación de intermedios  $C_xH_y$  adsorbidos en superficie, con formación de depósitos carbonosos. Esta actividad inicial en formación de coque disminuye en función del óxido añadido al soporte siguiendo la secuencia: NiA > NiA8Zr > NiA3Mg > NiA10Ce.

Como se comentó anteriormente, para todos los catalizadores se observa una variación en la distribución de productos indicativa de una evolución del catalizador bajo condiciones de reacción probablemente asociada a fenómenos de desactivación. Se observa que este proceso de desactivación (Figuras 4. 9-13) comienza tanto antes cuanto mayor es la tendencia inicial del catalizador a la formación de coque estimada por la relación  $H_2/(CO_2+CH_4)$  de la Tabla 4. 15. La evolución de los productos (Figuras 4. 9-13) tiene lugar en las primeras horas de reacción hasta alcanzar una nueva composición de la corriente gaseosa de productos que se mantiene estable a partir de ese momento. La selectividad a  $C_2H_4$  alcanzada tras 24 h permite una evaluación aproximada del grado de desactivación sufrido por el catalizador. Este grado de desactivación disminuye con la naturaleza del soporte siguiendo la secuencia NiA8Zr > NiA > NiA3Mg > NiA10Ce > NiA6La. En este estado final, se observa que la formación de  $H_2$  por deshidrogenación de  $C_xH_y$  se ha convertido en la principal vía de producción de  $H_2$  para todos los catalizadores.

#### 4.3.4. Caracterización de catalizadores y soportes usados

##### 4.3.4.1. Análisis Termogravimétrico (TG-OTP)

Se realizaron oxidaciones a temperatura programada (OTP) de los soportes y catalizadores usados en reacción, con el fin de caracterizar los depósitos que puedan haberse formado. El ensayo de oxidación a temperatura programada sobre los soportes usados se siguió mediante análisis termogravimétrico, y los perfiles obtenidos se representan en la Figura 4. 14. Se observa que el único fenómeno de pérdida de peso para los soportes usados tiene lugar en el intervalo de temperaturas comprendido entre 600 y 800 K, y con las menores temperaturas de oxidación para los soportes A10Ce y A6La.



**Figura 4. 14.** Termogramas correspondientes a la oxidación térmica programada de los catalizadores usados

Los resultados de la cuantificación de las pérdidas de peso asociadas a la oxidación de los depósitos se han resumido en la Tabla 4. 16.

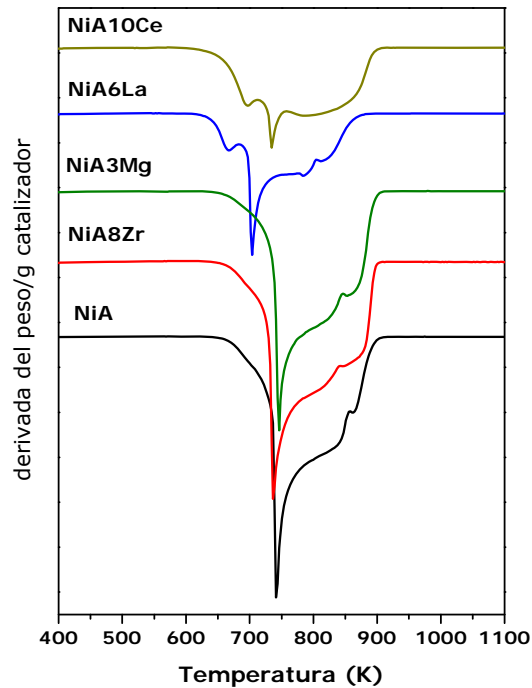
**Tabla 4. 16.** Pérdidas de masa registradas en los soportes usados a partir del análisis termogravimétrico

Muestra	g depositados/g soporte	g depositados/g de etanol convertido
A	0.046	0.00021
A10Ce	0.042	0.00020
A6La	0.042	0.00019
A3Mg	0.104	0.00047
A8Zr	0.172	0.00079

A pesar de la elevada actividad en reacción de estos soportes, los datos de la Tabla 4. 16 muestran que en todos los casos la cantidad depositada fue muy pequeña. Los depósitos más importantes se obtuvieron sobre los soportes A8Zr y A3Mg, lo que puede estar relacionado con la actividad observada para estas muestras en reacciones secundarias que dan lugar a ciertas cantidades de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, acetona y acetaldehído. La pérdida de peso detectada sobre los soportes A, A6La y A10Ce es considerablemente menor y puede asumirse que se debe únicamente a intermedios de reacción que quedaron en la superficie al finalizar el ensayo.

Los análisis TG-OTP de los catalizadores usados están representados en la Figura 4. 15.

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

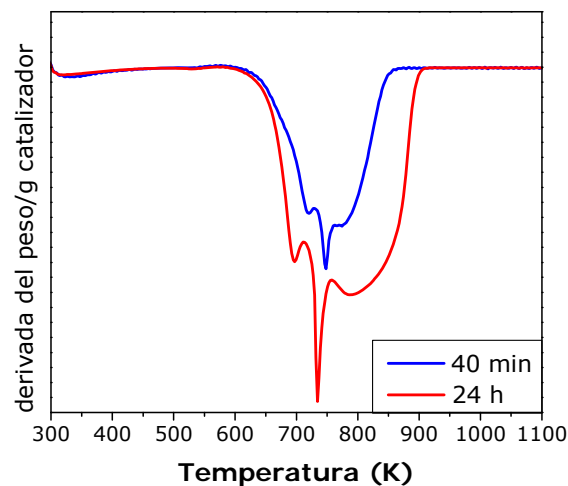


**Figura 4. 15.** Termogramas correspondientes a la oxidación térmica programada de los catalizadores usados

Todos los catalizadores usados presentan un perfil complejo de pérdidas de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 600 y 900 K, compuesto por múltiples componentes que ponen de manifiesto la existencia de distintos tipos de depósitos. En el perfil OTP de los catalizadores NiA10Ce y NiA6La se distingue un primer pico a temperaturas bajas (660 - 700 K) que puede atribuirse a la gasificación de especies carbonato formadas en superficie, dada la facilidad de los óxidos de Ce y La para carbonatarse [44]. El pico de oxidación centrado a temperaturas entre 700 y 750 K está causado por la gasificación de especies carbonosas reactivas, identificadas por diversos autores [45, 46] como depósitos procedentes de la deshidrogenación de intermedios  $C_xH_y$ . Las pérdidas de peso a mayor temperatura son debidas a la oxidación de

depósitos de coque con cierto grado de grafitización. Estos depósitos más difícilmente gasificables han sido atribuidos a la descomposición de  $\text{CO}_2$  y/o reacción de desproporción de  $\text{CO}$  [45, 46]. Como se observa en la Figura 4. 15, para los catalizadores NiA, NiA3Mg y NiA8Zr, las especies carbonosas procedentes de deshidrogenación de intermedios  $\text{C}_x\text{H}_y$  son oxidadas a 750 K, mientras que la presencia de Ce o La desplaza la gasificación de dichas especies a temperaturas menores. Este hecho indica que los elementos Ce y La facilitan la gasificación de los compuestos carbonosos depositados en la superficie del catalizador [47].

A fin de determinar cualitativamente la velocidad de formación de estos depósitos de coque, se realizó el análisis TG-OTP de uno de los catalizadores estudiados (NiA10Ce) a los 40 min en reacción de reformado de etanol con vapor. Las condiciones del ensayo de actividad y de la posterior oxidación a temperatura programada fueron idénticas que para las muestras sometidas a reacción durante 24 h, lo que permite comparar ambos resultados en la Figura 4. 16.



**Figura 4. 16.** Termogramas correspondientes a la oxidación térmica programada del catalizador NiA10Ce usado a distintos tiempos de reacción.

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

---

En los perfiles de OTP obtenidos para el catalizador NiA10Ce tras 40 min y 24 en reacción (Figura 4. 16) se puede observar que la mayor parte del coque formado para tiempos de reacción superiores a 40 min corresponde con especies carbonosas de elevada temperatura de oxidación. Por otro lado, la cuantificación de los depósitos existentes en la muestra expuesta durante 40 minutos en reacción dio un resultado de 0.906 g de coque por gramo de catalizador, lo que representa el 50% de la masa depositada sobre este mismo catalizador en un ensayo de 24 h (1.75 g de C/ g catalizador, Tabla 4. 17). Estos datos indican que la mayor parte del coque se forma en los primeros minutos de reacción, y además, como se ha indicado, esta rápida formación de coque procede de las reacciones de deshidrogenación de intermedios  $C_xH_y$  [45].

En la Tabla 4. 17 se recogen los resultados obtenidos en la cuantificación de la pérdida de peso observada durante el tratamiento de oxidación sobre los catalizadores usados durante 24 horas en reformado. La masa depositada por gramo de catalizador es muy alta en comparación con la depositada sobre los soportes (Tabla 4. 16), lo que indica que la mayoría del coque se ha originado a partir de reacciones de deshidrogenación y polimerización que tienen lugar sobre la superficie de Ni.

**Tabla 4. 17.** Cantidad de carbono depositado en los catalizadores usados a partir del análisis termogravimétrico

Muestra	g C/g catalizador	mol C/mol etanol convertido
NiA	2.654	0.0463
NiA10Ce	1.750	0.0308
NiA6La	1.497	0.0297
NiA3Mg	2.958	0,0530
NiA8Zr	2.833	0.0495

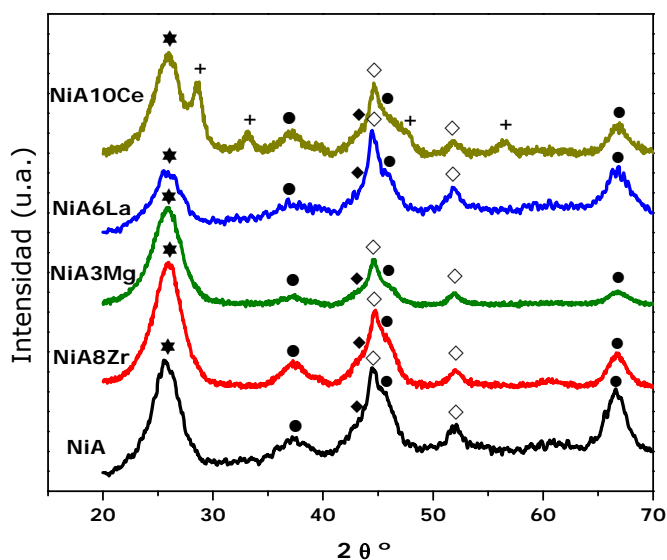
De los datos de la cuantificación del carbón formado sobre los catalizadores (Tabla 4. 17), se observa un orden decreciente en la cantidad de coque depositado sobre las muestras usadas según la secuencia: NiA3Mg >



NiA8Zr > NiA >> NiA10Ce > NiA6La. A destacar el notable descenso en la capacidad de formación de coque observada para las muestras conteniendo Ce y La. Diversos autores han descrito la capacidad de los óxidos de elementos lantánidos para gasificar los precursores de coque [6, 7].

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

En la Figura 4. 17 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los catalizadores tras su utilización en la reacción de reformado de etanol durante 24 horas.



**Figura 4. 17** Difractogramas de rayos X de catalizadores usados. Fases cristalinas:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (●),  $\text{Ni}^0$  (◇),  $\text{NiO}$  (◆),  $\text{CeO}_2$  (+) y grafito (★)

Las reflexiones debidas a las fases cristalinas de Ni metálico (JCPDS 4-850),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 29-063) y  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 34-394) que se observaron en los difractogramas de rayos X de los catalizadores frescos (Figura 4. 6), siguen

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

---

estando presentes tras el uso de los catalizadores en reacción. No obstante, se han detectado dos diferencias importantes en los catalizadores usados respecto de los reducidos frescos: (i) se observa un nuevo pico de difracción ancho a un ángulo de Bragg de  $25^\circ$  característico de carbono grafitico (JCPDS 75-1621), que indica la existencia de cantidades importantes de coque sobre estas muestras; (ii) aparece una contribución a  $43.3^\circ$  que se atribuye al pico de difracción más intenso de la fase NiO (JCPDS 78-643).

La Tabla 4. 18 resume los diámetros de las partículas cristalinas calculados para los catalizadores usados aplicando la ecuación de Debye-Scherrer. La comparación de estos diámetros con los calculados por la misma técnica para los catalizadores frescos (Tabla 4. 10) permite detectar si han tenido lugar procesos de sinterización de las partículas metálicas durante el ensayo de actividad.

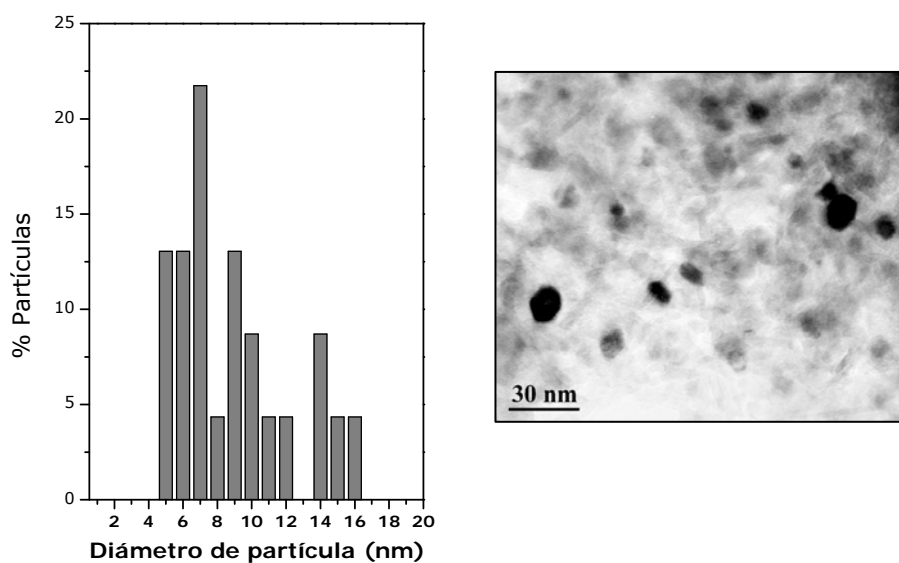
**Tabla 4. 18.** Tamaño medio de partícula cristalina de catalizadores usados, obtenido a partir de DRX mediante la ecuación de Scherrer.

Muestra	$D_p$ Ni <sup>o</sup> (nm)
NiA	15
NiA10Ce	11
NiA6La	11
NiA3Mg	12
NiA8Zr	12

Los resultados recogidos en la Tabla 4. 18 muestran que las partículas de Ni sufren cierta sinterización y oxidación bajo las condiciones de reacción. El crecimiento del tamaño de partícula Ni se ha detectado para todos los catalizadores estudiados, siendo especialmente importante para el catalizador NiA.

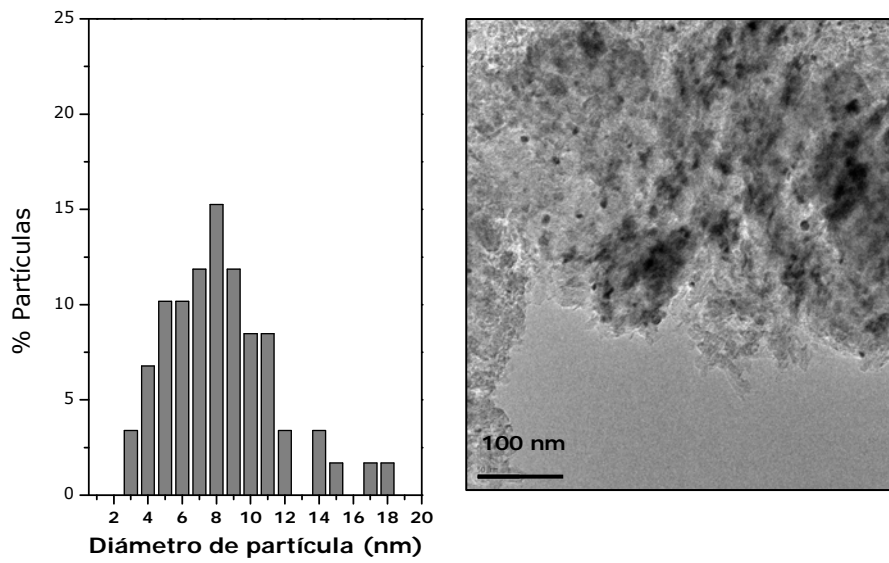
4.3.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las Figuras 4.18-22 muestran la distribución de tamaño de partícula obtenida a partir del conteo de las partículas de Ni observadas en las micrografías de TEM de los catalizadores usados.

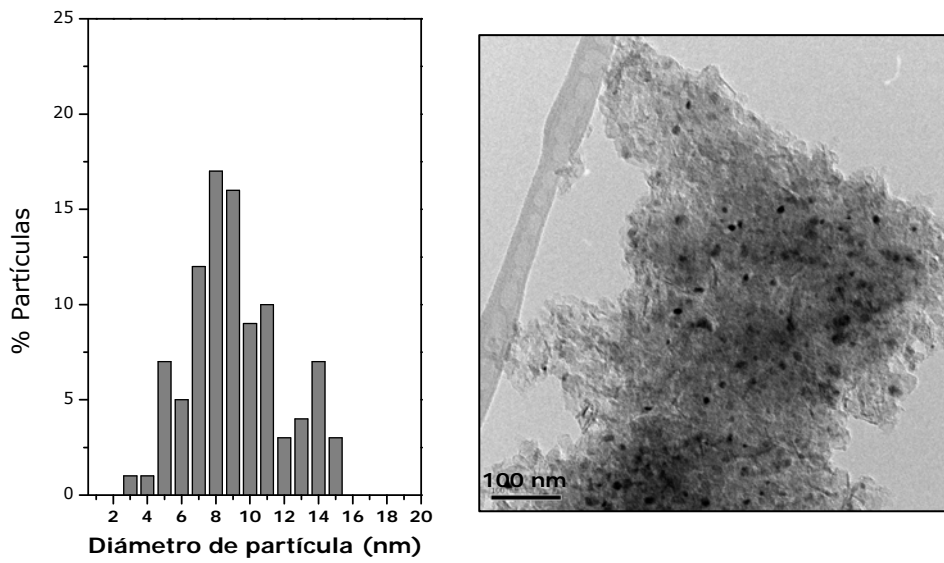


**Figura 4. 18.** Distribución de tamaño de partícula de Ni y micrografía TEM representativa del catalizador NiA tras su uso en reacción

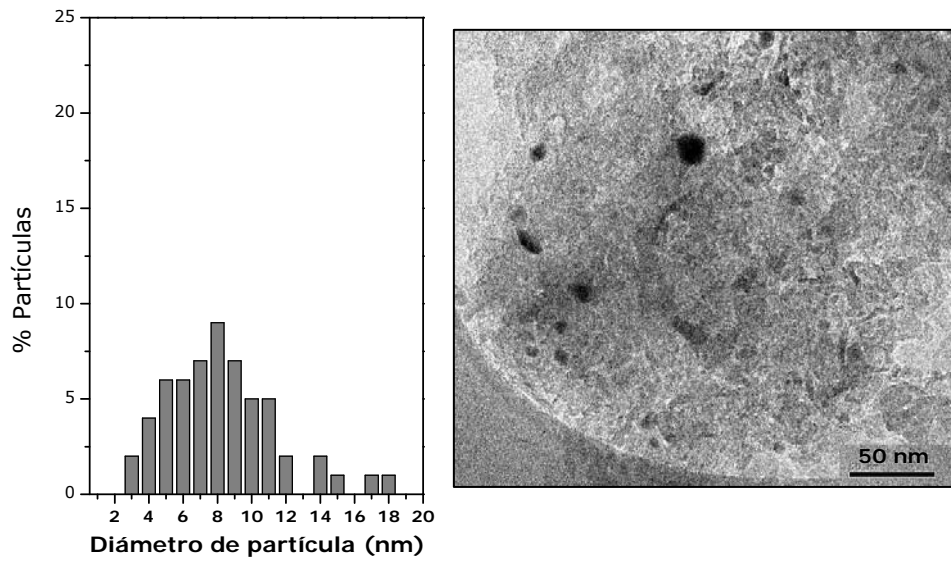
#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr



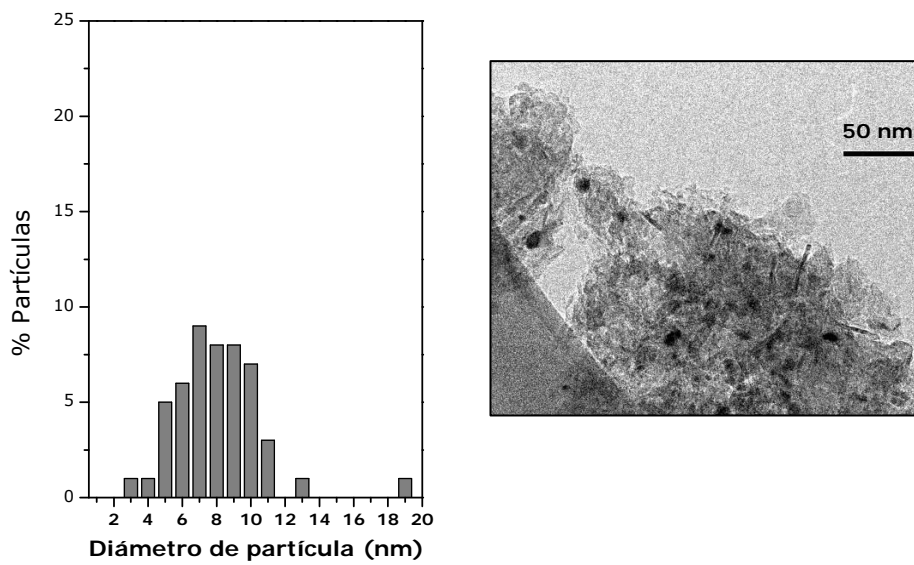
**Figura 4. 20.** Distribución de tamaño de partícula de Ni y micrografía TEM representativa del catalizador NiA10Ce tras su uso en reacción



**Figura 4. 19.** Distribución de tamaño de partícula de Ni y micrografía TEM representativa del catalizador NiA6La tras su uso en reacción



**Figura 4. 21.** Distribución de tamaño de partícula de Ni y micrografía TEM representativa del catalizador NiA3Mg tras su uso en reacción



**Figura 4. 22.** Distribución de tamaño de partícula de Ni y micrografía TEM representativa del catalizador NiA8Zr tras su uso en reacción

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

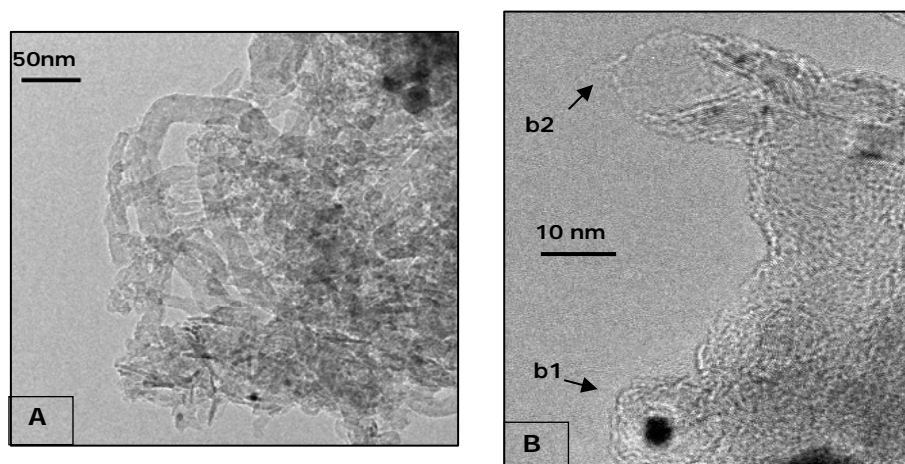
---

En la Tabla 4. 19 se representa el tamaño medio de la fase metálica calculado con estos datos. El diámetro obtenido por esta técnica es algo menor que el obtenido a partir de la difracción de rayos X, debido a que por TEM pueden observarse también las partículas < 4 nm que eran invisibles para DRX. Se observa que el tamaño medio de las partículas de Ni detectadas por TEM es similar para todos los catalizadores de Ni usados y la distribución del tamaño de partícula es amplia, abarcando partículas desde los 3 hasta los 19 nm.

**Tabla 4. 19.** Tamaño medio de partícula de Ni medida a partir de las micrografías TEM de catalizadores usados

Muestra	Dp Ni (nm)
NiA	9
NiA10Ce	10
NiA6La	9
NiA3Mg	9
NiA8Zr	8

Por medio de esta técnica se ha observado que todos los catalizadores estudiados forman filamentos carbonosos, como los mostrados en la Figura 4. 23-A. En bibliografía [1], la formación de estos filamentos se asocia a un proceso de descomposición de intermedios CO<sub>x</sub> sobre las partículas de Ni, produciéndose C capaz de disolverse en la fase Ni y precipitar dando lugar al crecimiento de un filamento con la partícula de Ni en su extremo (Figura 4. 23-b2). También se ha detectado mediante esta técnica la presencia de coque encapsulando las partículas metálicas, como puede apreciarse en el detalle b1 de la Figura 4. 23.



**Figura 4. 23.** Micrográficas de depósitos carbonosos sobre catalizadores usados. A) Vista general de filamentos sobre el catalizador NiA. B) Detalle de partícula de Ni encapsulada por coque (b1) y huella dejada por partícula de Ni en el extremo de un filamento carbonoso (b2), coexistiendo en la misma muestra usada

## 4.4. Discusión

### 4.4.1. Estructura y actividad de los soportes

La caracterización físico-química de los soportes mediante las técnicas de isothermas de adsorción de  $N_2$ , difracción de rayos X y espectroscopía electrónica de rayos X ha puesto de manifiesto que los elementos La, Mg y Zr se han depositado de forma altamente dispersa sobre la superficie del soporte  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Estos elementos tienen capacidad para incorporarse en las vacantes de  $Al^{3+}$  existentes en la superficie de la alúmina, y, en el caso de Mg y La, incluso pueden difundir hacia el interior de la estructura con formación de aluminatos [13, 23, 24]. Teniendo en cuenta el contenido de estos elementos en los soportes (Tabla 4. 1), el resultado es coherente con los valores límites que se recogen en bibliografía para la dispersión de estos iones sobre alúmina:  $8.5 \mu\text{mol La}/\text{m}^2$  [13],  $19 \mu\text{mol Mg}/\text{m}^2$  [48] y  $6.6 \mu\text{mol Zr}/\text{m}^2$  [24]. Para el caso del depósito de cerio sobre el soporte  $Al_2O_3$ , Damyanova y cols. [17] determinaron

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

---

un límite de dispersión de dicho elemento sobre la superficie de la alúmina igual a  $0.8 \mu\text{mol Ce}/\text{m}^2$ . Este valor es inferior al contenido en Ce utilizado en el soporte A10Ce ( $3.0 \mu\text{mol Ce}/\text{m}^2$ , Tabla 4. 1.) y está en línea con la observación mediante DRX de especies cristalinas de  $\text{CeO}_2$  en el soporte A10Ce (Figura 4. 2) consecuencia de la superación de dicho límite de dispersión. Sin embargo, los agregados  $\text{CeO}_2$  no parecen dar lugar a un bloqueo parcial de poros del soporte, a juzgar por los resultados obtenidos mediante isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$ . Esto puede deberse bien a la capacidad del Ce para estabilizar el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  frente a la sinterización térmica durante la calcinación [49], o bien a que los agregados de  $\text{CeO}_2$  aporten área superficial al soporte.

La presencia de distintos elementos depositados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no afecta en gran medida a la acidez total de la superficie de los soportes evaluada mediante adsorción-desorción de  $\text{NH}_3$ . Esto explica la elevada actividad en deshidratación de etanol tanto de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura como de las alúminas modificadas con los diferentes elementos añadidos (Tabla 4. 14) [43]. No obstante, la introducción de los elementos Ce, La, Mg o Zr produjo variaciones en la proporción de centros ácidos débiles, intermedios y fuertes. En la Tabla 4. 5 se observó que la adición de Ce o La al soporte produce una disminución de la densidad de centros ácidos de tipo 2. Atendiendo a los resultados de los ensayos de actividad (Tabla 4. 14), son precisamente los soportes A6La y A10Ce los que presentan la menor selectividad a  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Este hecho apunta a que la actividad en deshidratación de etanol está asociada a los centros ácidos denominados tipo 2, que han sido asignados a centros ácidos de Lewis de fortaleza intermedia. Esta afirmación se apoya en el mecanismo propuesto por Di Cosimo y cols. [43], en el que la deshidratación de etanol tiene lugar sobre pares ácido-base de Lewis en los cuales el ácido ha de presentar fortaleza media-alta.

Además de la actividad asociada a los centros ácidos, en los soportes modificados con Ce, Zr, La y Mg se detectó actividad asociada a la basicidad y/o capacidad oxidante de los elementos añadidos a la alúmina que producen otras reacciones secundarias que dan lugar a pequeñas cantidades de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , acetaldehído y acetona [43, 50].



#### 4.4.2. Estructura de los catalizadores

La modificación del soporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con Ce, La, Mg y Zr modula las características morfológicas de las fases de Ni, ya que la presencia de estos elementos sobre la superficie de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  afecta en cierta medida a la incorporación del Ni al sistema durante la calcinación. La presencia de picos de reducción a 960 y 1050 K en los perfiles de reducción de todos los catalizadores estudiados (Figura 4. 4) indica que un cierto porcentaje del Ni añadido se ha incorporado formando especies aluminato de níquel. Si bien la temperatura de calcinación no fue suficiente para la formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  por difusión de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  dentro de la estructura [12], es muy común que en sistemas Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se llegue a formar una espinela a nivel superficial, dada la facilidad de los átomos de Ni para ocupar las vacantes de Al existentes en la superficie de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante la preparación del catalizador [40]. El carácter superficial de los aluminatos formados se pone de manifiesto en el análisis XPS, tanto por el desplazamiento a mayores energías de ligadura del nivel interno Ni 2p como por la relación atómica Ni/Al calculada mediante esta técnica (Tabla 4.12). En el perfil RTP de los catalizadores con Mg y La se observó una menor proporción de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  *bulk* ( $T_r > 1000$  K) con respecto al catalizador de referencia NiA (Figura 4. 4). Este hecho podría ser consecuencia de la fácil formación de  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  superficiales [13, 23]. La formación de estos compuestos supone la incorporación de cationes La y Mg en la superficie de la alúmina, en competición con el Ni, que, al ser añadido al sistema posteriormente, encuentra los sitios de la espinela ocupados [47, 51]. Esta formación de aluminatos de La y Mg superficiales podría también explicar que las relaciones atómicas superficiales La/Al y Mg/Al calculadas por XPS para los catalizadores calcinados se mantengan en valores parecidos a los de soportes (Tabla 4.12 y Tabla 4. 6). La incorporación del níquel formando especies con distinta interacción con el soporte tiene un efecto en el tamaño de partícula metálica y en la dispersión metálica alcanzadas tras la reducción. Puesto que la activación de los catalizadores tiene lugar a 923 K, parte de las especies  $\text{NiAl}_x\text{O}_y$  (consumo de hidrógeno II en la Figura 4. 4) puede reducirse dando lugar a partículas  $\text{Ni}^0$  de muy pequeño tamaño y muy dispersas. La aparición de estas partículas de  $\text{Ni}^0$

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

---

de tamaño pequeño hace disminuir el tamaño medio de partícula calculado por difracción de rayos X respecto de las muestras calcinadas, ya que en estado calcinado las especies  $\text{NiAl}_x\text{O}_y$  son invisibles a la técnica DRX [33].

El tamaño de partícula de  $\text{Ni}^0$  calculado a partir de la quimisorción de hidrógeno (Tabla 4.11) resulta ser aproximadamente 2 veces el obtenido mediante difracción (Tabla 4. 10), lo que pudiera estar asociado a la formación de una capa de aluminato de níquel rodeando las partículas de  $\text{NiO}$ , fenómeno que ha sido descrito por diversos autores [11, 40, 52]. La reducción de esta capa de aluminato conducirá por un lado a átomos de Ni metálico que migran hacia la partícula de  $\text{Ni}^0$  y por otro lado a la segregación de especies  $\text{Al}_x\text{O}_y$  que permanecen recubriendo parcialmente la partícula de  $\text{Ni}^0$  [10]. Las especies  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , si bien presentan huecos y poros que garantizan el acceso de la fase gaseosa durante la reducción del catalizador, pueden hacer inaccesible la partícula de Ni metálico a la quimisorción de hidrógeno a temperatura ambiente [40]. La reducción de la capa  $\text{NiAl}_x\text{O}_y$  superficial explica igualmente que la señal Ni 2p detectada mediante XPS tras la reducción sea casi 10 veces menor que en la muestra calcinada. Al tratarse de una técnica superficial, no puede acceder a través de los agregados  $\text{Al}_x\text{O}_y$  hasta la partícula de Ni, y por ello la señal de Ni registrada está muy atenuada [10]. Dentro de los catalizadores estudiados, la relación atómica superficial  $\text{Ni}/(\text{Al}+\text{M})$  más elevada se encontró para las muestras  $\text{NiA3Mg}$  y  $\text{NiA6La}$  en estado calcinado (Tabla 4.12), indicando que se alcanza una mayor distribución superficial de Ni cuando existen especies Mg o La en el soporte. La estimación del tamaño de partícula de Ni a partir de los difractogramas de rayos X (Tabla 4. 10) también mostró que los catalizadores que presentan los menores tamaños de partícula de Ni fueron las muestras  $\text{NiA3Mg}$  y  $\text{NiA6La}$ . Así mismo, ambos catalizadores presentaron los mayores valores de dispersión metálica medida por quimisorción de hidrógeno (Tabla 4.11). Estos resultados apuntan a que la presencia de los aluminatos de Mg y La superficiales contribuye a mejorar la dispersión de las fases de níquel.

#### 4.4.3. Relación actividad-estructura en los catalizadores

Los ensayos de actividad en reformado de etanol realizados para los catalizadores estudiados mostraron una evolución de los productos con el tiempo en reacción caracterizada por una desactivación de la capacidad de los catalizadores para romper los enlaces C-C (Figuras 4.9-13). Esta desactivación puede estar relacionada con la formación de distintos depósitos carbonosos en la superficie de los catalizadores, como ha mostrado la caracterización de las muestras usadas (apartado 4.3.4). El estudio de la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador NiA10Ce a distintos tiempos de reacción (Figura 4. 16) indica que los depósitos carbonosos formados a tiempos cortos proceden mayoritariamente de la deshidrogenación de intermedios de reacción  $C_xH_y$ , como demuestra su temperatura de gasificación en el intervalo comprendido entre 700 y 750 K [45, 46]. Estos depósitos, según la bibliografía sobre el tema, tienen tendencia a encapsular las partículas de Ni, tal y como se ha observado en las micrografías de TEM (Figura 4. 23). Este fenómeno de encapsulación será probablemente el responsable de la pérdida de capacidad de ruptura del enlace C-C que se deriva de la evolución de productos que tiene lugar en las primeras horas de reacción sobre los catalizadores (Figuras 4.9-13). Esta afirmación se apoya en el hecho de que la desactivación ocurre tanto antes cuanto mayor es la tendencia inicial a formar coque, evaluada a través del parámetro  $H_2/(CO_2+CH_4)$  (Tabla 4. 15).

Tras el proceso inicial de desactivación parcial observado para los catalizadores durante las primeras horas en reacción, la corriente gaseosa de productos alcanza una nueva composición estable. El estudio de los depósitos carbonosos a distintos tiempos en reacción (Figura 4. 16) muestra que la formación de coque a tiempos largos se compone mayoritariamente de especies gasificables a 800 K que, como se ha indicado, han sido asignadas a C procedente de la descomposición de  $CO_x$  [46]. Dentro de este tipo de depósitos estarán incluidos los filamentos carbonosos [45], que tienen gran facilidad para formarse en los catalizadores de níquel a través de la disolución de C en las partículas metálicas [1]. La existencia de este tipo de filamentos se confirmó mediante el análisis por TEM de los catalizadores usados (Figura 4. 23). Los

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

---

filamentos pueden crecer sin que se produzca la desactivación de la partícula, lo que explicaría el comportamiento estable de los catalizadores una vez han sufrido el primer proceso de desactivación por encapsulación parcial de las partículas de Ni por depósitos carbonosos. El crecimiento de las fibras carbonosas produce un desplazamiento de las partículas de Ni desde su ubicación inicial, produciendo una pérdida de contacto metal-soporte. Este fenómeno puede ser una causa secundaria de la evolución de  $C_2H_4$  observada en los gases de salida, ya que las partículas de Ni desplazadas no podrían transformar el etileno procedente de la deshidratación de etanol en los centros ácidos del soporte (Tabla 4. 14).

La coexistencia de los dos tipos de coque descritos sobre los catalizadores usados en reformado de etanol queda ilustrada en la Figura 4. 23-B.

La introducción de distintos óxidos en el soporte de alúmina puede tener un efecto importante en la capacidad del catalizador para gasificar los precursores de coque. La relativamente baja relación molar  $H_2/(CO_2+CH_4)$  obtenida para los catalizadores NiA6La y NiA10Ce (Tabla 4. 15) apunta a una menor tendencia de estos sistemas para formar depósitos carbonosos. La cuantificación de los depósitos carbonosos por medio del análisis TG-OTP de los catalizadores usados también mostró que estos catalizadores fueron los que produjeron menores cantidades de depósitos carbonosos (Tabla 4. 17). Esta menor formación de coque puede estar asociada a la conocida capacidad del óxido de La y Ce para favorecer la gasificación de depósitos carbonosos coque [6, 7]. La relativamente elevada conversión de  $H_2O$  para los catalizadores modificados con La y Ce (Tabla 4. 15) confirma la capacidad de estos sistemas para favorecer las reacciones de gasificación, mediante activación de la molécula de  $H_2O$ .

En el caso del catalizador NiA6La, una segunda causa de la inhibición de coque podría ser el menor tamaño de las partículas de  $Ni^0$  observado en estos catalizadores (Tabla 4. 10 y Tabla 4.11), ya que para partículas de Ni < 4-5 nm la formación de filamentos carbonosos se encuentra impedida [53]. Sin embargo, el catalizador NiA3Mg que presentaba un tamaño de partícula de Ni metálico similar al catalizador NiA6La (Tabla 4. 10 y Tabla 4.11), dio muestras

de una importante formación de coque y desactivación de la capacidad de ruptura C-C. Este hecho indica que los depósitos formados a partir de las reacciones de deshidrogenación de  $C_xH_y$  son la principal causa de desactivación de los catalizadores, y que la capacidad para gasificar los precursores carbonosos es clave para conseguir un catalizador estable.

La baja estabilidad y elevada formación de depósitos detectada en los catalizadores NiA3Mg y NiA8Zr podría estar relacionada con: i) una baja capacidad de gasificación de precursores de coque, como revela su baja conversión de agua (Tabla 4. 15), y ii) una mayor actividad en deshidratación de etanol para dar etileno, molécula que presenta una elevada tendencia a deshidrogenar dando lugar a depósitos carbonosos [1]. Esto último se apoya en la mayor selectividad a  $C_2H_4$  observada para estos catalizadores a tiempos largos de reacción (Figuras 4.12 y 4.13), que podría estar causada por la mayor proporción de centros ácidos de tipo 2 en los respectivos soportes (Tabla 4. 5), centros que se han asociado a la actividad en dicha reacción.

Por último, señalar que la caracterización de los catalizadores usados mediante las técnicas DRX y TEM mostró que únicamente la muestra NiA presenta indicios de sinterización. En general el tamaño de partícula de Ni se ve poco afectado por las condiciones de reacción en estos catalizadores, por lo que las diferencias de estabilidad observadas entre los distintos sistemas estarán más probablemente causadas por la distinta capacidad de los soportes para participar en reacciones de gasificación.

## **4.5. Conclusiones**

A partir de los resultados obtenidos en la preparación, caracterización y reactividad de los catalizadores de Ni soportados sobre  $\gamma-Al_2O_3$  modificada con Ce, Mg, La y Zr, y de la discusión de los mismos se han extraído las siguientes conclusiones:

1. Los elementos Mg, La y Zr se depositaron de forma dispersa en la

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

---

superficie de alúmina, mientras que el óxido de Ce forma agregados de  $\text{CeO}_2$ . La adición de estos elementos no afecta significativamente a las características texturales ni a la acidez global de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , aunque sí tienen influencia en la distribución de la fortaleza de los distintos centros ácidos de la superficie. Además, la inserción de elementos Mg, La, Zr ó Ce en el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  introduce nuevos centros activos en transformaciones secundarias de la molécula de etanol. Sin embargo, ni la introducción de nuevos centros activos ni la modificación de los centros ácidos de la superficie evitan que el producto mayoritario sea etileno procedente de la deshidratación de etanol.

2. La incorporación de las especies de Ni en la superficie del soporte se ve afectada por la naturaleza del mismo. La modificación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con iones  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{La}^{3+}$  da lugar a una mayor dispersión metálica de la fase Ni. Este efecto se atribuye a la formación de compuestos  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{LaAlO}_3$  superficiales que impiden la difusión de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  hacia el interior de la red de alúmina.

3. Los ensayos de actividad en reformado de etanol mostraron una desactivación parcial de los catalizadores, debida a la formación masiva de depósitos carbonosos con tendencia a encapsular las partículas metálicas durante las primeras horas de reacción. Dicha desactivación consistió en la pérdida parcial de la capacidad de ruptura del enlace C-C, asociado a la fase metálica, mientras que el soporte mantuvo su actividad en deshidratación de etanol.

4. La introducción de La y Ce en el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da lugar a los catalizadores con el mejor comportamiento en reformado de etanol. El catalizador NiA6La resultó el más estable de entre los sistemas estudiados, debido a su capacidad para gasificar los precursores de coque y, en menor medida, a que la formación de filamentos carbonosos se encuentra parcialmente impedida por el menor tamaño de partícula de los cristales de Ni en este catalizador. La estabilidad del catalizador NiA10Ce se asocia a su elevada capacidad para gasificar las especies  $\text{CH}_x$  por reacción con  $\text{H}_2\text{O}$ .

5. La adición de Mg y Zr no condujo a mejores significativas con respecto al sistema de referencia soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura. El soporte con Mg, a pesar de dispersar adecuadamente la fase activa de Ni, no aporta capacidad de gasificación de los numerosos depósitos carbonosos que se forman en las condiciones de reacción, por lo que presenta una baja estabilidad. El soporte de alúmina modificada con Zr presenta una elevada tendencia a deshidratar etanol formando etileno, precursor de los depósitos carbonosos. A este efecto negativo se suma la peor dispersión metálica y la baja capacidad del catalizador Ni8Zr para gasificar los precursores de coque, lo que explica la mayor desactivación de este catalizador y su peor comportamiento catalítico en general.

#### 4.6. **Bibliografía**

- [1] C. H. Bartholomew, *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A-General 212, 17-60 (2001).
- [2] F. Marino, G. Baronetti, M. Jobbagy y M. Laborde, *Cu-Ni-K/gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$  supported catalysts for ethanol steam reforming Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction*. Applied Catalysis A-General 238, 41-54 (2003).
- [3] T. Yamaguchi, *Application of  $\text{ZrO}_2$  as a catalyst and a catalyst support*. Catalysis Today 20, 199-217 (1994).
- [4] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides y X. E. Verykios, *Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications*. Chemical Communications 851-852 (2001).
- [5] D. Srinivas, C. V. V. Satyanarayana, H. S. Potdar y P. Ratnasamy, *Structural studies on NiO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for steam reforming of ethanol*. Applied Catalysis A-General 246, 323-334 (2003).
- [6] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides y X. E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*. Catalysis Today 75, 145-155 (2002).
- [7] S. B. Wang y G. Q. Lu, *Role of CeO<sub>2</sub> in Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane*. Applied Catalysis B-Environmental 19, 267-277 (1998).
- [8] A. Akande, R. O. Idem y A. K. Dalai, *Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production*. Applied Catalysis A-General 287, 159-175 (2005).

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

---

- [9] H. V. Fajardo y L. F. D. Probst, *Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spherical catalysts*. Applied Catalysis A-General 306, 134-141 (2006).
- [10] P. Salagre, J. L. G. Fierro, F. Medina y J. E. Sueiras, *Characterization of nickel species on several gamma-alumina supported nickel samples*. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 106, 125-134 (1996).
- [11] R. Lamber y G. Schulzekloff, *Characterization of microstructures in nickel alumina catalysts by analytical electron-microscopy*. Surface Science 258, 107-118 (1991).
- [12] J. M. Rynkowski, T. Paryjczak y M. Lenik, *On the nature of oxidic nickel phases in NiO/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Applied Catalysis A-General 106, 73-82 (1993).
- [13] M. Bettman, R. E. Chase, K. Otto y W. H. Weber, *Dispersion studies on the system La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Catalysis 117, 447-454 (1989).
- [14] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniowska, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure Appl Chem 57, 603-619 (1985).
- [15] T. Yamamoto, T. Hatsui, T. Matsuyama, T. Tanaka y T. Funabiki, *Structures and acid-base properties of La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Role of La addition to enhance thermal stability of gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Chemistry of Materials 15, 4830-4840 (2003).
- [16] P. Burtin, J. P. Brunelle, M. Pijolat y M. Soustelle, *Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data*. Applied Catalysis 34, 225-238 (1987).
- [17] S. Damyanova, C. A. Perez, M. Schmal y J. M. C. Bueno, *Characterization of ceria-coated alumina carrier*. Applied Catalysis A: General 234, 271-282 (2002).
- [18] C. Morterra y G. Magnacca, *A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species*. Catalysis Today 27, 497-532 (1996).
- [19] P. Berteau y B. Delmon, *Modified Aluminas : Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH<sub>3</sub> TPD*. Catalysis Today 5, 121-137 (1989).
- [20] P. Berteau, M. A. Kellens y B. Delmon, *Acid-Base properties of modified aluminas*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 87, 1425-1431 (1991).
- [21] R. Rinaldi, F. Y. Fujiwara, W. Holderich y U. Schuchardt, *Tuning the acidic properties of aluminas via sol-gel synthesis: New findings on the active site of alumina-catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide*. Journal of Catalysis 244, 92-101 (2006).
- [22] G. S. Walker, D. R. Pyke, C. R. Werrett, E. Williams y A. K. Bhattacharya, *Surface reactivity of aluminas prepared by different techniques*. Applied Surface Science 147, 228-234 (1999).



- [23] M. F. Gomez, L. E. Cadus y M. C. Abello, *Preparation and characterization of MgO-gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite oxides*. Solid State Ionics 98, 245-249 (1997).
- [24] S. Damyanova, P. Grange y B. Delmon, *Surface characterization of zirconia-coated alumina and silica carriers*. Journal of Catalysis 168, 421-430 (1997).
- [25] T. L. Barr, *ESCA study of termination of passivation of elemental metals*. Journal of Physical Chemistry 82, 1801-1810 (1978).
- [26] X. Y. Chen, Y. Liu, G. X. Niu, Z. X. Yang, M. Y. Bian y A. He, *High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species*. Applied Catalysis A-General 205, 159-172 (2001).
- [27] L. P. Haack, J. E. Devries, K. Otto y M. S. Chattha, *Characterization of lanthanum-modified gamma-alumina by X-ray photoelectron-spectroscopy and carbon-dioxide absorption*. Applied Catalysis A-General 82, 199-214 (1992).
- [28] D. Briggs y M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, vol.1, Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 1990.
- [29] C. Morant, J. M. Sanz, L. Galbn, L. Soriano y F. Rueda, *An XPS study of the interaction of oxygen with zirconium*. Surface Science 218, 331-345 (1989).
- [30] A. Fujimori, *Photoemission spectra of Ce compounds and their relation to ground-state and dynamical properties*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 47-48, 243-247 (1985).
- [31] J. Z. Shyu, K. Otto, W. L. H. Watkins, G. W. Graham, R. K. Belitz y H. S. Gandhi, *Characterization of Pd/gamma-alumina catalysts containing ceria*. Journal of Catalysis 114, 23-33 (1988).
- [32] J. S. Ledford, M. Houalla, A. Proctor, D. M. Hercules y L. Petrakis, *Influence of lanthanum on the surface-structure and CO hydrogenation activity of supported cobalt catalysts*. Journal of Physical Chemistry 93, 6770-6777 (1989).
- [33] J. Zielinski, *Morphology of nickel alumina catalysts*. Journal of Catalysis 76, 157-163 (1982).
- [34] N. Ichikuni, D. Murata, S. Shimazu y T. Uematsu, *Promoting effect of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for supported Ni particles on sprayed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Catalysis Letters 69, 33-36 (2000).
- [35] J. T. Richardson y M. V. Twigg, *Reduction of impregnated NiO/alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> association of Al<sup>β+</sup> ions with NiO*. Applied Catalysis A-General 167, 57-64 (1998).
- [36] J. Z. Shyu, W. H. Weber y H. S. Gandhi, *Surface characterization of alumina-supported ceria*. Journal of Physical Chemistry 92, 4964-4970 (1988).
- [37] B. S. Liu y C. T. Au, *Carbon deposition and catalyst stability over La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas*. Applied Catalysis A-General 244, 181-195 (2003).
- [38] F. Pompeo, N. N. Nichio, M. M. V. M. Souza, D. V. Cesar, O. A. Ferretti y M. Schmal, *Study of Ni and Pt catalysts supported on [alpha]-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>*

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr

---

- applied in methane reforming with CO<sub>2</sub>*. *Applied Catalysis A: General* 316, 175-183 (2007).
- [39] J. Escobar, J. A. Los Reyes y T. Viveros, *Nickel on TiO<sub>2</sub>-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel oxides - Effect of synthesis parameters on the supported phase properties*. *Applied Catalysis A-General* 253, 151-163 (2003).
- [40] Y. J. Huang, J. A. Schwarz, J. R. Diehl y J. P. Baltrus, *Effect of catalyst preparation on catalytic activity: VII. The Chemical Structures on Nickel/Alumina Catalysts: Their Impact on the Formation of Metal--Support Interactions*. *Applied Catalysis* 37, 229-245 (1988).
- [41] C. H. Bartholomew y R. B. Pannell, *The stoichiometry of hydrogen and carbon-monoxide chemisorption on alumina-supported and silica-supported nickel*. *Journal of Catalysis* 65, 390-401 (1980).
- [42] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder y G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*, 1979.
- [43] J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia y C. R. Apesteguia, *Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides*. *Journal of Catalysis* 178, 499-510 (1998).
- [44] S. B. Wang y G. Q. Lu, *Catalytic activities and coking characteristics of oxides-supported Ni catalysts for CH<sub>4</sub> reforming with carbon dioxide*. *Energy & Fuels* 12, 248-256 (1998).
- [45] V. C. H. Kroll, H. M. Swaan, S. Lacombe y C. Mirodatos, *Methane Reforming Reaction with Carbon Dioxide over Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst: II. A Mechanistic Study*. *Journal of Catalysis* 164, 387-398 (1996).
- [46] J. Z. Luo, Z. L. Yu, C. F. Ng y C. T. Au, *CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Reforming over Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5A: An Investigation on Carbon Deposition and Reaction Steps*. *Journal of Catalysis* 194, 198-210 (2000).
- [47] Z. L. Zhang y X. E. Verykios, *Carbon-dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts*. *Catalysis Today* 21, 589-595 (1994).
- [48] D. E. Jiang, B. Y. Zhao, Y. C. Xie, G. C. Pan, G. P. Ran y E. Z. Min, *Structure and basicity of gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported MgO and its application to mercaptan oxidation*. *Applied Catalysis A-General* 219, 69-78 (2001).
- [49] A. Piras, S. Colussi, A. Trovarelli, V. Sergo, J. Llorca, R. Psaro y L. Sordelli, *Structural and morphological investigation of ceria-promoted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under severe reducing/oxidizing conditions*. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 11110-11118 (2005).
- [50] M. P. Rosynek, R. J. Koprowski y G. N. Dellisante, *The nature of catalytic sites on lanthanum and neodymium oxides for dehydration dehydrogenation of ethanol*. *Journal of Catalysis* 122, 80-94 (1990).
- [51] Z. X. Cheng, Q. L. Wu, J. L. Li y Q. M. Zhu, *Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over*

- Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Catalysis Today 30, 147-155 (1996).*
- [52] L. Kubelkova, J. Novakova, N. I. Jaeger y G. Schulz-Ekloff, *Characterization of nickel species at Ni/[gamma]-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/faujasite catalysts by carbon monoxide adsorption. Applied Catalysis A: General 95, 87-101 (1993).*
- [53] R. Martinez, E. Romero, C. Guimon y R. Bilbao, *CO<sub>2</sub> reforming of methane over coprecipitated Ni-Al catalysts modified with lanthanum. Applied Catalysis A-General 274, 139-149 (2004).*

#### 4. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con Ce, Mg, La y Zr





## 5. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con La: efecto del contenido en lantano

<b>5.1. Introducción</b> .....	<b>169</b> -
<b>5.2. Preparación de soportes y catalizadores</b> .....	<b>170</b> -
<b>5.3. Resultados experimentales</b> .....	<b>172</b> -
5.3.1. Caracterización físico-química de soportes .....	172 -
5.3.1.1. Composición química.....	172 -
5.3.1.2. Análisis textural.....	172 -
5.3.1.3. Difracción de rayos X (DRX) .....	173 -
5.3.1.4. Medidas de acidez superficial mediante adsorción de NH <sub>3</sub> y piridina .....	174 -
5.3.1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). -	179 -
4.3.2. Caracterización físico-química de catalizadores .....	180 -
5.3.2.1. Composición química.....	180 -
5.3.2.2. Análisis textural.....	181 -
5.3.2.3. Reducción a temperatura programada (RTP).....	182 -
5.3.2.4. Difracción de rayos X (DRX) .....	185 -
5.3.2.5. Quimisorción de hidrógeno.....	189 -
5.3.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .....	190 -
5.3.3. Actividad catalítica.....	194 -
5.3.3.1. Soportes .....	194 -
5.3.3.2. Catalizadores .....	196 -
5.3.4. Caracterización de catalizadores y soportes usados ...	202 -
5.3.4.1. Análisis Termogravimétrico (TG-OTP) .....	202 -
5.3.4.2. Difracción de rayos X (DRX) .....	206 -

5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

5.3.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)....	- 207 -
<b>5.4. Discusión .....</b>	<b>- 211 -</b>
5.4.1. Estructura y actividad de los soportes .....	- 211 -
5.4.2. Estructura de los catalizadores .....	- 212 -
5.4.3. Relación actividad-estructura en los catalizadores .....	- 215 -
<b>5.5. Conclusiones .....</b>	<b>- 218 -</b>
<b>5.6. Bibliografía .....</b>	<b>- 220 -</b>



## 5. Catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con La: efecto del contenido en lantano

### 5.1. Introducción

En el capítulo anterior, se ha constatado que el soporte de alúmina modificada con lantano presentó, de entre los sistemas estudiados, las mejores características para ser usado como soporte de catalizadores de Ni en el reformado de etanol con vapor. Este mejor comportamiento se ha atribuido a la mayor dispersión de la fase metálica de Ni y a la inhibición de los depósitos carbonosos formados sobre el catalizador en reacción. A la vista de las mejoras conseguidas por la presencia de lantano en el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en este capítulo se estudiará en profundidad el efecto de la concentración de La en el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la estructura y actividad de los catalizadores de Ni y la naturaleza del efecto cooperativo Ni-La.

El óxido de lantano ha sido ampliamente utilizado como soporte de catalizadores para reacciones de oxidación parcial, reformado seco y reformado con vapor de hidrocarburos [1, 2]. Además, se han publicado diversos trabajos que muestran que el óxido de lantano es particularmente adecuado como soporte de catalizadores de Ni en la reacción de reformado de etanol [3, 4], alcanzando alta actividad en la producción de hidrógeno y una elevada estabilidad a largo plazo. La mejora observada en la estabilidad se asocia a la capacidad de este óxido para gasificar el coque por medio de la formación de una especie oxicarbonato  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  [5] que facilita la gasificación de las especies carbonosas adsorbidas sobre la fase metálica, si dicha especie se encuentra en las proximidades de ésta. La dispersión del óxido de lantano sobre un óxido de mayor área superficial, como es la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ha dado lugar también a resultados muy positivos como soporte en reacciones de reformado [3, 6] como consecuencia de la facilidad que presenta el lantano para dispersarse sobre la alúmina [7], como se constató en la caracterización físico-química del soporte A6La analizado en el capítulo 4.

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

En este contexto, el principal objetivo de este capítulo es la determinación del efecto de la carga de lantano sobre el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la actividad y estructura de catalizadores de Ni con el fin de maximizar el efecto cooperativo Ni-La. Para ello, se han preparado catalizadores de Ni soportados sobre alúminas con contenidos del 3, 5, 15 y 50 % en peso en lantano. Los catalizadores preparados se han caracterizado detalladamente por diversas técnicas y se ha evaluado su comportamiento catalítico siguiendo la metodología experimental descrita en el capítulo 3. El análisis y combinación de los datos de caracterización físico-química y las medidas de actividad ha permitido establecer los vínculos entre las propiedades estructurales y el comportamiento catalítico en reacción de los sistemas catalíticos estudiados.

### **5.2. Preparación de soportes y catalizadores**

Los soportes estudiados en este capítulo se prepararon mediante impregnación húmeda del soporte comercial de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gamma, Alfa Aesar, 235 m<sup>2</sup>/g) previamente tamizado en diámetros de partícula comprendidos entre 0.4 y 0.6 mm, con disoluciones acuosas de nitrato de lantano. La Tabla 5. 1 muestra la composición nominal de los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con cantidades crecientes de lantano. Los soportes preparados se han designado con la nomenclatura AxLa, donde x representa el porcentaje en peso de La en forma de óxido en el soporte. La metodología de preparación seguida se describe en detalle en el capítulo 3. Tras la impregnación con lantano, los soportes se calcinaron en aire a 923 K durante 6 h. También fue sometida a idéntico tratamiento de secado y calcinación (923 K, 6 h) una muestra pura de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte de referencia.

**Tabla 5. 1.** Composición nominal de los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Muestra	% en peso de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mmol La/g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	μmol La/m <sup>2</sup>
A	-	-	-
A3La	3.0	0.19	0.9
A6La	6.0	0.39	1.8
A15La	15.0	1.08	5.1
A50La	50.0	6.14	29.0

Los catalizadores de Ni se prepararon mediante impregnación de cada uno de los soportes anteriores usando disoluciones acuosas de sales de Ni. La carga metálica de Ni introducida en los distintos catalizadores se calculó en base al área superficial de los soportes correspondientes, suponiendo que la totalidad del área superficial para cada soporte se debe a la alúmina. Así, todos los catalizadores poseen una carga de Ni equivalente a 0.75 monocapas teóricas de NiO sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, correspondiendo la monocapa teórica a una cantidad de 0.12 g de NiO por m<sup>2</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tras la incorporación del Ni por impregnación húmeda, se llevó a cabo un secado a 393 K durante 2 horas y seguidamente se calcinó en aire a 773 K durante 4h.

La Tabla 5. 2 resume la composición nominal expresada como porcentajes en peso de los catalizadores estudiados en este capítulo. La nomenclatura empleada para designar a los catalizadores consiste en la anteposición del prefijo Ni- al nombre del soporte correspondiente.

**Tabla 5. 2.** Composición nominal de la serie de catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Catalizador	Ni (% peso)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% peso)
NiA	12.6	-
NiA3La	12.9	2.5
NiA6La	13.2	5.0
NiA15La	12.4	12.6
NiA50La	8.1	44.9

## 5.3. Resultados experimentales

### 5.3.1. Caracterización físico-química de soportes

#### 5.3.1.1. Composición química

La composición química de los soportes obtenida mediante análisis químico ICP-AES se muestra en la Tabla 5. 3. El contenido en lantano se ha expresado como porcentaje en peso de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las muestras calcinadas. Puede observarse que las cantidades de lantano depositadas en los diferentes soportes fueron próximas a las nominales.

**Tabla 5. 3.** Contenido en lantano en los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICP-AES)

Soporte	% en peso de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A	-
A3La	2.8
A6La	6.0
A15La	14.9
A50La	49.5

#### 5.3.1.2. Análisis textural

Las características texturales de los soportes en estado calcinado se obtuvieron mediante la realización de isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. En la Tabla 5. 4 se han resumido las principales características texturales que se extraen del análisis de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> sobre los soportes de la serie: área superficial obtenida por el método BET ( $S_{BET}$ ), diámetro medio de poro y volumen de poros. Debido a la variación en el porcentaje de elemento añadido a la alúmina y con el fin de poder establecer comparaciones, los datos obtenidos se han normalizado por gramo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente en el soporte.

**Tabla 5. 4.** Propiedades texturales de soportes a partir de los datos de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> / g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Vporo (cm <sup>3</sup> / g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Dmedio de poro (Å)
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	212	0.818	155
A3La	218	0.810	149
A6La	225	0.805	143
A15La	209	0.771	147
A50La	127	0.601	190

Los resultados obtenidos muestran que la superficie específica del soporte γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta ligeramente tras la incorporación de cargas del 3 o del 6 % en peso en óxido de lantano, lo que apunta a una elevada dispersión de las especies de lantano sobre la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8]. También, el ligero incremento de S<sub>BET</sub> observado para estos soportes puede deberse a la capacidad del lantano, cuando se añade en pequeños porcentajes, para estabilizar la fase gamma de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frente a cambios de fase durante los tratamientos térmicos [9, 10]. Los soportes A15La y A50La presentan menores valores de S<sub>BET</sub> y V<sub>poro</sub>, y un mayor diámetro medio de poro, lo que indica que la introducción de porcentajes de lantano superiores al 15% en peso produce el bloqueo parcial de los poros de la alúmina.

### 5.3.1.3. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los soportes calcinados se muestran en la Figura 5. 1. Todos los soportes presentan bajo grado de cristalinidad y picos de difracción a 46.8° y 66.7°, característicos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con fase gamma (JCPDS, 29-063). No se observan reflexiones debidas a especies cristalinas de lantano para concentraciones inferiores al 15 % en peso. El pico de difracción adicional detectado en el difractograma del soporte A50La entre los ángulos de difracción de 20° y 35° puede deberse a especies La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o La<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O de muy baja cristalinidad. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores para sistemas de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportados sobre γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en los que se concluye que incluso para cargas tan importantes como el 25 % en peso de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no es posible detectar especies de lantano mediante la técnica DRX [10]. La ausencia de

## 5. Catalizadores de Ni sobre $\text{Al}_2\text{O}_3$ modificada con La: efecto del contenido en La

reflexiones debidas a especies de lantano en los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  se atribuye a que este elemento se deposita sobre alúmina de forma muy dispersa y/o formando una capa bidimensional de óxido de lantano [7, 8].

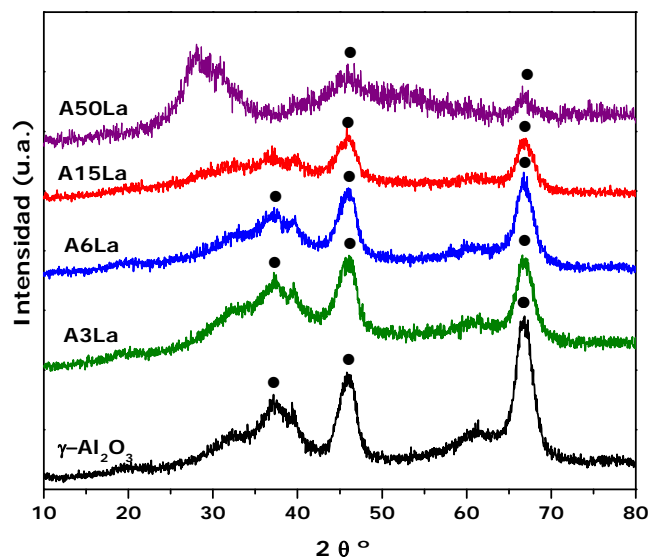


Figura 5. 1. Diffractogramas de rayos X de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  calcinados.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (●)

### 5.3.1.4. Medidas de acidez superficial mediante adsorción de $\text{NH}_3$ y piridina

Las propiedades ácido-base de la superficie del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  están relacionadas con la existencia de distintos grupos hidroxilo en su superficie, que pueden actuar directamente como centros ácidos Brønsted o ser extraídos durante tratamientos térmicos dando lugar a centros ácidos de Lewis [11]. La adsorción de moléculas básicas permite cuantificar la acidez de estos soportes y determinar la fortaleza de los distintos centros ácidos presentes en su superficie.

#### a) Desorción a temperatura programada de $\text{NH}_3$

Los perfiles de desorción a temperatura programada de amoníaco sobre los soportes calcinados se encuentran representados en la Figura 5. 2. Para

todos los soportes se observan dos zonas diferenciadas de desorción a baja (400-600 K) y alta temperatura (600-750 K). Cuando el contenido en  $\text{La}_2\text{O}_3$  es inferior o igual al 15% en peso, el pico de desorción a baja temperatura puede deconvolucionarse en dos componentes centradas a 440 K y 510 K, que se asignan a centros ácidos de Lewis débiles y de fortaleza intermedia respectivamente [12]. Respecto al pico de desorción a alta temperatura, hay que tener en cuenta que la molécula  $\text{NH}_3$  interacciona fuertemente con los centros ácidos de Brønsted cuando se usa en los ensayos de desorción a temperatura programada [13]. Algunas alúminas de transición pueden mantener este tipo de centros ácidos en su superficie tras calcinación [11], por lo que consideraremos que la desorción a 600-750 K puede englobar tanto centros ácidos de Lewis fuertes [12] como centros ácidos de Brønsted de fortaleza media-baja.

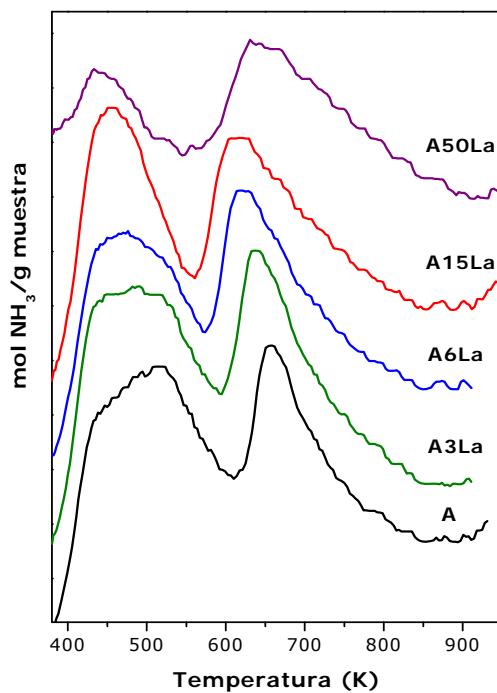


Figura 5. 2. Perfiles de desorción de  $\text{NH}_3$  a temperatura programada sobre los soportes calcinados

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

La Tabla 5. 5 muestra la cuantificación de la acidez total de los soportes, expresada como  $\mu\text{moles}$  de NH<sub>3</sub> adsorbidos por gramo de soporte, obtenidos a partir de la cuantificación de los perfiles de desorción térmica de NH<sub>3</sub>. El valor obtenido para el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura es similar al reportado en la bibliografía para este tipo de soportes [14, 15]. Se observa, además, que la adición de hasta un 15 % en peso de lantano a los soportes no produce una neutralización de la acidez global característica del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Únicamente el soporte con un contenido del 50% en peso de lantano presenta una disminución importante de la acidez con respecto al soporte puro de alúmina. Como se indicó en el capítulo 4, la densidad superficial de centros ácidos, expresada como  $\mu\text{moles}$  de NH<sub>3</sub> adsorbidos por m<sup>2</sup> de soporte, se ha calculado utilizando el valor de área superficial obtenido a partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> (Tabla 5. 4). En la Tabla 5. 5. se muestran los datos de densidad superficial correspondientes a los distintos centros ácidos existentes en los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los centros denominados 1 y 2 corresponden a los centros ácidos de Lewis de fortaleza débil y media respectivamente, mientras que los de tipo 3 están adscritos a centros ácidos de Lewis fuertes y/o ácidos de Brønsted débiles.

**Tabla 5. 5.** Acidez total y densidad de centros ácidos de los soportes. Datos obtenidos a partir de la cuantificación-deconvolución de los perfiles de desorción térmica programada de NH<sub>3</sub>.

Soporte	Acidez total ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ )	Densidad de centros ácidos, $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ (Temperatura desorción, K)		
		Centros Tipo 1	Centros Tipo 2	Centros Tipo 3
A	240	0.14 (438 K)	0.46 (516 K)	0.53 (659 K)
A3La	267	0.16 (437 K)	0.55 (522 K)	0.55 (640 K)
A6La	225	0.15 (437 K)	0.40 (506 K)	0.52 (621 K)
A15La	236	0.21 (436 K)	0.44 (487 K)	0.68 (615 K)
A50La	131	0.32 (450 K)		1.20 (647 K)

Se observa que la adición de pequeñas cantidades de La (3% en peso) produce un ligero aumento de la densidad superficial de centros ácidos de tipo 1 y 2, atribuidos a centros ácidos Lewis de fortaleza débil e intermedia. La adición



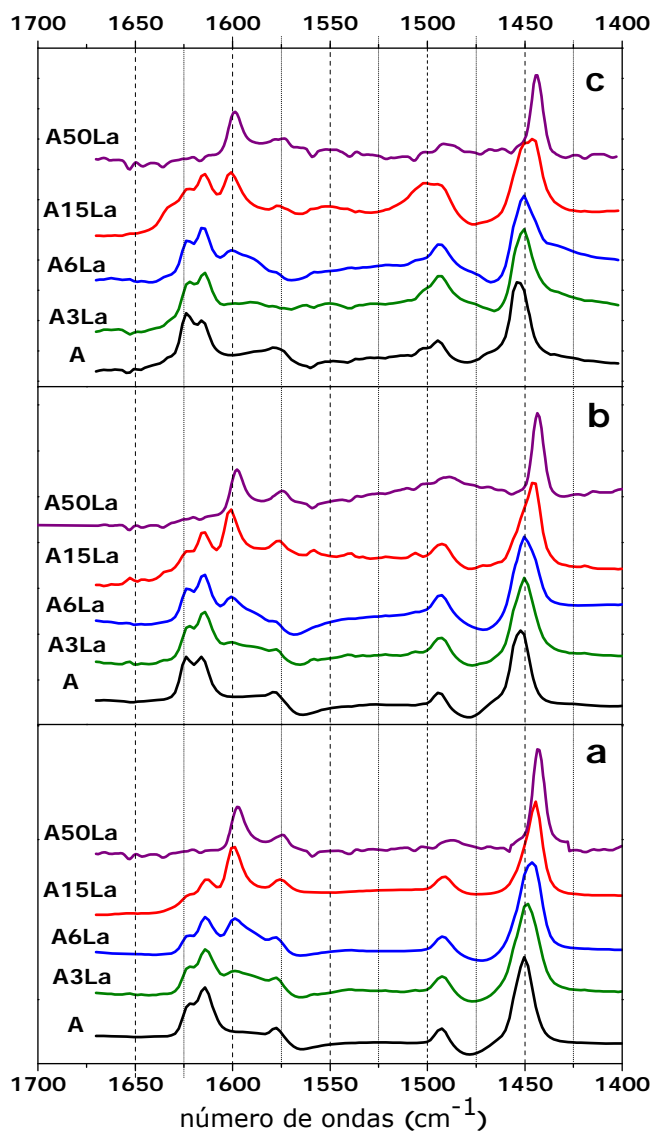
al soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de cantidades entre el 6 y el 15% en peso de lantano da lugar a un aumento de los centros ácidos más débiles, y una disminución de los centros de tipo 2, así como un desplazamiento en la temperatura de desorción hacia valores menores. En el perfil de desorción de la muestra A50La, aunque no es posible deconvolucionar la componente a baja temperatura en centros de tipo 1 y 2, se observa que la densidad de estos centros ácidos ha disminuido considerablemente con respecto al soporte puro de alúmina. Finalmente, los centros ácidos de tipo 3 no se ven afectados por la adición de cargas moderadas de La (hasta el 6% en peso), aunque presentan temperaturas de desorción ligeramente inferiores a las encontradas en el soporte de alúmina pura. A partir de contenidos de lantano superiores al 15% en peso se produce un incremento de la densidad de centros de tipo 3 proporcional a la cantidad de lantano añadida.

En resumen, los resultados de desorción a temperatura programada de  $\text{NH}_3$  indican que la adición de pequeñas cantidades de lantano aporta centros ácidos débiles a la superficie del soporte. También se observa cierta neutralización de los centros ácidos de la alúmina cuando se añaden cargas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  superiores o iguales al 6 % en peso. Para este caso, la neutralización parece afectar únicamente a los centros ácidos de Lewis de fortaleza débil e intermedia presentes en la alúmina soporte.

b) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de piridina adsorbida

La Figura 5. 3 muestra el espectro infrarrojo de la piridina adsorbida sobre los soportes a temperatura ambiente tras desgasificación a 423 K, 523 K y 623 K.

5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La



**Figura 5. 3.** Espectro de IR de piridina adsorbida sobre los soportes, tras desorción a 423 K (a), 523 K (b) y 623 K (c)

Como se muestra en la Figura 5. 3, para todas las muestras desgasificadas a 423 K se distinguen bandas a 1450, 1492, 1578 cm<sup>-1</sup> y 1600-1620 cm<sup>-1</sup>, características de vibraciones asociadas a piridina adsorbida sobre

centros ácidos de tipo Lewis [11, 16]. No se detectaron bandas a  $1540\text{ cm}^{-1}$ , características de piridina adsorbida sobre centros ácidos de tipo Brønsted. No obstante, mediante esta técnica no se puede descartar la existencia de centros ácidos de Brønsted débiles, ya que la piridina sólo es capaz de adsorberse sobre los centros ácidos fuertes [10, 11]. La banda intensa a  $1445\text{-}1455\text{ cm}^{-1}$  se asigna al modo de vibración  $\nu_{19b}$  de la piridina adsorbida sobre centros ácidos de Lewis y su intensidad es proporcional al número total de centros ácidos de este tipo existentes en la muestra. Las bandas detectadas en la región  $1600\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes al modo vibracional  $\nu_{8a}$ , aportan información sobre el tipo y fortaleza de los centros ácidos de Lewis existentes en la superficie [11]. El soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura, tras desgasificar a  $423\text{ K}$  (Figura 5. 3-a) presenta dos contribuciones en esta región, a  $1615$  y  $1622\text{ cm}^{-1}$ . A medida que aumenta la concentración de lantano en el soporte, se observa una disminución en la intensidad de estas bandas a  $1615$  y  $1622\text{ cm}^{-1}$  en favor de la aparición de una tercera contribución a  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Esta observación apunta a una incorporación del lantano en la superficie de la alúmina neutralizando parte de los centros ácidos propios de ésta e introduciendo un nuevo tipo de centro ácido de Lewis asociado a especies propias de lantano [10].

Las Figuras 5.3 b y c muestran los espectros registrados tras la desorción de piridina a  $523$  y  $623\text{ K}$ , respectivamente. En los espectros FTIR de los soportes con contenido en  $\text{La}_2\text{O}_3$  comprendido en el intervalo entre el 3 y el 15% en peso, donde coexisten los tres tipos de ácidos de Lewis detectados por esta técnica, se puede observar que la intensidad relativa de la banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$  con respecto a las bandas a  $1614$  y  $1622\text{ cm}^{-1}$  disminuye al aumentar la temperatura. Este hecho indica que los centros ácidos de Lewis asociados a la alúmina presentan una fortaleza mayor que la de los centros ácidos asociados al lantano.

#### 5.3.1.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, se registraron las regiones correspondientes a los niveles energéticos Al 2p y La 3d de los soportes calcinados. La Tabla 5. 6 muestra las energías de ligadura de los niveles registrados así como las relaciones atómicas superficiales La/Al calculadas a partir de la intensidad de los picos XPS.

La energía de ligadura del nivel La  $3d_{5/2}$  en los soportes se encuentra

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

desplazada a valores mayores que los medidos típicamente para La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (834.8 eV) o LaAlO<sub>3</sub> (833.8 eV) [9, 17], incluso para la muestra con un 50% de lantano. Este desplazamiento químico a energías de ligadura mayores ha sido identificado como un efecto de la alta dispersión de los iones La<sup>3+</sup> sobre la alúmina, que da lugar a una elevada interacción La-Al [18]. La relación atómica superficial La/Al calculada mediante esta técnica alcanza un valor mayor o igual que el nominal cuando la carga de lantano no excede el 15% en peso, hecho que apunta a una distribución homogénea del lantano sobre la superficie. En cambio, el valor de la relación superficial La/Al obtenido para el soporte A50La resultó relativamente bajo, indicando una importante formación de agregados de especies de lantano en este soporte.

**Tabla 5. 6.** Energías de ligadura (BE) de los niveles Al 2p y La 3d<sub>5/2</sub> y relaciones atómicas superficiales La/Al en los soportes calcinados.

Muestra	Al 2p	La 3d <sub>5/2</sub>	La/Al <sup>a</sup>
A3La	74.5	835.8	0.018 (0.010)
A6La	74.5	835.6	0.023 (0.020)
A15La	74.5	835.4	0.083 (0.055)
A50La	74.5	835.6	0.189 (0.313)

(a) entre paréntesis valores obtenidos a partir del análisis químico

### 5.3.2. Caracterización físico-química de catalizadores

#### 5.3.2.1. Composición química

La Tabla 5. 7 muestra la composición química, expresada en porcentajes en peso, de los catalizadores calcinados obtenida mediante ICP-AES. Para todas las muestras, los contenidos en Ni y La (expresado como La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtenidos mediante el análisis químico son muy próximos a los valores nominales Tabla 5. 2.

**Tabla 5. 7.** Contenido en Ni y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los catalizadores calcinados (ICP-AES)

Catalizador	Ni (% peso)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% peso)
NiA	12.5	-
NiA3La	12.9	2.4
NiA6La	13.2	5.0
NiA15La	12.3	12.4
NiA50La	8.0	44.9

### 5.3.2.2. Análisis Textural

Las características texturales se obtuvieron mediante la realización de isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K para los catalizadores en estado calcinado. Los resultados obtenidos de este estudio se resumen en la Tabla 5. 8. Los valores de S<sub>BET</sub> y volumen de poro se han expresado por gramo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente en el catalizador.

**Tabla 5. 8.** Propiedades texturales de catalizadores calcinados, obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> / g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Vporo (cm <sup>3</sup> / g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Dmedio de poro (Å)
NiA	207	0.767	148
NiA3La	217	0.775	143
NiA6La	224	0.770	138
NiA15La	217	0.717	132
NiA50La	159	0.574	144

De la comparación de los valores de superficie específica de los catalizadores recogidos en la Tabla 5. 8 con los valores obtenidos para los soportes (Tabla 5. 4), se deduce que la introducción del níquel no produce cambios significativos en la superficie específica de los soportes A, A3La y A6La. Sin embargo, cuando el contenido en lantano en el soporte es mayor o igual al 15% en peso se observa que la adición de la fase metálica da lugar a un

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

incremento en el valor  $S_{\text{BET}}$  por gramo de alúmina. Este hecho puede estar asociado a que las especies de Ni introducidas forman agregados que aportan área superficial. Respecto a los valores de diámetro medio de poro y volumen de poro, todas las muestras presentan valores menores que los de los soportes, lo que puede indicar un fenómeno de estrechamiento o llenado de poros por las especies de Ni que se incorporan.

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

En la Figura 5. 4 se muestran los perfiles de consumo de hidrógeno, normalizados por gramo de catalizador, registrados durante la reducción a temperatura programada de los catalizadores calcinados. También se analizó una muestra de óxido de níquel puro, obteniéndose un único pico de reducción centrado a 583 K.

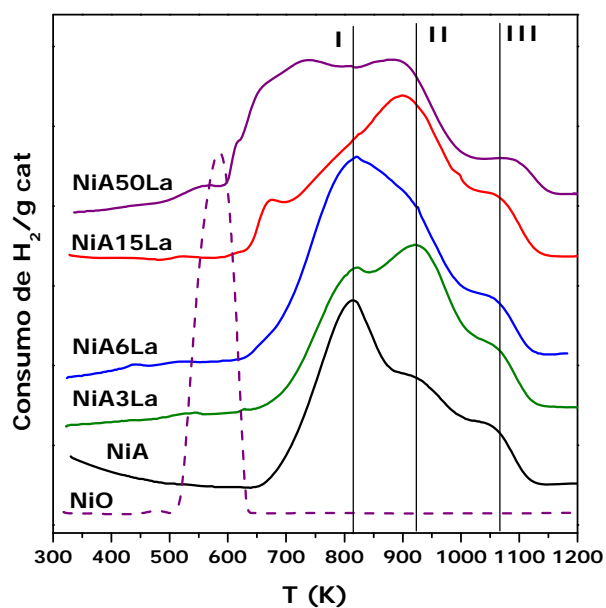
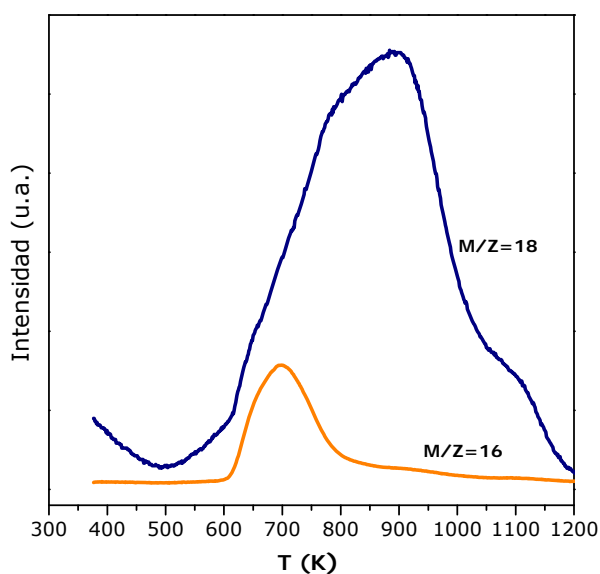


Figura 5. 4. Perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los catalizadores calcinados y un patrón de NiO

En la Figura 5. 4 se observa que ninguno de los catalizadores de Ni estudiados presenta el pico de reducción a 583 K característico del NiO puro. Los perfiles de reducción del catalizador NiA y los catalizadores NiAxLa con menor contenido en lantano muestran tres consumos de hidrógeno en el intervalo de temperaturas comprendido entre 650 y 1100 K, denominados consumos I-III en la Figura 5. 4, y que como se vio en el capítulo 4 se atribuyen a la reducción de especies NiO con interacción con el soporte, especies  $\text{NiAl}_x\text{O}_y$  y espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  respectivamente. Los perfiles de reducción de los catalizadores con contenidos del 15 y el 50 % en peso de  $\text{La}_2\text{O}_3$  presentan una nueva contribución centrada en torno a 673 K, cuya intensidad aumenta con el contenido en lantano. Para discernir la naturaleza de esta nueva contribución en el perfil de reducción, se realizó un análisis de los gases de salida mediante espectrometría de masas durante el ensayo de reducción térmica programada sobre la muestra NiA50La. La Figura 5. 5 presenta la evolución de las masas  $m/z = 18$  y  $m/z = 16$ , correspondientes a la producción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  respectivamente, en los gases de salida durante la reducción a temperatura programada del catalizador NiA50La.

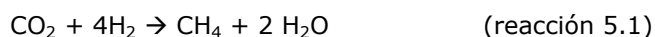


**Figura 5. 5.** Evolución de la formación de  $\text{CH}_4$  ( $m/z=16$ ) y  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z=18$ ) durante la reducción a temperatura programada del catalizador NiA50La.

El análisis de los gases de salida durante la reducción térmica permitió asignar el consumo de hidrógeno detectado a 673 K a la reacción de metanación

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

de CO<sub>2</sub>, catalizada por la fase metálica Ni [19]:



Esta reacción puede tener su origen en la conocida tendencia del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a carbonatarse formando especies La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> incluso a partir del CO<sub>2</sub> atmosférico [20]. Estas especies carbonato asociadas al lantano podrían ser el origen del CO<sub>2</sub> implicado en la reacción 5.1, lo que justificaría además que la contribución a 673 K del perfil de reducción térmica solamente se observe en los soportes con mayor contenido en lantano.

Sobre la base de las diferentes especies detectadas en la reducción, se han deconvolucionado los perfiles de reducción de los catalizadores bajo estudio y se ha procedido a la cuantificación de las contribuciones relativas de las distintas especies de Ni implicadas en los consumos I, II y III señalados en la Figura 5. 4. Los resultados de la cuantificación se resumen en la Tabla 5. 9.

**Tabla 5. 9.** Cuantificación de los perfiles de reducción de los catalizadores calcinados indicando temperaturas de reducción de las especies Ni<sup>2+</sup> y contribución relativa de cada especie al consumo de hidrógeno total (entre paréntesis)

Catalizador	Consumo I	Consumo II	Consumo III
NiA	812 K (65%)	951 K (24%)	1053 K (11%)
NiA3La	803 K (39%)	931 K (51%)	1057 K (10%)
NiA6La	795 K (48%)	912 K (44%)	1054 K (8%)
NiA15La	758 K (21%)	903 K (69%)	1062 K (10%)
NiA50La	784 K (18%)	887 K (71%)	1074 K (11%)

En la Tabla 5. 9 se observa que existen diferencias en las contribuciones relativas de las distintas especies reducibles de Ni al variar la composición del soporte. La introducción de lantano en los soportes da lugar a una mayor proporción de especies de Ni<sup>2+</sup> de tipo II a expensas de disminuir la proporción de especies de Ni<sup>2+</sup> de tipo I y desplaza además la reducción de ambas especies a temperaturas menores. El importante aumento de la contribución de las

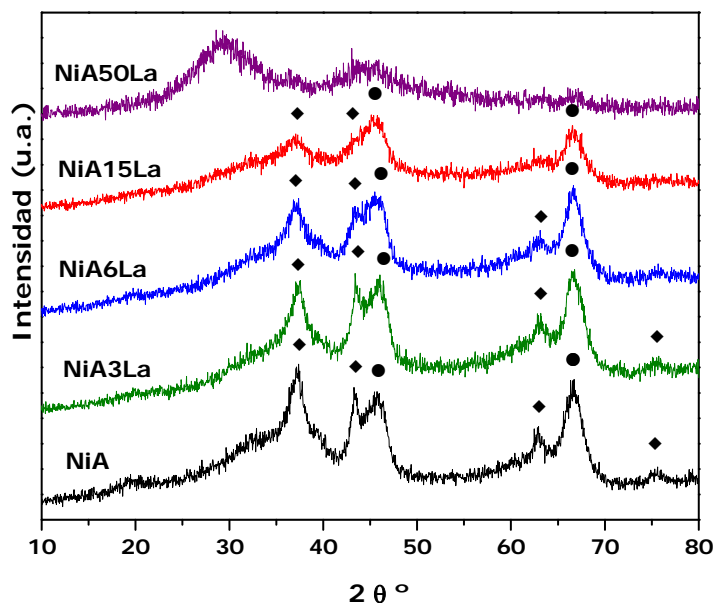


especies tipo II al total de especies de Ni para los catalizadores NiA15La y NiA150La puede deberse, además de a un enriquecimiento en especies  $\text{NiAl}_x\text{O}_y$  descrito en el capítulo 4, a que en este tipo de especies se incluya la reducción de especies de Ni interaccionando con lantano [21, 22]. Como ya se observó en el capítulo 4, la formación de especies  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  *bulk* (consumo III en la Tabla 5.9) parece estar en cierto modo inhibida por la presencia de pequeñas cantidades de La en la superficie de la alúmina (inferior al 6% en peso). Para los catalizadores con contenido superior al 6 % en peso de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en el soporte, se observa sin embargo un aumento de la contribución de las especies de tipo III que puede atribuirse a la formación de ciertas cantidades de hexa-aluminato de Ni-La, cuya temperatura de reducción es 1073 K [21]. La coexistencia de las especies  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y hexaaluminato explicaría asimismo el desplazamiento observado del consumo III hacia temperaturas superiores.

A la vista de los resultados obtenidos en los ensayos de reducibilidad sobre estos catalizadores, el protocolo de activación seleccionado fue igual al derivado para los catalizadores estudiados en el capítulo 4: reducción a una temperatura de 923 K, durante 90 min, bajo un caudal de 50 ml/min de una corriente gaseosa conteniendo 10% (vol) de  $\text{H}_2$  en  $\text{N}_2$ . Puede considerarse que bajo estas condiciones la totalidad de las especies de Ni de tipo I y la mayor parte de las especies de Ni de tipo II serán reducidas.

#### 5.3.2.4. Difracción de rayos X

En la Figura 5.6 se muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores en estado calcinado.

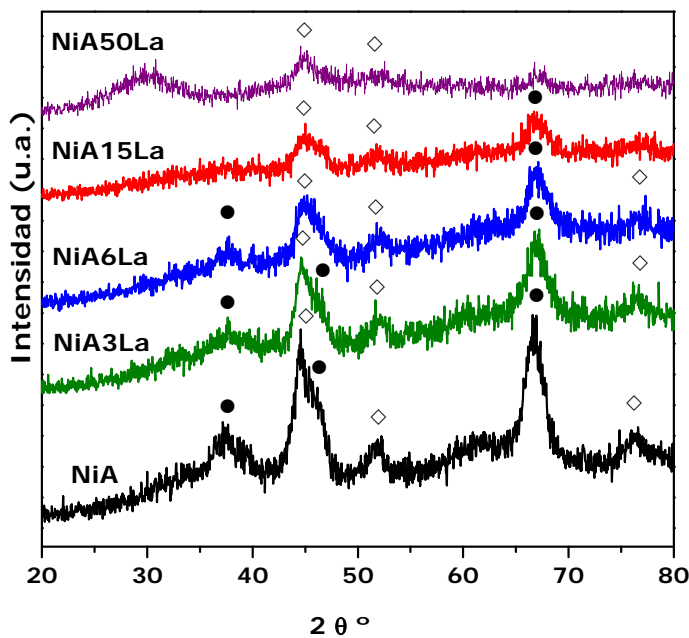


**Figura 5. 6.** Difractogramas de rayos X de catalizadores calcinados.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●) y NiO (◆)

Los picos de difracción detectados en todos los catalizadores calcinados son en general anchos y poco definidos, indicando una baja cristalinidad de las muestras y/o tamaños pequeños para las partículas cristalinas. Las reflexiones observadas corresponden a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 29-063) y a cristales de NiO (JCPDS 78-643). Coincidiendo con los resultados obtenidos para los catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudiados en el capítulo 4, mediante esta técnica no se detectaron fases cristalinas de espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o de compuestos mixtos de Ni y La. En la Figura 5. 6 se aprecia que la adición de cantidades crecientes de lantano en el soporte produce una disminución proporcional de la intensidad de los picos de difracción de la fase de NiO, de tal modo que para el catalizador NiA50La no es posible distinguir líneas de difracción correspondientes a fases de níquel. Por otro lado, como ya se observó en el análisis mediante difracción de rayos X de los soportes, tampoco se observan para los catalizadores con cargas de lantano menores o iguales al 15 % en peso picos de difracción correspondientes a

especies de lantano.

En la Figura 5. 7 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores una vez que han sido sometidos al protocolo de reducción descrito en el apartado anterior. Se observa que desaparecen los picos característicos de NiO cristalino y se detectan, aunque con muy baja intensidad, nuevos picos de difracción a 44.5 y 51.8° característicos de Ni metálico (JCDPS 04-850). En estas muestras reducidas sí es posible detectar la presencia de especies cristalinas de Ni metálico para el catalizador NiA50La, aunque las reflexiones presentan una muy baja intensidad.



**Figura 5. 7.** Difractogramas de rayos X de catalizadores reducidos.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (●) y  $\text{Ni}^0$  (◇)

La baja cristalinidad de estos catalizadores y el solapamiento de los picos de difracción de las fases de Ni con los picos correspondientes al soporte hace difícil la determinación del tamaño de partícula cristalina mediante la ecuación de Scherrer. Este problema es de particular importancia en presencia de especies de lantano, puesto que éstas disminuyen aún más la cristalinidad y/o el

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

tamaño de las partículas de Ni [23]. No obstante, el ajuste matemático de las distintas reflexiones cristalinas detectadas entre los ángulos de difracción de 41° y 49° permite realizar una estimación cuantitativa del tamaño de cristal de las fases NiO y Ni metálico, y así establecer comparaciones entre los distintos catalizadores de la serie. La Tabla 5. 10 muestra los diámetros medios de las partículas cristalinas de NiO y Ni<sup>0</sup> calculados mediante la ecuación de Scherrer aplicada a los perfiles deconvolucionados de los catalizadores en estado calcinado y reducido.

**Tabla 5. 10.** Tamaño medio de partícula cristalina en los catalizadores calcinados y reducidos, obtenido mediante la ecuación de Scherrer

Muestra	D <sub>p</sub> NiO (nm)	D <sub>p</sub> Ni <sup>0</sup> (nm)
NiA	10	7
NiA3La	8	7
NiA6La	5	8
NiA15La	4	5
NiA50La	n.d.	< 4

En la Tabla 5. 10 se observa que el tamaño cristalino de la fase NiO en los catalizadores calcinados disminuye con el aumento del contenido en lantano en el soporte. Tras el tratamiento de reducción, los catalizadores NiA y NiA3La presentan un diámetro de las partículas de Ni<sup>0</sup> inferior al de las partículas de NiO de las que proceden en estado calcinado. Este hecho, como se indicó en el capítulo 4, se debe a la generación de nuevas partículas cristalinas de Ni<sup>0</sup> de tamaño pequeño que hacen disminuir el valor medio del diámetro cristalino de esta fase. Las reflexiones debidas a los cristales de Ni metálico son difícilmente distinguibles en los difractogramas de los catalizadores con un contenido en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual o superior al 6 % en peso, indicando la existencia de un número pequeño de partículas cristalinas con diámetros por encima del límite de detección de esta técnica (4-5 nm). La aparición de partículas de Ni metálico en el difractograma del catalizador NiA50La, a pesar de que este mismo catalizador no mostraba especies de NiO cristalinas en estado calcinado (Figura 5. 6), puede deberse a la sinterización de partículas de Ni durante la reducción de los iones Ni<sup>2+</sup> procedentes de especies altamente dispersas (partículas de NiO de un

diámetro inferior 4 nm, y/o especies superficiales del tipo  $\text{NiAl}_x\text{O}_y$  o  $\text{LaNi}_x\text{O}_y$ ) [21, 22].

### 5.3.2.5. Quimisorción de hidrógeno por pulsos

La cantidad de átomos de níquel expuestos en la superficie de los catalizadores reducidos frescos se ha calculado a partir de los datos de quimisorción de hidrógeno por pulsos a temperatura ambiente. En la Tabla 5. 11, se presentan los datos de dispersión metálica de Ni en porcentaje de átomos metálicos expuestos en la superficie respecto del total añadido a los catalizadores.

**Tabla 5. 11.** Datos de dispersión metálica de los catalizadores reducidos, obtenidos a partir de quimisorción de hidrógeno

Muestra	Dispersión (%)	$D_p$ (nm)	Superficie metálica ( $\text{m}^2/\text{g}$ cat)	Fracción metálica de la $S_{\text{BET}}$ (%)
NiA	4.1	16.1	3.6	2.1
NiA3La	3.7	17.8	3.3	1.9
NiA6La	6.3	11.5	5.8	3.3
NiA15La	6.3	11.8	5.4	3.5
NiA50La	3.4	22.4	1.9	2.6

Como se observa en la Tabla 5. 11, la adición de un 3 % en peso de lantano en el soporte no produce una mejora de la dispersión metálica de Ni con respecto al catalizador soportado en alúmina pura. Los soportes con contenidos de entre el 6 y el 15% en peso de lantano mejoran sin embargo la capacidad para dispersar el níquel. No obstante, la muestra con la mayor cantidad de lantano en el soporte (50 % en peso) produce la menor dispersión de la fase activa entre los catalizadores de la serie. Esta menor dispersión determinada para el catalizador NiA50La puede atribuirse a un bloqueo parcial de los centros de adsorción de hidrógeno en las partículas de Ni por especies de lantano segregadas durante la preparación o activación del catalizador y que dan lugar al recubrimiento de las partículas metálicas [1].

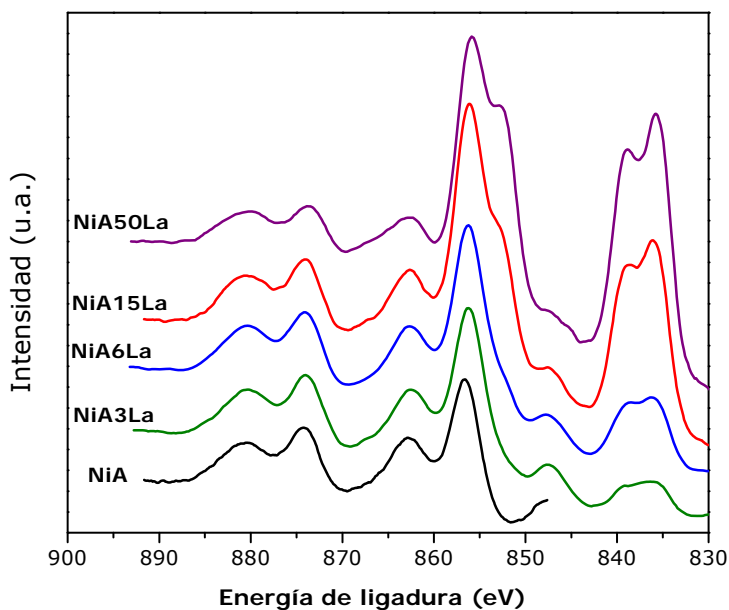
En la Tabla 5. 11 se muestran también los valores del tamaño medio de partícula metálica ( $D_p$ , suponiendo partículas esféricas), superficie metálica de

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

la fase activa de Ni metálico y el porcentaje del área BET correspondiente a metal, calculados a partir de las ecuaciones 3.16, 3.17 y 3.18, respectivamente. Para el cálculo del diámetro de partícula, como se indicó en el capítulo 4, se ha tenido en cuenta únicamente la carga de Ni que es reducible a la temperatura de activación. En concordancia con los valores de dispersión metálica determinados mediante esta técnica, los menores tamaños de las partículas metálicas de Ni se han obtenido para las muestras NiA6La y NiA15La. Estos catalizadores presentan los mayores valores de superficie metálica alcanzados entre todos los catalizadores de Ni estudiados soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificadas (Tabla 4.11).

### 5.3.2.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Mediante esta técnica, se analizaron las regiones correspondientes a los niveles energéticos Ni 2p, Al 2p, La 3d y O 1s. El espectro de los niveles Ni 2p y La 3d de los catalizadores calcinados se ha representado en la Figura 5. 8.



**Figura 5. 8.** Espectros fotoelectrónicos de rayos X de los niveles internos La 3d y Ni 2p de los catalizadores calcinados

Los valores de energía de ligadura del nivel La  $3d_{5/2}$  en los catalizadores calcinados presentan valores muy similares a los obtenidos para los soportes (Tabla 5. 6), indicando que la interacción La-Al debida a la elevada dispersión de los iones  $La^{3+}$  no se ve muy afectada por la introducción del Ni. La adición de Ni sobre los soportes con contenido en lantano comprendido entre el 6 y el 15% en peso produce un desplazamiento del nivel La $3d_{5/2}$  a valores 0.2-0.4 eV menores con respecto al soporte, lo que puede indicar una interacción Ni-La a nivel superficial. Para el caso del catalizador NiA50La, la menor energía de ligadura del nivel La 3d que presenta esta muestra puede deberse a la existencia de un importante porcentaje de lantano sin interacción con la fase metálica.

En los catalizadores de níquel modificados con lantano, debido al solapamiento de los niveles Ni  $2p_{3/2}$  y La  $3d_{3/2}$ , se ha seleccionado la componente menos intensa Ni  $2p_{1/2}$  del doblete Ni 2p tanto para realizar las medidas de energía de ligadura como para el cálculo de las relaciones atómicas superficiales. El análisis del catalizador NiA mediante XPS, descrito en detalle en el capítulo 4 (apartado 4.3.2.6), mostró un desplazamiento de los picos Ni 2p a mayores valores de energía de ligadura y una separación entre las líneas de emisión Ni  $2p_{1/2}$  y Ni  $2p_{3/2}$  que se atribuyeron a una importante interacción a nivel superficial de las especies  $Ni^{2+}$  con el soporte, posiblemente debida a la formación de espinelas superficiales de aluminato de níquel ( $NiAl_xO_y$ ) [24]. El espectro del nivel interno Ni  $2p_{1/2}$  de los catalizadores soportados en  $Al_2O_3$  modificada con lantano (Figura 5. 8) indica que el estado químico de las especies de Ni superficiales en estos catalizadores es similar al descrito para el catalizador NiA, si bien el desplazamiento de los niveles Ni  $2p_{1/2}$  hacia energías de ligadura 0.2-0.5 eV menores puede indicar una interacción adicional entre las especies de Ni y La. En la Figura 5. 8 se observa que el catalizador NiA50La, a diferencia del resto de la serie, presenta una cola a aproximadamente 867 eV en el satélite del nivel Ni  $2p_{3/2}$ , que indica la presencia del pico satélite característico de especies  $Ni^{3+}$  [25]. La existencia de estas especies  $Ni^{3+}$ , así como la relación atómica superficial de Ni/La próxima a 1 (no mostrada en la Tabla 5. 12), puede estar relacionada con la formación en la superficie de este catalizador de la perovskita  $LaNiO_3$  [24].

La Tabla 5. 12 representa las relaciones atómicas superficiales Ni/(Al+La) y La/Al calculadas mediante esta técnica para catalizadores calcinados. La comparación de los valores Ni/(Al+La) obtenidos por XPS con la

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

relación atómica Ni/(Al+La) derivada de la composición nominal muestra un aumento de la exposición superficial de Ni con el contenido en lantano del soporte, alcanzándose un máximo para el soporte A15La. Este hecho apunta a que la presencia de especies de lantano en el soporte de alúmina favorece la formación de compuestos superficiales de Ni muy dispersos. Por otro lado, cuando el contenido en lantano es del 50% en peso se obtiene una relación atómica Ni/(Al+La) relativamente baja y una relación atómica La/Al muy superior a la nominal. Ambas características indican que en el catalizador NiA50La se ha producido un recubrimiento de las partículas de Ni por parte de especies de lantano segregadas del soporte. Este fenómeno ha sido descrito en bibliografía para catalizadores de Ni soportados sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1, 26].

**Tabla 5. 12.** Energías de ligadura (BE) y relaciones atómicas superficiales obtenidas por XPS para los catalizadores calcinados y reducidos

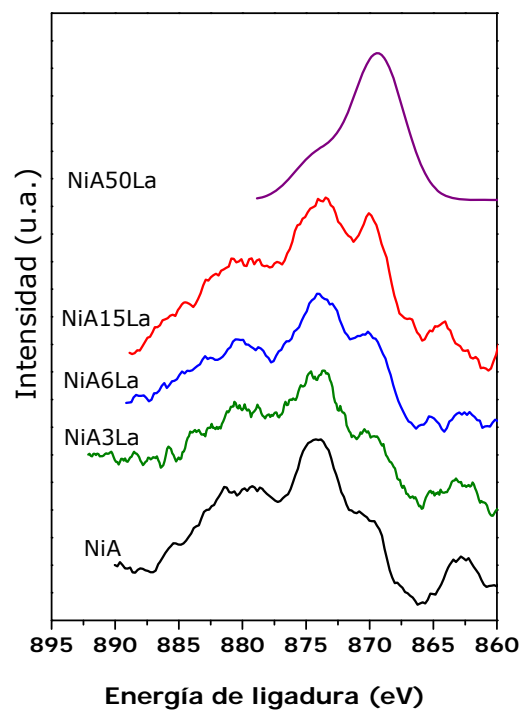
Catalizador	BE Al 2p (eV)	BE Ni 2p <sub>1/2</sub> (eV)		BE La 3d <sub>5/2</sub> (eV)	La/Al	Ni/(Al+La) <sup>a</sup>
		Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>0</sup>			
NiA	74.5	874.1	-	-	-	0.124 (0.130)
	74.5	873.9	869.9	-	-	0.026
NiA3La	74.5	873.8	-	835.8	0.008	0.141 (0.137)
	74.5	873.8	869.4	835.8	0.006	0.026
NiA6La	74.5	873.9	-	835.8	0.020	0.169 (0.144)
	74.5	873.6	869.5	835.5	0.017	0.019
NiA15La	74.5	873.9	-	835.8	0.075	0.203 (0.143)
	74.5	873.6	869.7	835.4	0.063	0.030
NiA50La	74.5	873.6	-	835.6	0.229	0.184 (0.119)
	74.5	874.2	869.4	835.3	0.509	0.019

(a): Entre paréntesis relaciones Ni/(Al+La) nominales

Los cambios químicos en los catalizadores después del proceso de activación en hidrógeno a 923 K fueron investigados también mediante XPS. En la Figura 5. 9 se observa que el nivel Ni 2p<sub>1/2</sub> presenta, además de las contribuciones atribuidas a especies Ni<sup>2+</sup>, una contribución adicional a 869 eV correspondiente a especies de Ni<sup>0</sup>. Esta coexistencia de especies de Ni<sup>0</sup> y Ni<sup>2+</sup> en



los espectros indica que las especies de  $\text{Ni}^{2+}$  no reducibles a 923 K se encuentran altamente dispersas en superficie. La energía de ligadura del nivel La  $3d_{5/2}$  registrada para los catalizadores reducidos con carga de lantano superior al 6 % en peso resultó 0.2-0.3 eV menor que la obtenida para estos mismos catalizadores en estado calcinado (Tabla 5. 12). Este hecho indica que el tratamiento de reducción ha descompuesto las especies superficiales responsables de la interacción Ni-La detectada en los catalizadores calcinados, produciendo las fases de  $\text{Ni}^0$  y de  $\text{La}_2\text{O}_3$  [26].



**Figura 5. 9.** Espectros fotoelectrónicos de rayos X del nivel Ni  $2p_{1/2}$  de los catalizadores calcinados

Todos los catalizadores mostraron una fuerte disminución de la intensidad del nivel Ni 2p tras el proceso de reducción, consecuencia de un descenso en la exposición superficial del Ni metálico, como se deriva de los valores de relaciones atómicas Ni/(Al+La) presentados en la Tabla 5. 12. Como

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

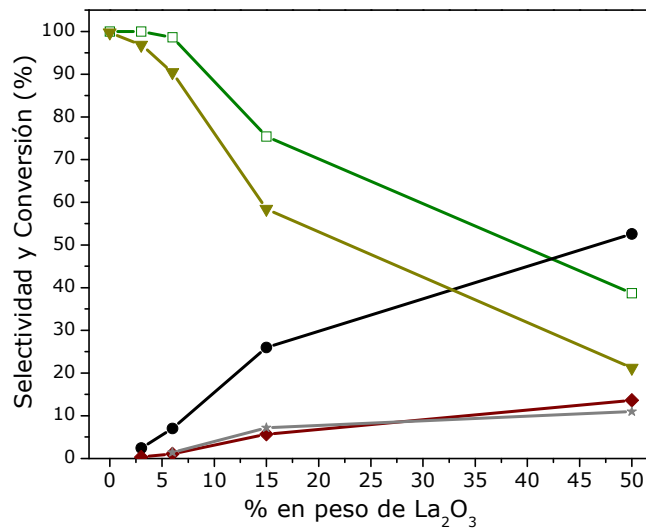
ya se indicó en el capítulo 4, este efecto se atribuye a un fenómeno de decoración de las partículas de Ni<sup>0</sup> con especies procedentes del soporte. Entre las relaciones atómicas superficiales Ni/(Al+La) medidas por XPS para los catalizadores reducidos, destaca la relativamente elevada exposición superficial del Ni alcanzada por la muestra NiA15La.

La relación atómica superficial La/Al obtenida tras la reducción de los catalizadores presenta un valor igual o ligeramente inferior al calculado para los catalizadores calcinados. Como excepción, el catalizador NiA50La muestra una relación atómica La/Al muy elevada, incluso superior al valor nominal. Este enriquecimiento superficial en lantano puede estar relacionado con el fenómeno de segregación de especies de lantano rodeando las partículas de Ni, favorecido durante el tratamiento de reducción [4].

### **5.3.3. Actividad catalítica**

#### **5.3.3.1. Soportes**

En la Figura 5. 10 se representan los valores medios de conversión de etanol y selectividad hacia productos (% molar) obtenidos en la reacción de reformado sobre los soportes calcinados, en función de su contenido en lantano. Las medidas de actividad se llevaron a cabo durante 24 h, bajo una velocidad espacial de paso GHSV = 24500 h<sup>-1</sup>, con una relación molar de alimentación H<sub>2</sub>O/etanol = 3 (43 % vol. de N<sub>2</sub> en la alimentación), una temperatura en el reactor de 773 K y presión atmosférica.



**Figura 5. 10.** Variación de la conversión de etanol (-□-) y selectividades a productos ( $\text{H}_2$ : -●-,  $\text{CO}_2$ : -◆-,  $\text{C}_2\text{H}_4$ : -▼-, Otros C2: -★-) Otros C2: acetona, ácido acético y acetaldehído) obtenidas en el reformado con vapor de etanol sobre los soportes con diferente contenido en lantano ( $T = 773 \text{ K}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol} = 3$ ,  $\text{GHSV} = 24500 \text{ h}^{-1}$ )

La Figura 5. 10 muestra que la introducción de lantano en los soportes produce una disminución de la capacidad para convertir el etanol. La menor selectividad a  $\text{C}_2\text{H}_4$  observada con el incremento en lantano en el soporte apunta a que la introducción de lantano produce el bloqueo de los centros activos en la deshidratación de etanol (reacción 1.6) presentes en la superficie de la alúmina. Por otro lado, las especies de lantano aportan nuevos centros activos, que dan lugar a cierta producción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ . La formación de pequeñas cantidades de acetaldehído, ácido acético y acetona apunta a que las especies de lantano aportan centros con actividad en la deshidrogenación de etanol para producir acetaldehído (reacción 1.5), en la oxidación de acetaldehído a ácido acético (reacción 1.10) y en la reacción de cetonización de acetatos (reacción 1.16) [27]. Este tipo de centros activos se encuentran probablemente asociados a los centros básicos aportados por las especies oxidadas de lantano.

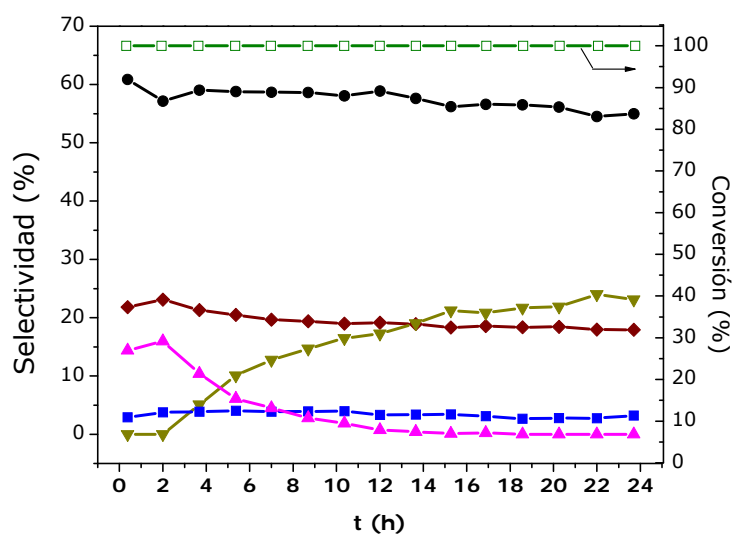
En general, el efecto intrínseco del lantano (efecto por unidad másica añadida) sobre la actividad del soporte de alúmina es más acusado cuando se añaden cantidades moderadas de este elemento, en concreto con la introducción

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

de porcentajes entre el 6 y el 15 % en peso de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 5. 10).

### 5.3.3.2. Catalizadores

Las Figuras 5.11-13 muestran los resultados de conversión y selectividad hacia los diferentes productos obtenidos en la reacción de reformado de etanol sobre los catalizadores de Ni soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con contenidos del 3, 15 y 50% en peso de lantano, respectivamente. Las Figuras 4.9. y 4.11, presentadas en el capítulo 4, muestran los resultados de los ensayos de actividad para los catalizadores NiA y NiA6La, que completan la serie de catalizadores estudiados en este capítulo. Previamente a los ensayos de actividad, los catalizadores fueron reducidos a 923 K bajo un caudal gaseoso de 50 ml/min de H<sub>2</sub> (10% en volumen) en N<sub>2</sub> durante 90 min. Los ensayos de actividad fueron realizados usando 100 mg de catalizador, una velocidad espacial de paso GHSV = 24500 h<sup>-1</sup>, una relación molar de alimentación H<sub>2</sub>O/Etanol = 3 (43 % vol. de N<sub>2</sub> en la alimentación), una temperatura en el reactor de 773 K y presión atmosférica.



**Figura 5.11.** Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado de etanol con vapor sobre el catalizador NiA3La (T = 773 K, H<sub>2</sub>O/etanol = 3), GHSV = 24500h<sup>-1</sup>). Selectividad a productos: H<sub>2</sub>: ●, CO<sub>2</sub>: ◆, CH<sub>4</sub>: ▲, CO: ■, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: ▼

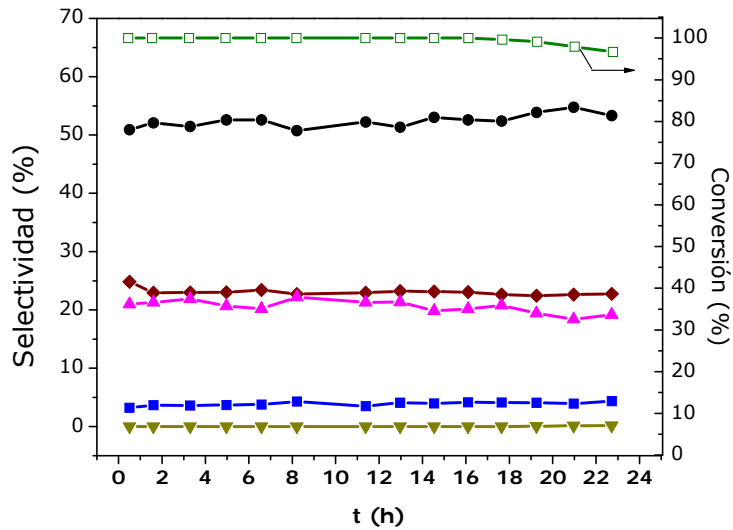


Figura 5.12. Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado de etanol con vapor sobre el catalizador NiA15La (T = 773 K, H<sub>2</sub>O/etanol = 3), GHSV = 24500h<sup>-1</sup>). Selectividad a productos: H<sub>2</sub>: ●, CO<sub>2</sub>: ◆, CH<sub>4</sub>: ▲, CO: ■, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: ▼

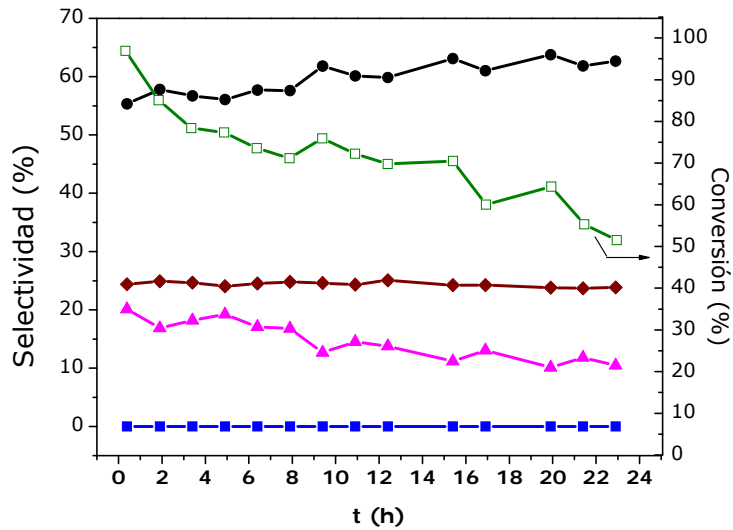


Figura 5.13. Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado con vapor de etanol sobre el catalizador NiA50La (T = 773 K, H<sub>2</sub>O/etanol = 3), GHSV = 24500h<sup>-1</sup>). Selectividad a productos: H<sub>2</sub>: ●, CO<sub>2</sub>: ◆, CH<sub>4</sub>: ▲, CO: ■

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

Los resultados obtenidos en los ensayos de actividad muestran un grado de conversión total del etanol en todo el periodo de reacción estudiado sobre los catalizadores NiA y NiA3La. Para el catalizador NiA6La se observa cierta desactivación del catalizador tras 24 horas en reacción, dando lugar a una conversión final de etanol del 80 %. El catalizador con un contenido del 15 % de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiA15La, presenta un nivel de desactivación mucho menos acusado, alcanzando una conversión de etanol del 95% tras 24 h en reacción. Finalmente, la muestra NiA50La es la que presenta mayor nivel de desactivación observándose un descenso continuo en la conversión hasta alcanzar un valor del 50% tras 24 h en reacción.

En todos los catalizadores estudiados, los productos del reformado de etanol con vapor en la primera hora de reacción son mayoritariamente H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO. La selectividad a productos varía visiblemente con el tiempo en reacción para los catalizadores NiA, NiA3La y NiA6La (Figuras 4.9, 5.11 y 4.11 respectivamente). Para estas muestras se observa un aumento progresivo de la selectividad a etileno junto con un descenso de la selectividad hacia CH<sub>4</sub>, producto éste que desaparece a las pocas horas en reacción. Esta evolución es indicativa de una modificación de las superficies catalíticas bajo condiciones de reacción en las primeras horas de los ensayos. La distribución de productos apunta a que dicha evolución consiste en una pérdida de la capacidad de la fase activa de los catalizadores para romper el enlace C-C, mientras que la actividad en deshidratación de etanol asociada al soporte (Figura 5. 10) no se ve afectada. Los resultados obtenidos para esta serie de catalizadores muestran que la introducción de cantidades de hasta el 15 % en peso de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al soporte alúmina, produce un efecto estabilizante, ya que disminuye la velocidad y el alcance del proceso de desactivación. Destaca la elevada estabilidad del catalizador NiA15La (Figura 5.12) que durante las 24 horas en reacción convierte totalmente el etanol en una corriente gaseosa de composición constante en H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO. El ensayo de reformado sobre el catalizador con un contenido del 50 % de lantano en el soporte (NiA50La, Figura 5.13) presenta, en cambio, una importante desactivación de la fase metálica que, dada la baja actividad del soporte A50La en deshidratación (Figura 5. 10), se traduce en una importante pérdida de conversión de etanol. El descenso de la selectividad a CH<sub>4</sub> y el aumento de la selectividad a H<sub>2</sub> observados para este catalizador con el tiempo en reacción, apuntan a que la deshidrogenación de las especies C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> para dar C(s) e H<sub>2</sub> (reacciones 1.21 y 1.24) cobra importancia

frente a la producción de metano por gasificación de dichas especies.

La selectividad a  $H_2$  alcanzada por los catalizadores NiA (Figura 4.9) y NiA3La (Figura 5.11) se encuentra inicialmente comprendida en valores en torno al 60 %. La evolución con el tiempo en reacción de los distintos productos observada para estos catalizadores conlleva un ligero descenso de la selectividad a  $H_2$  hasta valores del 52-55%. En los catalizadores con soportes modificados con cantidades de lantano superiores al 6% en peso (Figura 4.11. y Figuras 5.12-13) se observa que la selectividad a  $H_2$  evoluciona en sentido inverso, es decir, de valores iniciales relativamente bajos (49% para NiA6L, 51% NiA15La y 55% NiA50La), evoluciona hasta valores en torno el 60%. La selectividad inicial hacia  $CO_2$ , el segundo de los productos principales del reformado, aumenta ligeramente con el aumento en el contenido en lantano del soporte. En todos los catalizadores se observa una ligera disminución en la selectividad a este producto con el tiempo en reacción, excepto para la muestra NiA50La en la que la selectividad a  $CO_2$  se mantiene en valores del 24-25% pese a la importante desactivación observada para este catalizador. Por último indicar que en todos los catalizadores estudiados en este capítulo los valores de selectividad a CO son relativamente bajos, con valores comprendidos entre el 2 y el 5 % excepto para el caso del catalizador NiA50La en el que no se detecta la presencia de CO en los gases de reformado.

En la Tabla 5. 13 se recogen los valores iniciales y finales tras 24 horas en reacción de los parámetros de actividad  $CH_4/CO_x$  y  $H_2/(CO_2+CH_4)$ , calculados a partir del análisis estequiométrico de los productos descrito en el capítulo 4 (apartado 4.3.3.2) y aplicado a los catalizadores de la serie NiAxLa. En esta misma tabla se presentan también los valores de conversión de  $H_2O$ , que proporcionan información sobre la actividad del catalizador en reacciones que implican consumo de agua (reformado, WGS y gasificación).

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

**Tabla 5. 13.** Parámetros para la evaluación de la actividad en reformado de los catalizadores

Catalizador	conversión de H <sub>2</sub> O (%)	CH <sub>4</sub> /CO <sub>x</sub> (mol/mol)	H <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> ) <sup>a</sup> (mol/mol)
NiA			
Inicial	31	0.53	2.0 (50%)
Tras 24 h	18	0.0	3.2 (69%)
NiA3La			
Inicial	30	0.58	1.7 (41 %)
Tras 24 h	22	0.0	3.1 (67 %)
NiA6La			
Inicial	36	1.0	1.0 (0%)
Tras 24 h	27	0.17	2.4 (58%)
NiA15La			
Inicial	38	0.80	1.18 (15 %)
Tras 24 h	38	0.71	1.23 (19 %)
NiA50La			
Inicial	36	0.82	1.24 (19 %)
Tras 24 h	38	0.44	1.87 (46 %)

a: Entre paréntesis, porcentaje de H<sub>2</sub> producido por deshidrogenación de especies C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, estimado a partir de la relación H<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>)

En la Tabla 5. 13 puede apreciarse que la conversión de H<sub>2</sub>O se mantuvo en valores inferiores al 40 % para todos los catalizadores. Este resultado pone de relieve la baja capacidad de los catalizadores estudiados para reformar o gasificar completamente los intermedios de reacción bajo las condiciones de operación. Se observa que la introducción de lantano en los soportes produce un aumento de la actividad en reacciones de reformado, gasificación y/o WGS, así como un aumento de la estabilidad de los centros activos responsables de las mismas.

Los productos iniciales de reacción obtenidos para los catalizadores NiA y NiA3La dan lugar tanto a un valor bajo de la relación molar CH<sub>4</sub>/CO<sub>x</sub> como a un valor relativamente elevado del parámetro H<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>) (Tabla 5. 13). Este hecho, unido a la baja conversión de H<sub>2</sub>O observada sobre estos catalizadores, indica que desde los instantes iniciales de reacción estos catalizadores tienen una baja capacidad para reformar CH<sub>4</sub> (reacción 1.17) y una importante actividad para deshidrogenar intermedios de reacción C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, dando lugar a depósitos carbonosos e H<sub>2</sub> (reacciones 1.21 y 1.24). Por el contrario, se observa que la distribución de productos iniciales obtenidos sobre el catalizador NiA6La representa el caso en el que, como ya se indicó en el capítulo 4, el catalizador es



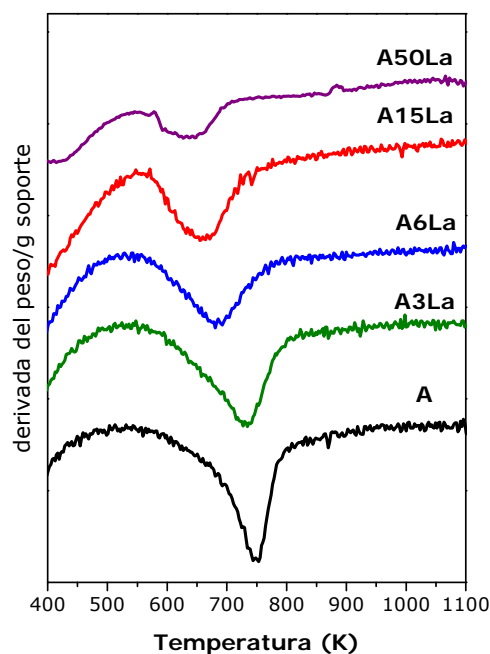
únicamente activo en las reacciones de deshidrogenación de etanol (reacción 1.5), descomposición de acetaldehído (reacción 1.9) y WGS (reacción 1.19). Esto indica que inicialmente este catalizador no presenta capacidad para reformar el  $\text{CH}_4$ . A medida que transcurre el tiempo en reacción, los catalizadores con contenido en  $\text{La}_2\text{O}_3$  inferior al 6 % en peso, presentan un aumento en la formación de  $\text{H}_2$  a partir de deshidrogenación de intermedios  $\text{C}_x\text{H}_y$ , como lo refleja el incremento del valor del parámetro  $\text{H}_2/(\text{CO}_2+\text{CH}_4)$ , la desaparición de  $\text{CH}_4$  en los gases de salida y el descenso de la conversión de  $\text{H}_2\text{O}$ . Este fenómeno también tiene lugar en el catalizador NiA6La, a pesar de que inicialmente no mostró actividad para la deshidrogenación de intermedios  $\text{C}_x\text{H}_y$ .

Los catalizadores con contenidos del 15 y 50 % en peso de lantano en el soporte presentan una relación molar  $\text{CH}_4/\text{CO}_x$  inicial menor de 1 (NiA15La y NiA50La Tabla 5. 13). Teniendo en cuenta que estos catalizadores mostraron una conversión de  $\text{H}_2\text{O}$  relativamente elevada y un valor bajo del parámetro  $\text{H}_2/(\text{CO}_2+\text{CH}_4)$ , se deduce que poseen cierta capacidad para reformar el grupo metilo procedente de la ruptura del enlace C-C de la molécula de etanol. La capacidad de reformado inicial de estos catalizadores no se pierde tras 24 horas bajo condiciones de reacción. La elevada estabilidad del catalizador NiA15La, observada en la Figura 5.12, se pone de manifiesto también en el pequeño porcentaje de  $\text{H}_2$  procedente de deshidrogenación de  $\text{C}_x\text{H}_y$  aun después de 24 horas en reacción. Sin embargo, el catalizador NiA50La, a pesar de mantener una elevada conversión de agua, sufre una desactivación con el tiempo en reacción (Figura 5.13) que da lugar a un descenso de la selectividad a  $\text{CH}_4$  y un aumento de la selectividad a  $\text{H}_2$ . Este hecho se traduce en un descenso del valor de la relación  $\text{CH}_4/\text{CO}_x$  y un aumento de  $\text{H}_2/(\text{CO}_2+\text{CH}_4)$  con el tiempo en reacción (Tabla 5. 13), que apunta a que la deshidrogenación de las especies  $\text{C}_x\text{H}_y$  para dar  $\text{C}(\text{s})$  e  $\text{H}_2$  ha cobrado importancia frente a la producción de metano por gasificación de dichas especies, que operaba al comienzo de la reacción.

### 5.3.4. Caracterización de catalizadores usados

#### 5.3.4.1. Análisis Termogravimétrico (TG-OTP)

Se realizaron ensayos de oxidaciones a temperatura programada (OTP) de los soportes y catalizadores usados en reacción, con el fin de caracterizar los depósitos que puedan haberse formado en reacción. Los perfiles de pérdida de peso correspondientes al análisis termogravimétrico sobre los soportes usados se encuentran representados en la Figura 5. 14.



**Figura 5. 14.** Termogramas correspondientes a la oxidación térmica programada de los soportes usados

El análisis TG-OTP sobre los soportes usados en reacción detectó un único fenómeno de pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 550 y 800 K. En los soportes con pequeñas cantidades de lantano (3-6%) se observa un desplazamiento de la temperatura de oxidación de estos depósitos hacia valores inferiores, alcanzando un valor mínimo, en torno a 640 K, para los soportes con un 15 y 50 % en peso de lantano. Esta

pérdida de peso puede atribuirse a la desorción de CO<sub>2</sub> procedente de carbonatos lábiles asociados al lantano [1]. Dichos carbonatos pueden formarse fácilmente a partir del CO<sub>2</sub> generado en reacción [4] a causa de la actividad de los centros activos del lantano en las reacciones de deshidrogenación de etanol, oxidación de acetaldehído y cetonzación de acetatos (ver apartado 5.3.3.1).

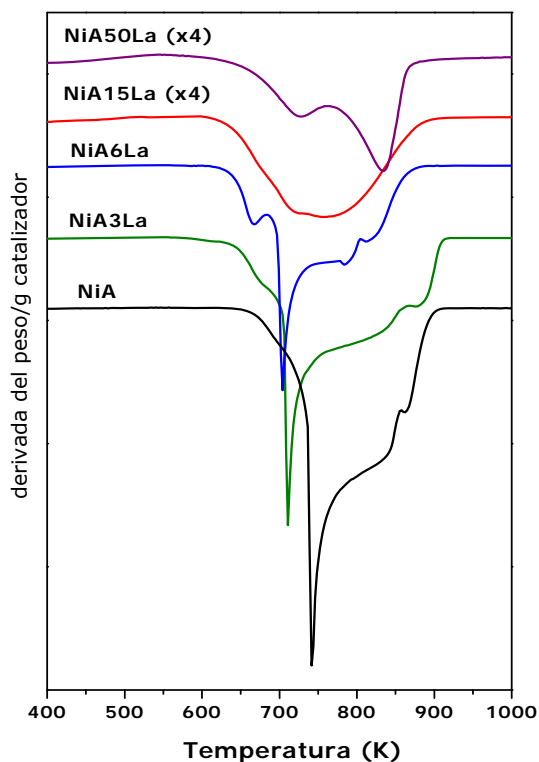
La cuantificación de las especies depositadas se resume en la Tabla 5. 14. Además de la pérdida de masa por gramo de soporte, se ha representado en la segunda columna la cantidad depositada por gramo de etanol convertido. Este valor permite establecer comparaciones entre soportes con distinta conversión total de etanol. A pesar de la elevada actividad de los soportes con contenidos inferiores al 6 % en peso de lantano, la cantidad de depósitos formada sobre ellos fue muy pequeña, por lo que puede asumirse que se debe únicamente a intermedios de reacción que quedaron en la superficie al finalizar el ensayo. Se observa una mayor formación de depósitos por gramo de etanol convertido cuando aumenta el contenido de lantano por encima del 6 %, lo que puede atribuirse a una creciente carbonatación de la superficie.

**Tabla 5. 14.** Pérdidas de masa registradas en los soportes usados calculadas a partir del análisis termogravimétrico

Soporte	g depositados /g de soporte	g depositados/g de etanol convertido
A	0.046	0.00021
A3La	0.044	0.00020
A6La	0.042	0.00019
A15La	0.041	0.00025
A50La	0.029	0.00034

La Figura 5. 15 muestra los análisis TG-OTP de los depósitos generados en reacción sobre los catalizadores estudiados en este capítulo.

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La



**Figura 5. 15.** Termogramas correspondientes a la oxidación térmica programada de los catalizadores usados

Todos los catalizadores usados presentan un perfil complejo de pérdidas de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 600 y 900 K, compuesto por múltiples componentes que ponen de manifiesto la existencia de distintos tipos de depósitos sobre la superficie de los catalizadores. La contribución a 650 K que se distingue en el perfil de oxidación de los catalizadores NiA3La y NiA6La, puede atribuirse a la gasificación de especies carbonato asociadas al lantano [1]. El pico de oxidación agudo centrado a temperaturas comprendidas entre 700 y 750 K se debe a la gasificación de especies carbonosas reactivas, identificadas por diversos autores [28, 29] como depósitos procedentes de la deshidrogenación de intermedios C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (generados a través de las reacciones 1.21 y 1.24). Las pérdidas de peso a mayor temperatura son asignadas a la oxidación de depósitos de coque con cierto

grado de grafitización. Estos depósitos más difícilmente gasificables han sido atribuidos como procedentes de las reacciones de descomposición de  $\text{CO}_x$  (reacciones 1.22 y 1.23) y/o de la reacción de desproporción de CO (reacción 1.20) [28, 29].

Como se observa en la Figura 5. 15, la presencia de cantidades de lantano inferiores al 6% en peso en el soporte desplaza la temperatura de gasificación de los depósitos carbonosos a valores inferiores respecto a los observados en el catalizador soportado en alúmina pura, lo que indica que este elemento facilita su oxidación. Cuando la cantidad de óxido de lantano presente en el soporte es mayor o igual al 15 % en peso, se consigue una importante disminución de la cantidad de coque depositada, principalmente aquellas especies gasificables a 750 K (procedentes de la deshidrogenación de intermedios  $\text{C}_x\text{H}_y$ ). Así, para el catalizador NiA50La se observa que la principal especie carbonosa presente tras reacción se corresponde con aquella gasificable a una temperatura de 835 K (depósitos carbonosos con cierto grado de grafitización).

En la Tabla 5. 15 se recogen los resultados de la cuantificación de los depósitos generados en reacción sobre la superficie de los catalizadores a partir de la pérdida de peso durante el tratamiento de oxidación sobre los catalizadores usados tras 24 h en reacción. En general, la cantidad de coque formada por gramo de catalizador es muy alta en comparación con la depositada sobre los soportes (Tabla 5. 14), lo que indica que la mayoría del coque depositado se ha originado a partir de reacciones de deshidrogenación y polimerización que tienen lugar sobre la superficie de la fase activa de Ni.

**Tabla 5. 15.** Cantidad de carbono depositado en los catalizadores usados calculada a partir del análisis termogravimétrico

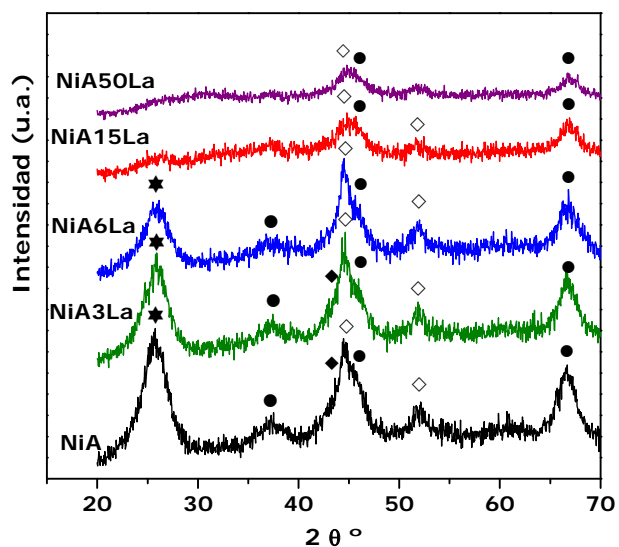
Muestra	mol C/mol etanol convertido	g C/g catalizador
NiA	0.046	2.654
NiA3La	0.040	2.293
NiA6La	0.030	1.497
NiA15La	0.007	0.411
NiA50La	0.008	0.306

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

De los datos presentados en la Tabla 5. 15 se observa que la introducción de lantano en el soporte en cantidades de hasta el 15 % en peso produce una inhibición de la formación de coque proporcional al contenido en lantano, lo que resulta coherente con la conocida capacidad de las especies de lantano para gasificar los precursores de coque [4]. Para cantidades superiores al 15% en peso de lantano en el soporte no se observa un descenso significativo en la cantidad de carbón depositado en los catalizadores.

### 5.3.4.2. Difracción de rayos X

En la Figura 5. 16 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los catalizadores tras su uso en la reacción de reformado de etanol durante 24 horas.



**Figura 5. 16.** Difractogramas de rayos X de catalizadores usados.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●), Ni<sup>0</sup> (◇), NiO (◆) y C (★)

Las principales reflexiones observadas en los difractogramas de rayos X de los catalizadores usados son las debidas a las fases de Ni metálico (JCPDS 4-850) y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 29-063), detectadas también para los catalizadores reducidos frescos (Figura 5. 7). Además de estas reflexiones, se detectó un

nuevo pico de difracción ancho a un ángulo de difracción de 25°, característico de carbono gráfico (JCPDS 75-1621). La presencia de este pico en los difractogramas de los catalizadores NiA, NiA3La y NiA6La indica que sobre estos sistemas se han depositado cantidades importantes de coque. Por otro lado, se observa una contribución a 43.3° de baja intensidad que se atribuye al pico de difracción más intenso de la fase NiO (JCPDS 78-643). La presencia de este hombro apunta a que algunas de las partículas metálicas han sido oxidadas bajo condiciones de reacción.

La Tabla 5. 16 resume los diámetros de las partículas cristalinas calculados para los catalizadores usados aplicando la ecuación de Debye-Scherrer. A partir de estos datos se observa que las muestras NiA, NiA3La y NiA6La presentan un crecimiento en el tamaño cristalino medio de las partículas de Ni<sup>0</sup> respecto de los catalizadores frescos (Tabla 5. 10) Este hecho indica cierto grado de sinterización de las partículas metálicas durante la reacción. Este efecto no obstante, no se observa para los catalizadores con contenidos en óxido de lantano superiores al 6 % en peso en el soporte.

**Tabla 5. 16.** Tamaño medio de partícula cristalina de catalizadores usados, obtenido a partir de DRX mediante la ecuación de Scherrer.

Muestra	D <sub>p</sub> Ni <sup>0</sup> (nm)
NiA	15
NiA3La	10
NiA6La	11
NiA15La	4
NiA50La	< 4

#### 5.3.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión

Las Figuras 5.17-19 muestran la distribución de tamaño de partícula obtenida a partir del conteo de las partículas de Ni observadas en las micrografías de TEM de los catalizadores usados.

5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

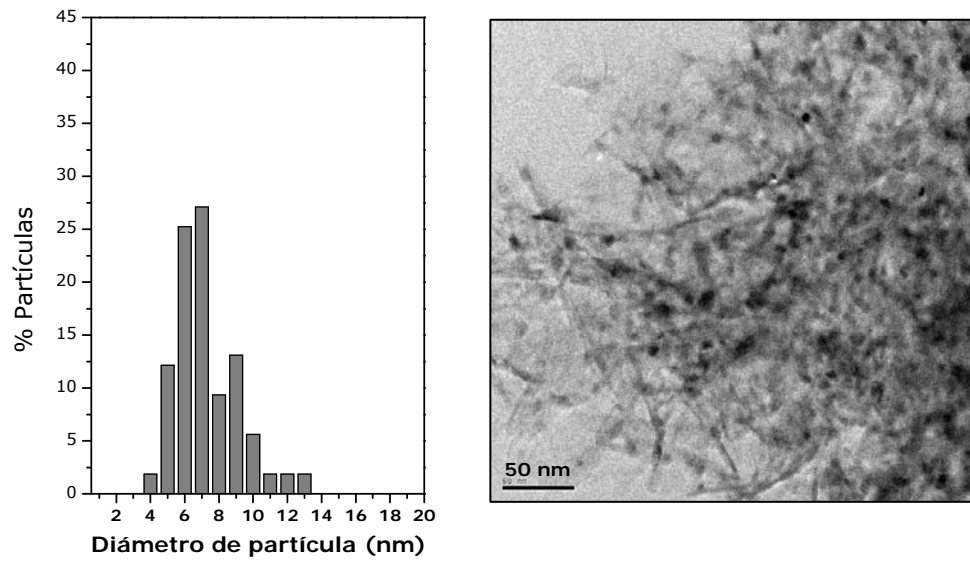


Figura 5. 17. Distribución de tamaño de partícula de Ni y micrografía TEM representativa del catalizador NiA3La tras su uso en reacción

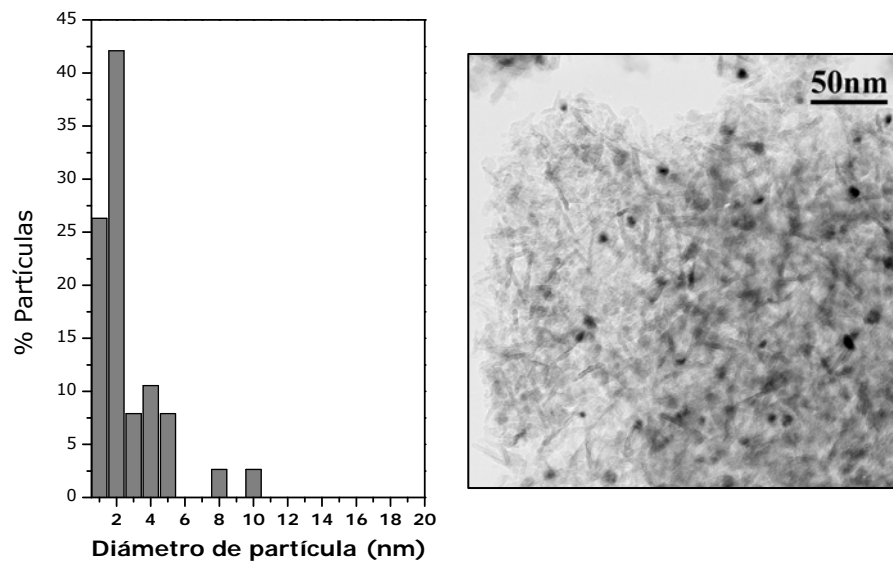
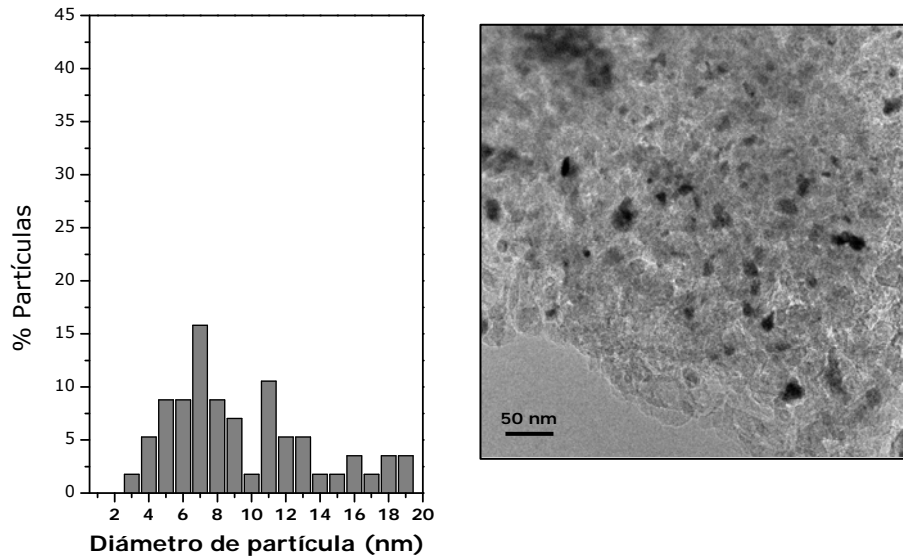


Figura 5. 18. Distribución de tamaño de partícula de Ni y micrografía TEM representativa del catalizador NiA15La tras su uso en reacción





**Figura 5. 19.** Distribución de tamaño de partícula de Ni y micrografía TEM representativa del **catalizador NiA50La** tras su uso en reacción

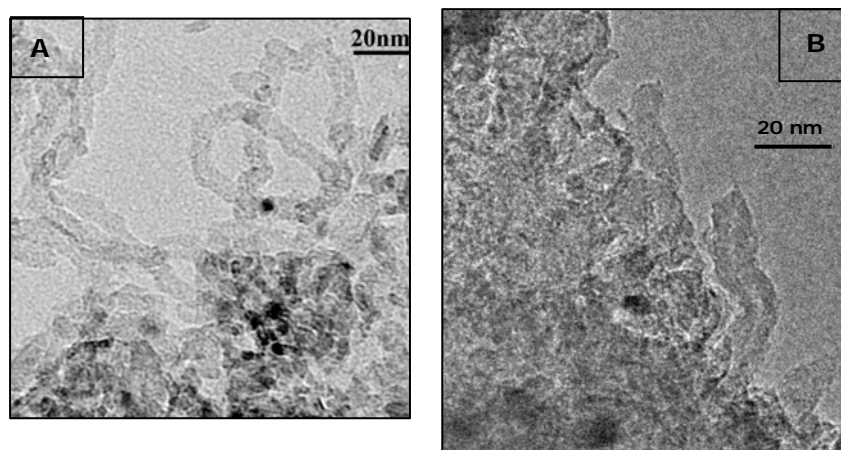
En la Tabla 5. 17 se representa el tamaño medio de la fase metálica calculado con estos datos. El diámetro obtenido por esta técnica es algo menor que el obtenido a partir de los difractogramas de rayos X, debido a que por microscopía pueden observarse también las partículas de diámetro inferior a 4 nm que son invisibles en difracción de rayos X. Aunque no se puede establecer una comparación directa con el diámetro de partícula obtenido mediante difracción, se observa que las partículas de Ni tras el uso en reacción siguen siendo de tamaño considerablemente menor cuando hay cantidades importantes de lantano en el soporte. El mayor diámetro medio y la amplia distribución de tamaño de las partículas metálicas de Ni observadas en la muestra NiA50La, pueden deberse a que éstas engloben fases mezcladas de Ni y compuestos Ni-La de parecido contraste en las micrografías.

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

**Tabla 5. 17.** Tamaño medio de partícula de Ni medida a partir de las micrografías TEM de catalizadores usados.

Muestra	Dp Ni (nm)
NiA	11
NiA3La	7
NiA6La	9
NiA15La	3
NiA50La	10

Por medio de esta técnica también se ha observado que todos los catalizadores usados de la serie NiAxLa forman filamentos carbonosos en mayor o menor medida, como se observa en la Figura 5. 20 A y B.



**Figura 5. 20.** Micrografías de filamentos carbonosos sobre catalizadores usados. A) Catalizador NiA15La B) Catalizador NiA50La

La formación de estos filamentos se asocia en bibliografía [30] a un proceso de descomposición de intermedios CO<sub>x</sub> y C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> sobre las partículas de Ni, produciéndose C capaz de disolverse en la fase Ni y precipitar en la parte posterior de la partícula dando lugar al crecimiento del filamento. En las micrografías de catalizadores con contenidos altos de lantano (Figura 5. 20), se ha observado que la frecuencia de aparición de estos filamentos es menor y su diámetro más pequeño.

## 5.4. Discusión

### 5.4.1. Estructura y actividad de los soportes

La caracterización físico-química de los soportes mediante las técnicas de isotermas de adsorción de  $N_2$ , difracción de rayos X y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, ha puesto de manifiesto que el lantano puede incorporarse en la superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de forma altamente dispersa cuando se añade en cantidades inferiores o iguales al 15 % en peso de lantano. La formación de especies  $\text{La}^{3+}$  dispersas en los sistemas  $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ha sido demostrada por diversos autores [7, 8, 10]. Entre ellos, Bettman y cols. [7] determinaron un límite de dispersión de lantano sobre la superficie de la alúmina igual a  $8.5 \mu\text{mol La}/\text{m}^2$ . Para los soportes estudiados en este capítulo, únicamente la muestra con 50% en peso de lantano se halla por encima de dicho valor límite (Tabla 5. 1). Esto explica los resultados texturales, de difracción de rayos X y de XPS obtenidos para el soporte A50La, que indicaban un bloqueo parcial de los poros de la alúmina y la formación de agregados de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{LaAlO}_3$  de baja cristalinidad.

Los resultados de las medidas de acidez realizadas para los soportes mediante adsorción de dos moléculas básicas distintas,  $\text{NH}_3$  y piridina, indican que las especies de  $\text{La}^{3+}$  dispersas en la superficie de alúmina aportan nuevos centros ácidos de Lewis débiles y neutralizan parte de los centros ácidos de Lewis de fortaleza intermedia asociados a la alúmina (Figuras 5.2 y 5.3). Por otro lado, los ensayos de reformado de etanol llevados a cabo sobre los soportes (Figura 5. 10) mostraron que el aumento del contenido de lantano da lugar a una menor conversión de etanol, relacionada con un bloqueo de los centros activos en la deshidratación de etanol (reacción 1.6) asociados a la alúmina. Se observa que el aumento de centros ácidos de tipo 3 observado en el perfil de desorción térmica de  $\text{NH}_3$  para los soportes A15La y A50La (Tabla 5. 5) no da lugar a una mayor actividad en la reacción de deshidratación de etanol. Estos centros ácidos de tipo 3 no fueron detectados en los ensayos de adsorción de piridina, por lo que este tipo de centros se atribuyen a centros ácidos de Brønsted de tipo débil. Estas observaciones indican que los centros ácidos de

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

tipo 2 en la Tabla 5. 5, e identificados como centros ácidos de Lewis de fortaleza media, son los responsables principales de la actividad de los soportes en la reacción de deshidratación de etanol.

Además del bloqueo de los centros ácidos activos en deshidratación, la incorporación de lantano a la superficie de alúmina aporta centros activos en reacciones secundarias de deshidrogenación de etanol para dar acetaldehído (reacción 1.5), de oxidación de acetaldehído a ácido acético (reacción 1.10) y en la reacción de cetonización de acetatos (reacción 1.16) que dan lugar a la formación de pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, acetaldehído, ácido acético y acetona [27]. Este tipo de centros se encuentran probablemente asociados a los centros básicos aportados por las especies oxidadas de lantano. Como se observa en la Figura 5. 10, la modificación más importante de la actividad de los soportes tiene lugar con la introducción de porcentajes de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comprendidos entre el 6 y el 15 % en peso, mientras que el incremento por encima del 15% en peso supuso cambios proporcionalmente menores. Este hecho indica que a concentraciones de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 15 % en peso se ha alcanzado o se está próximo a alcanzar el máximo recubrimiento superficial del soporte de alúmina por especies de lantano.

### **5.4.2. Estructura de los catalizadores**

La caracterización físico-química de los catalizadores preparados ha mostrado que la incorporación del Ni a los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La se ve fuertemente afectada por la composición del soporte. Como se indicó en el capítulo 4, es habitual que en los catalizadores de Ni soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observe la formación de compuestos NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> superficiales, incluso a temperaturas de calcinación moderadas, debido a la afinidad de los átomos de Ni por ocupar las vacantes de Al existentes en la superficie de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante la preparación del catalizador [32]. También para los catalizadores de Ni soportado sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha descrito en bibliografía [26] el desarrollo de una importante interacción de los iones Ni<sup>2+</sup> con el soporte, que conduce a la formación de compuestos LaNiO<sub>3</sub> y/o La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> a nivel superficial.

La presencia de compuestos superficiales de Ni-Al y/o Ni-La en los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La estudiados en este capítulo se han detectado mediante varias técnicas de caracterización. Así, todos los catalizadores de la serie en

estado calcinado presentan en el perfil de reducción térmica un consumo de hidrógeno a 915 K (consumo II en la Figura 5. 4) que se atribuye a la reducción de especies de  $\text{Ni}^{2+}$  con una fuerte interacción con el soporte a través de la formación de compuestos del tipo  $\text{NiAl}_x\text{O}_y$  y  $\text{La}_x\text{NiO}_y$  en superficie [21, 22]. La deconvolución de los perfiles de reducción de los catalizadores mostró que la proporción de especies NiO con poca interacción con el soporte desciende a medida que aumenta el contenido de lantano, mientras que aumenta la proporción de especies de  $\text{Ni}^{2+}$  que se encuentran interaccionando con el soporte (Tabla 5. 9). Esta observación concuerda con la menor detección de las reflexiones de la fase NiO observada en los difractogramas de rayos X de los catalizadores con contenido creciente en lantano en el soporte. El análisis XPS de los catalizadores calcinados (Tabla 5. 12) muestra un desplazamiento del nivel Ni  $2p_{1/2}$  a energías de ligadura menores y un desplazamiento del nivel La  $3d_{5/2}$  a energías mayores, que apunta a la existencia de una interacción Ni-La. Esta interacción parece ser más importante para los catalizadores NiA6La y NiA15La. La caracterización mediante XPS de los soportes A6La y A15La (Tabla 5. 6) mostró una elevada distribución superficial del lantano en estos sistemas, que puede justificar la creciente interacción Ni-La detectada para los catalizadores con alto contenido en lantano, al estar facilitando el contacto entre los dos elementos [33]. En la muestra NiA50La, la presencia del satélite a 867 eV en el espectro del nivel Ni 2p de XPS (Figura 5. 8), característico de especies  $\text{Ni}^{3+}$ , junto con la ausencia de reflexiones de fases cristalinas de NiO en el difractograma de este catalizador (Figura 5. 6), indica una elevada participación de las especies  $\text{LaNiO}_3$  en la dispersión del Ni sobre este catalizador.

La difracción de rayos X de los catalizadores reducidos muestra que el aumento en la concentración de lantano en el soporte da lugar a partículas cristalinas de  $\text{Ni}^0$  de menor diámetro (Tabla 5. 10). Este fenómeno se atribuye a la presencia de diferentes compuestos superficiales de Ni formados por la interacción con los soportes, que tras su reducción conducen a partículas de Ni con diferente dispersión. En estudios previos aparecidos en bibliografía [26, 34], se ha descrito que la reducción de compuestos superficiales  $\text{NiAl}_x\text{O}_y$  y  $\text{La}_x\text{NiO}_y$  da lugar a partículas  $\text{Ni}^0$  de pequeño tamaño muy dispersas sobre los correspondientes óxidos de Al o La. La disminución del tamaño de las partículas de Ni con el contenido en lantano en el soporte explica la mejora observada en la dispersión metálica, medida por quimisorción de hidrógeno (Tabla 5. 11), cuando se introducen en el soporte cantidades comprendidas entre el 6 y el 15

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

% en peso de lantano. No obstante, la dispersión metálica obtenida mediante quimisorción determina un tamaño de las partículas metálicas de Ni entre 1.5 y 2.5 veces el calculado a partir de los datos de difracción (Tabla 5. 10). Como ya se indicó en el capítulo 4, estas diferencias entre los tamaños de partícula obtenidos por difracción y quimisorción pueden estar causadas por un recubrimiento parcial de las partículas de Ni por especies procedentes del soporte. Este fenómeno ha sido descrito e identificado por diversos autores para catalizadores Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [32, 35], y también para catalizadores Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1, 29]. La reducción de las especies superficiales Ni-Al o Ni-La que rodean las partículas de NiO conduce, por un lado, a átomos de Ni metálico que migran hacia la partícula de Ni<sup>0</sup>, y, por otro, a la segregación de óxidos de Al y La que permanecen recubriendo parcialmente la partícula de Ni<sup>0</sup> [4, 24]. La presencia de especies del soporte sobre las partículas metálicas explica, igualmente, que la relación atómica superficial Ni/(Al+La) calculada por XPS tras la reducción sea casi 10 veces menor que la obtenida para la muestra calcinada (Tabla 5. 12). Las elevadas relaciones atómicas superficiales La/Al obtenidas por XPS indican que hay una importante participación de las especies de lantano en este fenómeno de recubrimiento. En el caso de la muestra NiA50La, tras la reducción se observa una relación atómica superficial La/Al particularmente elevada, que indica que la mayor parte de las especies que se encuentran recubriendo las partículas de Ni son La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este alto recubrimiento explica la relativamente baja dispersión metálica medida para este catalizador mediante quimisorción de hidrógeno (Tabla 5. 11) a pesar de que el diámetro medio de las partículas cristalinas de Ni<sup>0</sup> medido por difracción de rayos X fue de 4 nm.

Entre los catalizadores estudiados, la muestra NiA15La destaca por la elevada dispersión del níquel metálico en su superficie como indica su elevada relación atómica superficial Ni/(Al+La) obtenida por XPS (Tabla 5. 12), el pequeño tamaño de partícula cristalina de Ni<sup>0</sup> y su relativamente elevada quimisorción de hidrógeno. Estas características hacen pensar que para contenidos de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el soporte del 15 % en peso, se ha optimizado la distribución superficial de Ni para este tipo de catalizadores. La composición superficial del soporte A15La, próxima al máximo recubrimiento de la alúmina por las especies de La, hace posible maximizar el contacto Ni-La durante la preparación del catalizador, favoreciendo la formación de compuestos superficiales de Ni que por reducción mejoran la dispersión de las fases metálicas de níquel.

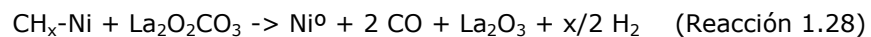
### 5.4.3. Relaciones actividad-estructura en los catalizadores

Los ensayos de actividad en reformado de etanol realizados para los catalizadores con contenidos inferiores al 6 % en peso de lantano (Figuras 5.11 y 4.11) mostraron una evolución de los productos con el tiempo en reacción similar a la evolución del catalizador de Ni sobre alúmina pura (Figura 4.9) descrita en el capítulo 4. Esta evolución es consecuencia de una desactivación de la capacidad de estos catalizadores para romper el enlace C-C, que puede estar relacionada con la formación de distintos depósitos carbonosos sobre la superficie de los catalizadores como se observa en la caracterización de las muestras usadas (Apartado 5.3.4). La caracterización de los depósitos carbonosos mediante análisis termogravimétrico indica que la mayor parte del coque formado sobre los catalizadores con un contenido inferior al 6 % en lantano en el soporte es gasificable a temperaturas comprendidas entre 700 y 750 K (Figura 5. 15), y se corresponde con especies carbonosas que proceden directamente de la deshidrogenación de intermedios  $C_xH_y$  [21]. Los valores de los parámetros de actividad  $H_2/(CO_2+CH_4)$  y  $CH_4/CO_x$  obtenidos para los catalizadores NiA, NiA3La y NiA6La (Tabla 5. 13) confirman que existe una importante producción de  $H_2$  por medio de la deshidrogenación de especies  $C_xH_y$ . La elevada actividad de los soportes A, A3La y A6La en la deshidratación de etanol (Figura 5. 10) puede tener relación con este proceso, ya que el etileno producido en dicha reacción posee una tendencia a deshidrogenar sobre las partículas de Ni mayor que la de la molécula de metano [30]. Luo y cols. [29] atribuyen al coque formado en dicha reacción capacidad para encapsular las partículas de Ni y producir su desactivación en catalizadores de reformado. Por tanto, la desactivación parcial de los catalizadores con una carga de lantano en el soporte inferior al 6 % está en línea con la importante contribución en el perfil TG-OTP de las especies carbonosas originadas en la deshidrogenación de intermedios procedentes de etileno. Los depósitos de coque gasificables a alta temperatura (830 K, Figura 5. 15) sobre los catalizadores NiA, NiA3La y NiA6La son también importantes. Uno de los procesos que dan lugar a este tipo de coque es la formación de filamentos carbonosos [28] que, como se indicó en el capítulo 4, pueden crecer a partir de las partículas de Ni que tengan diámetros superiores a 4-5 nm [30]. Teniendo en cuenta el tamaño medio de las partículas cristalinas de  $Ni^0$  calculado a partir de los datos de difracción (Tabla 5.

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

10), los catalizadores NiA y NiA3La presentan, de entre los catalizadores estudiados, las condiciones más adecuadas para que se dé este fenómeno. La existencia de este tipo de filamentos se confirmó mediante el análisis por TEM de los catalizadores usados (Figura 5. 20).

Los ensayos de actividad en el reformado de etanol han mostrado que la presencia de cantidades crecientes de lantano en el soporte se traduce en una mejora proporcional de la estabilidad del catalizador. Este efecto positivo del lantano se encuentra directamente relacionado con la importante disminución de los depósitos carbonosos observada para los catalizadores usados cuando la carga de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el soporte es igual o superior al 15 % en peso (Tabla 5. 15). Los parámetros de actividad H<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>) y CH<sub>4</sub>/CO<sub>x</sub> obtenidos para los catalizadores NiA15La y NiA50La (Tabla 5. 13) indican que en los primeros instantes de reacción estos catalizadores no presentan actividad significativa en formación de coque. Sin embargo, a tiempos largos en reacción estos parámetros de actividad indican la existencia de cierta producción de H<sub>2</sub> asociada a formación de C, sobre todo en el catalizador NiA50La. Los datos de conversión de H<sub>2</sub>O y los parámetros de actividad recogidos en la Tabla 5. 12 muestran una mayor capacidad para reformar y/o gasificar los intermedios C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> asociada directamente a la presencia de lantano en superficie. Como se comentó en el capítulo 1, existen diversos estudios en bibliografía sobre catalizadores Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1, 2, 4, 27, 36, 37] que han demostrado que en las reacciones de reformado existe un efecto sinérgico de los componentes Ni y La que favorece la gasificación de los precursores de coque. Tal efecto se explica por la tendencia del óxido de lantano en superficie a captar CO<sub>2</sub> del gas de reacción y formar la especie La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (reacción 1.27) [4]. Este oxicarbonato, si se encuentra en las proximidades de la fase metálica, reacciona con los intermedios CH<sub>x</sub> adsorbidos sobre ésta, según la reacción 1.28, favoreciendo de esta forma su gasificación:



Esta reacción tiene lugar en la interfase Ni-La [1, 27] por lo que el íntimo contacto entre ambas especies es un aspecto clave para que se produzca una adecuada gasificación de los intermedios CH<sub>x</sub>. Las características que pueden aumentar la interfase Ni-La son: un elevado recubrimiento superficial del soporte alúmina con especies de lantano, la formación de partículas de Ni de



tamaño pequeño y el recubrimiento parcial de las fases de Ni por especies  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Los resultados obtenidos en la caracterización físico-química de los catalizadores mediante DRX, XPS y quimisorción indican que las muestras con contenidos superiores al 6 % en lantano presentan una elevada interfase Ni-La. Esta observación resulta coherente con la disminución de la cantidad de coque gasificable a 750 K detectada en los perfiles OTP de estos catalizadores (Tabla 5. 15), ya que este tipo de coque procede de la deshidrogenación de grupos  $\text{CH}_x$ . También, la cantidad de coque grafitico, gasificable a alta temperatura, disminuye con el aumento en el contenido en lantano, aunque sin conseguir inhibir totalmente su formación. La menor formación de coque grafitico puede estar asociada al pequeño tamaño medio de las partículas de  $\text{Ni}^0$  en los catalizadores con altos contenidos en lantano (Tabla 5. 10) y que dificultan el crecimiento de las fibras [38]. Las micrografías TEM obtenidas para esta serie de catalizadores (Figuras 5.20 A y B) muestran que en los catalizadores con alto contenido en lantano, las fibras carbonosas formadas presentan un diámetro menor y su aparición es menos frecuente que en el caso de los catalizadores con carga en lantano inferior al 6% en peso en el soporte.

El catalizador NiA50La presenta varias particularidades en lo que respecta a: su menor estabilidad en la reacción de reformado, la ausencia de CO en los gases de reformado, la elevada selectividad a  $\text{CO}_2$  y una tendencia a formar depósitos carbonosos mayor que la del catalizador NiA15La. Este comportamiento catalítico puede ser consecuencia de una elevada actividad en desproporción de CO para dar C y  $\text{CO}_2$  (reacción 1.20). La reacción de desproporción de CO es, de entre las distintas vías de formación de coque, la más favorecida termodinámicamente para las condiciones de reacción utilizadas [39]. A esto se suma que la concentración de CO en la superficie del catalizador NiA50La puede ser elevada a causa de la importante participación de la reacción 1.28 en las interfases Ni-La desarrolladas para este catalizador. Desde el punto de vista estequiométrico, la suma de la reacción 1.28 con la reacción de desproporción de CO sería equivalente a la reacción  $\text{CH}_x \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$ , lo cual explica la evolución de los productos del reformado de etanol y la desactivación obtenidas sobre este catalizador (Figura 5.13). El perfil TG-OTP del catalizador NiA50La usado (Figura 5. 15) confirma que el tipo de coque mayoritario es aquel oxidable a 830 K, temperatura característica de la gasificación de especies de carbono procedentes de la reacción de desproporción de CO [28]. Estos resultados son coherentes con los procesos de formación de coque descritos en

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

bibliografía para los catalizadores de Ni soportado sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [29].

En resumen, el aumento del contenido de lantano en los soportes modifica la vía de evolución de los intermedios C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> producidos en la reacción de reformado de etanol. Así, para el catalizador de Ni sobre alúmina pura (NiA) y el catalizador con solamente un 3 % en peso de lantano en el soporte (NiA3La), la reacción predominante es la de deshidrogenación directa de los intermedios C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, dando lugar a especies de coque que pueden encapsular las partículas de Ni causando la desactivación de la fase metálica [29]. En cambio, para el catalizador con un contenido del 15 % de lantano, la interfase generada Ni-La es óptima, por lo que la gasificación de los intermedios C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> por medio del CO<sub>2</sub> captado por el lantano (reacciones 1.27 y 1.28) está muy favorecida. En consecuencia, se obtiene una formación mínima de depósitos carbonosos y una estabilidad máxima para este catalizador. El catalizador con un 6 % de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta un comportamiento intermedio: la actividad en gasificación de las especies CH<sub>x</sub> asistida por las especies de lantano comienza a ser elevada, pero también existen numerosas partículas de Ni sin contacto con especies de lantano que deshidrogenan los intermedios C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> produciendo la desactivación del catalizador a tiempos largos de reacción. Finalmente, cuando se supera el límite de recubrimiento superficial de lantano sobre alúmina, como ocurre en la muestra NiA50La, el comportamiento catalítico observado es similar al de los catalizadores Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es decir, existe una importante participación de la reacción de desproporción de CO dando lugar a una mayor formación de coque gráfico que, a largos tiempos de reacción, acaba desactivando las partículas de Ni [40].

### **5.5. Conclusiones**

A partir de los resultados obtenidos en la preparación, caracterización y reactividad de los catalizadores de Ni soportados sobre γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con cantidades variables de lantano y de la discusión de los mismos, se han extraído las siguientes conclusiones:

1. Las especies de lantano se encuentran sobre la superficie de alúmina

como especies  $\text{La}^{3+}$  muy dispersas, hasta alcanzar el máximo recubrimiento superficial para composiciones en torno al 15 % en peso de lantano. La incorporación de lantano a la superficie de la alúmina produce el bloqueo de los centros activos en deshidratación de etanol asociados a la alúmina, y que han sido identificados como centros ácidos de Lewis de fortaleza intermedia.

2. La adición de cantidades crecientes de lantano en el soporte favorece la formación de compuestos superficiales de Ni-La. La reducción de dichos compuestos da lugar a partículas cristalinas de  $\text{Ni}^0$  de pequeño tamaño muy dispersas, responsables de la mejora de la dispersión metálica y exposición superficial alcanzada con el incremento en lantano en los soportes.

3. La mayor estabilidad de los catalizadores con contenidos en lantano en el soporte superiores al 6 % en peso está relacionada con: i) el elevado recubrimiento superficial de la alúmina con especies de lantano, ii) la formación de partículas de Ni de tamaño pequeño, y iii) la existencia de fenómenos de recubrimiento parcial de las fases de Ni por especies de lantano. Estas características proporcionan una mayor interfase Ni-La activa en la reacción de gasificación de los intermedios  $\text{C}_x\text{H}_y$  adsorbidos sobre el metal a través de su reacción con  $\text{CO}_2$  procedente de la especie  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

4. De entre los sistemas estudiados en este capítulo, el catalizador NiA15La presenta la mayor actividad y estabilidad en la reacción de reformado de etanol. La mejora del comportamiento catalítico alcanzada para este sistema se atribuye al máximo recubrimiento superficial de la alúmina con lantano, así como a la relativamente elevada exposición superficial de Ni en este sistema. Estas características dan lugar a una elevada interfase Ni-soporte que facilita el efecto cooperativo Ni-La en la gasificación de precursores de coque. Asimismo, el pequeño tamaño de partícula de  $\text{Ni}^0$  impide la formación de filamento carbonosos.

## 5.6. Bibliografía

- [1] X. E. Verykios, *Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy 28, 1045-1063 (2003).
- [2] A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclercq y X. Verykios, *Specific features concerning the mechanism of methane reforming by carbon dioxide over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Journal of Catalysis 172, 118-126 (1997).
- [3] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides y X. E. Verykios, *Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications*. Chemical Communications 851-852 (2001).
- [4] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides y X. E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*. Catalysis Today 75, 145-155 (2002).
- [5] Z. L. Zhang y X. E. Verykios, *Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Applied Catalysis A-General 138, 109-133 (1996).
- [6] S. Natesakhawat, R. B. Watson, X. Q. Wang y U. S. Ozkan, *Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in propane steam reforming*. Journal of Catalysis 234, 496-508 (2005).
- [7] M. Bettman, R. E. Chase, K. Otto y W. H. Weber, *Dispersion studies on the system La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Catalysis 117, 447-454 (1989).
- [8] G. A. H. Mekhemer y H. M. Ismail, *Dispersion of ceria and lanthana on silica and alumina supports - X-ray diffractometry and nitrogen sorptometry studies*. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects 235, 129-136 (2004).
- [9] X. Y. Chen, Y. Liu, G. X. Niu, Z. X. Yang, M. Y. Bian y A. He, *High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species*. Applied Catalysis A-General 205, 159-172 (2001).
- [10] T. Yamamoto, T. Hatsui, T. Matsuyama, T. Tanaka y T. Funabiki, *Structures and acid-base properties of La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Role of La addition to enhance thermal stability of gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Chemistry of Materials 15, 4830-4840 (2003).
- [11] C. Morterra y G. Magnacca, *A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species*. Catalysis Today 27, 497-532 (1996).
- [12] P. Berteau y B. Delmon, *Modified Aluminas : Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH<sub>3</sub> TPD*. Catalysis Today 5, 121-137 (1989).
- [13] P. Berteau, M. A. Kellens y B. Delmon, *Acid-Base properties of modified aluminas*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 87, 1425-1431 (1991).
- [14] R. Rinaldi, F. Y. Fujiwara, W. Holderich y U. Schuchardt, *Tuning the acidic properties of aluminas via sol-gel synthesis: New findings on the active site of alumina-catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide*. Journal of Catalysis 244, 92-101 (2006).

- [15] G. S. Walker, D. R. Pyke, C. R. Werrett, E. Williams y A. K. Bhattacharya, *Surface reactivity of aluminas prepared by different techniques*. Applied Surface Science 147, 228-234 (1999).
- [16] J. A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. Lopez, F. Tzompantzi, R. Gomez, J. Navarrete, M. E. Llanos y E. Lopez-Salinas, *Effects of structural defects and acid-basic properties on the activity and selectivity of isopropanol decomposition on nanocrystallite sol-gel alumina catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 137, 239-252 (1999).
- [17] T. L. Barr, *ESCA study of termination of passivation of elemental metals*. Journal of Physical Chemistry 82, 1801-1810 (1978).
- [18] L. P. Haack, J. E. Devries, K. Otto y M. S. Chattha, *Characterization of lanthanum-modified gamma-alumina by X-ray photoelectron-spectroscopy and carbon-dioxide absorption*. Applied Catalysis A-General 82, 199-214 (1992).
- [19] S. Natesakhawat, M. Oktar y U. S. Ozkan, *Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in steam reforming of propane*. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 241, 133-146 (2005).
- [20] S. B. Wang y G. Q. Lu, *Catalytic activities and coking characteristics of oxides-supported Ni catalysts for CH<sub>4</sub> reforming with carbon dioxide*. Energy & Fuels 12, 248-256 (1998).
- [21] B. S. Liu y C. T. Au, *Carbon deposition and catalyst stability over La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas*. Applied Catalysis A-General 244, 181-195 (2003).
- [22] C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, A. Meneses, F. Martinez, J. Barrault y J. M. Tatibouat, *Pulse study of CO<sub>2</sub> reforming of methane over LaNiO<sub>3</sub>*. Applied Catalysis A: General 248, 143-151 (2003).
- [23] M. C. Sanchez-Sanchez, R. M. Navarro y J. L. G. Fierro, *Ethanol steam reforming over Ni/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of lanthanum loading*. Catalysis Today 129, 336-345 (2007).
- [24] P. Salagre, J. L. G. Fierro, F. Medina y J. E. Sueiras, *Characterization of nickel species on several gamma-alumina supported nickel samples*. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 106, 125-134 (1996).
- [25] K.S. Kim y R.E. Davis. *Electron spectroscopy of the nickel-oxygen system*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 1, 251-258 (1972/73)
- [26] J. Requies, M. A. Cabrero, V. L. Barrio, M. B. Guemez, J. F. Cambra, P. L. Arias, F. J. Perez-Alonso, M. Ojeda, M. A. Pena y J. L. G. Fierro, *Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Applied Catalysis A-General 289, 214-223 (2005).
- [27] M. P. Rosynek, R. J. Koprowski y G. N. Dellisante, *The nature of catalytic sites on lanthanum and neodymium oxides for dehydration dehydrogenation of ethanol*. Journal of Catalysis 122, 80-94 (1990).
- [28] V. C. H. Kroll, H. M. Swaan, S. Lacombe y C. Mirodatos, *Methane Reforming Reaction with Carbon Dioxide over Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst: II. A Mechanistic Study*. Journal of Catalysis 164, 387-398 (1996).
- [29] J. Z. Luo, Z. L. Yu, C. F. Ng y C. T. Au, *CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Reforming over Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5A:*

## 5. Catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La: efecto del contenido en La

- An Investigation on Carbon Deposition and Reaction Steps*. Journal of Catalysis 194, 198-210 (2000).
- [30] C. H. Bartholomew, *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A-General 212, 17-60 (2001).
- [31] J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia y C. R. Apesteguia, *Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides*. Journal of Catalysis 178, 499-510 (1998).
- [32] Y. J. Huang, J. A. Schwarz, J. R. Diehl y J. P. Baltrus, *Effect of catalyst preparation on catalytic activity: VII. The Chemical Structures on Nickel/Alumina Catalysts: Their Impact on the Formation of Metal-Support Interactions*. Applied Catalysis 37, 229-245 (1988).
- [33] L. F. Zhang, J. F. Lin y C. Yi, *Characterization of dispersion and surface-states of NiO/gamma-alumina and NiO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gamma-alumina catalysts*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 88, 497-502 (1992).
- [34] J. Zielinski, *Morphology of nickel alumina catalysts*. Journal of Catalysis 76, 157-163 (1982).
- [35] R. Lamber y G. Schulzekloff, *Characterization of microstructures in nickel alumina catalysts by analytical electron-microscopy*. Surface Science 258, 107-118 (1991).
- [36] Z. L. Zhang, X. E. Verykios, S. M. MacDonald y S. Affrossman, *Comparative study of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and conventional nickel-based catalysts*. Journal of Physical Chemistry 100, 744-754 (1996).
- [37] V. A. Tsiouriari y X. E. Verykios, *Carbon and Oxygen Reaction Pathways of CO<sub>2</sub> Reforming of Methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Studied by Isotopic Tracing Techniques*. Journal of Catalysis 187, 85-94 (1999).
- [38] R. Martinez, E. Romero, C. Guimon y R. Bilbao, *CO<sub>2</sub> reforming of methane over coprecipitated Ni-Al catalysts modified with lanthanum*. Applied Catalysis A-General 274, 139-149 (2004).
- [39] V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo y M. Laborde, *Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method*. International Journal of Hydrogen Energy 31, 21-28 (2006).
- [40] Z. L. Zhang y X. E. Verykios, *Carbon-dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts*. Catalysis Today 21, 589-595 (1994).







## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre alúmina modificada con Ce y La

<b>6.1. Introducción</b> .....	<b>- 226 -</b>
<b>6.2. Preparación de catalizadores</b> .....	<b>- 228 -</b>
<b>6.3. Resultados experimentales</b> .....	<b>- 229 -</b>
6.3.1. Caracterización físico-química de catalizadores .....	- 229 -
5.3.2.1. Composición química.....	- 229 -
5.3.2.2. Análisis textural.....	- 230 -
5.3.2.3. Reducción a temperatura programada (RTP).....	- 231 -
5.3.2.4. Difracción de rayos X (DRX) .....	- 236 -
5.3.2.5. Quimisorción de hidrógeno.....	- 241 -
5.3.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .....	- 242 -
5.3.3. Actividad catalítica.....	- 248 -
5.3.4. Caracterización de catalizadores usados .....	- 258 -
5.3.4.2. Difracción de rayos X (DRX) .....	- 258 -
5.3.4.1. Análisis Termogravimétrico (TG-OTP) .....	- 261 -
<b>5.4. Discusión</b> .....	<b>- 265 -</b>
5.4.2. Estructura de los catalizadores .....	- 265 -
5.4.3. Relación actividad-estructura en los catalizadores .....	- 267 -
<b>5.5. Conclusiones</b> .....	<b>- 271 -</b>
<b>5.6. Bibliografía</b> .....	<b>- 272 -</b>

## **6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre alúmina modificada con Ce y La**

### **6.1. Introducción**

En el capítulo 4 de la presente Tesis Doctoral se estudió el efecto de la naturaleza del soporte en el comportamiento catalítico en el reformado de etanol con vapor de sistemas Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En base a los resultados obtenidos, el capítulo 5 se planteó como una búsqueda de la composición óptima del soporte para dichos sistemas. En este capítulo, se abordará la optimización de la composición de los catalizadores desde el punto de vista de la fase activa. Para ello, se plantea la inclusión de un segundo metal activo en la formulación del catalizador.

Los sistemas compuestos por dos metales a menudo presentan actividades y selectividades catalíticas superiores a la de los sistemas monometálicos. En bibliografía [1-3], se han reportado los efectos beneficiosos de la introducción de un metal noble en catalizadores basados en metales de transición para reacciones de reformado. Los sistemas bimetálicos suelen presentar una mayor estabilidad en este tipo de reacciones, asociada a la menor formación de depósitos carbonosos como consecuencia de la actividad del metal noble en la gasificación de los precursores de coque adsorbidos en la superficie del segundo metal [1]. A la mejora de las propiedades catalíticas de los sistemas bimetálicos también puede contribuir la formación de aleaciones entre los metales que puede dar lugar a fases activas con propiedades catalíticas específicas.

Existen aún pocos trabajos en bibliografía, y todos ellos de publicación reciente, acerca de la utilización de catalizadores bimetálicos aplicados al reformado de etanol con vapor. Los sistemas que han suscitado mayor interés en el reformado de etanol han sido los catalizadores basados en Ni o Co a los

que se añaden pequeñas cantidades de Pt, Pd, o Rh [4, 5].

El estudio que aborda este capítulo se ha centrado en la mejora de la actividad de la fase activa de Ni mediante la adición de Pt. Entre los metales nobles, se ha seleccionado el Pt, por su buena estabilidad térmica y su relativamente alta actividad para la ruptura del enlace C-C [6] y en la reacción WGS [7]. Los catalizadores bimetálicos Pt-Ni se han preparado sobre aquellos soportes que presentaron resultados más prometedores en el capítulo 4: la alúmina modificada con La o Ce (denominadas A6La y A10Ce). La motivación para incluir el soporte modificado con Ce en este estudio es doble: por un lado su buen comportamiento como soporte de catalizadores de Ni y por otro porque, además, en bibliografía se ha descrito que la adición de CeO<sub>2</sub> a catalizadores de Pt mejora la actividad en WGS de este metal [8]. El efecto promotor del CeO<sub>2</sub> en los catalizadores Pt-Ce ha sido atribuido [9] a: (i) su mayor reducibilidad en presencia de Pt, (ii) su capacidad para dispersar el platino y (iii) su capacidad para prevenir la sinterización de las partículas metálicas de Pt.

Para un adecuado estudio de los catalizadores bimetálicos, resulta necesario conocer cuál es la actividad intrínseca de la fase Pt en el reformado de etanol con vapor. Por ello, y aunque no es uno de los principales objetivos de esta Tesis, en este Capítulo se incluye un estudio de catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre los sistemas A6La y A10Ce, para su comparación con los sistemas monometálicos de Ni descritos en el Capítulo 4 y con los bimetálicos Pt-Ni objeto del presente estudio. Se tratará, pues, de determinar si en los catalizadores bimetálicos además de la mera adición de una nueva fase activa, existe un efecto sinérgico entre los metales Pt-Ni, conforme a la información bibliográfica [10-12], que juegue un papel importante en el reformado de etanol con vapor, aportando mejoras con respecto a los catalizadores monometálicos de Ni y Pt.

A modo de referencia, se incluyen también los resultados de caracterización físico-química y actividad catalítica de catalizadores de Pt, Ni y Pt-Ni soportados sobre alúmina pura, que permitirán dilucidar el efecto de la presencia de Ce o La en los sistemas preparados.

Los distintos catalizadores bajo estudio en este capítulo se caracterizaron detalladamente mediante diversas técnicas, cuya base teórica y

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

---

procedimiento experimental se han descrito en el capítulo 3. El comportamiento catalítico se evaluó mediante ensayos de actividad en condiciones similares a las empleadas en los ensayos de los capítulos 4 y 5.

### 6.2. Preparación de catalizadores

Los soportes utilizados en este capítulo se corresponden con las muestras denominadas A, A6La y A10Ce, cuya preparación y composición nominal fueron ya descritas en el apartado 4.2 de la Tesis. Sobre estos soportes se han preparado catalizadores monometálicos de Ni y Pt y catalizadores bimetálicos conteniendo ambos metales. La nomenclatura para la denominación de los catalizadores consiste en la anteposición del prefijo Ni-, Pt- o PtNi- al nombre del soporte correspondiente. La Tabla 6. 1 resume la composición nominal, expresada en porcentaje en peso, de los catalizadores estudiados en este capítulo.

**Tabla 6. 1.** Composición nominal de los catalizadores

Catalizador	Pt (% peso)	Ni (% peso)	M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (% peso) M= Ce, La
PtA	2.5	-	-
NiA	-	12.6	-
PtNiA	2.5	12.2	-
PtA6La	2.5	-	5.6
NiA6La	-	13.2	5.0
PtNiA6La	2.5	12.8	4.8
PtA10Ce	2.5	-	10.8
NiA10Ce	-	12.9	8.4
PtNiA10Ce	2.5	12.8	8.1

La preparación de los catalizadores monometálicos de Pt sobre los soportes A, A6La y A10Ce se realizó mediante la metodología de impregnación húmeda con precursores de Pt descrita en el capítulo 3. La carga metálica introducida en todos los casos fue de un 2.5 % en peso de Pt. Tras la impregnación y secado, se llevó a cabo un tratamiento térmico a vacío a 623 K durante 3 horas, a fin de descomponer el precursor de Pt depositado en la impregnación.

Los catalizadores monometálicos de Ni sobre los soportes A, A6La y A10Ce se prepararon de acuerdo a la metodología ya descrita en el apartado 4.2.

Los catalizadores bimetálicos Pt-Ni se prepararon mediante impregnación húmeda con precursores de Pt sobre los catalizadores monometálicos NiA, NiA6La y NiA10Ce previamente calcinados a 773 K en aire. Las condiciones de impregnación y posterior descomposición del precursor de Pt se realizaron en condiciones idénticas a las descritas previamente para los catalizadores monometálicos de Pt. La carga metálica de Pt introducida en todos los catalizadores bimetálicos fue también de un 2.5 % en peso.

## **6.3. Resultados experimentales**

### **6.3.1. Caracterización físico-química de los catalizadores**

#### *6.3.1.1. Composición química*

La Tabla 6. 2 muestra la composición química de los catalizadores estudiados, obtenida mediante espectrometría de emisión atómica, AES-ICP. El contenido de Ce y La se ha expresado como porcentaje en peso en forma de óxido ( $M_xO_y$ ), mientras que el contenido en Pt y Ni se expresa como porcentaje en peso en forma metálica. Como se observa en la Tabla 6. 2, en todas las muestras los contenidos en Ni, Pt y elementos promotores Ce y La obtenidos mediante el análisis químico resultaron próximos a sus valores nominales (Tabla 6. 1).

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

---

**Tabla 6. 2.** Contenido en Pt, Ni y en los elementos añadidos al soporte (Ce, La) en los catalizadores calcinados (ICP-AES)

Catalizador	Pt (% peso)	Ni (% peso)	M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (% peso) M= Ce, La
PtA	2.4	-	-
NiA	-	12.5	-
PtNiA	2.2	12.5	-
PtA6La	2.5	-	5.8
NiA6La	-	13.2	4.9
PtNiA6La	2.3	13.2	4.9
PtA10Ce	2.3	-	9.7
NiA10Ce	-	12.7	8.2
PtNiA10Ce	2.4	12.7	8.0

### 6.3.1.2. Análisis textural

Las características texturales de los catalizadores en estado calcinado se obtuvieron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Los resultados obtenidos de este estudio se resumen en la Tabla 6. 3. Los valores de superficie específica calculados por el método BET y los valores de volumen de poro se han expresado por gramo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente en el catalizador.

**Tabla 6. 3.** Propiedades texturales de los catalizadores calcinados, obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> / g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Vporo (cm <sup>3</sup> / g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Dmedio de poro (Å)
PtA	222	0.866	156
NiA	207	0.767	148
PtNiA	225	0.847	150
PtA6La	236	0.865	147
NiA6La	224	0.770	138
PtNiA6La	238	0.852	143
PtA10Ce	219	0.828	151
NiA10Ce	219	0.768	140
PtNiA10Ce	243	0.845	139

De la comparación de los valores texturales de los catalizadores monometálicos de Ni y Pt con los obtenidos para los soportes calcinados (Tabla 4.4), se observa que, si bien la introducción del níquel no produce alteraciones significativas en las características texturales de los soportes, la adición de Pt da lugar a valores de área superficial y de volumen de poro superiores a la de los soportes. Este hecho puede deberse a que la propia fase metálica añadida puede aportar área superficial.

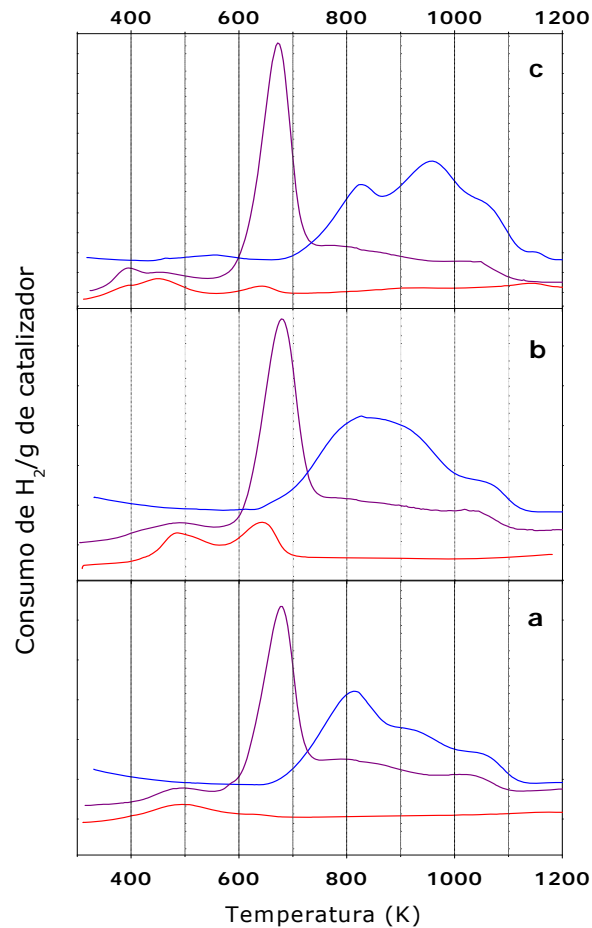
Los catalizadores bimetálicos Pt-Ni también presentaron áreas superficiales y volúmenes de poro mayores que los soportes. En este caso, el aumento de área superficial es más acusado, lo que puede atribuirse a un aumento de área superficial asociada, al igual que en caso de los catalizadores monometálicos de Pt, a la introducción de las fases metálicas de Pt.

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

En la Figura 6. 1 se muestran los perfiles de consumo de hidrógeno, normalizados por gramo de catalizador, registrados durante la reducción a

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

temperatura programada de los catalizadores calcinados.



**Figura 6. 1.** Perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los catalizadores de Pt (rojo), Ni (azul), y PtNi (violeta), soportados sobre (a) A, (b) A6La y (c) A10Ce

La Figura 6. 1(a) muestra los perfiles de reducción de los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -alúmina pura. La metodología de preparación de los catalizadores de Pt va a dar lugar, en principio, a un sistema en el que la fase Pt se encuentra ya en estado metálico. No obstante, se puede observar que en el



perfil de reducción del catalizador PtA existe un consumo de hidrógeno a 490 K, que se asigna a la reducción de especies  $PtO_x$ . En bibliografía, se describe la capacidad que posee el soporte  $\gamma-Al_2O_3$  para estabilizar pequeñas partículas de  $PtO_2$  dispersas sobre su superficie [13], lo que explica su aparición. En el perfil de reducción del catalizador monometálico NiA se observan los tres consumos de hidrógeno descritos en la sección 4.3.2.3 y atribuidos a la reducción de partículas de NiO con interacción débil con el soporte, especies de Ni formando un aluminato superficial  $NiAl_xO_y$  y especies de Ni formando una espinela estequiométrica de  $NiAl_2O_4$  respectivamente. El catalizador bimetalico PtNiA presenta en su perfil de reducción un consumo de hidrógeno a 473 K coincidente con el observado en el perfil de reducción de la muestra PtA, por lo que se asocia a la reducción de las especies  $PtO_x$  sobre alúmina. A 680 K se registra el pico de consumo de hidrógeno más importante para este catalizador. Este pico, a temperatura 100 K superior a la temperatura de reducción característica del NiO, se asocia a la reducción de partículas NiO con interacción débil con el soporte. Además de este pico, se detectan consumos más pequeños de hidrógeno entre 773 y 923 K atribuidos a especies  $Ni^{2+}$  con distinto grado de interacción con el soporte [14-16]. Finalmente, existe un pico de reducción a 1050 K, característico de la reducción de  $NiAl_2O_4$  estequiométrico [17].

En la Figura 6. 1 (b) se observa que la introducción de lantano en el soporte del catalizador monometálico de Pt da lugar, además del pico de reducción a 484 K atribuido a especies  $PtO_x-Al_2O_3$ , a un nuevo consumo de hidrógeno centrado a 638 K. El análisis de los gases de salida durante el ensayo de reducción mediante espectrometría de masas, permitió comprobar que este consumo de hidrógeno a 638 K está ligado a una producción de  $CH_4$ . Esta producción se atribuye a la reacción de metanación de carbonatos superficiales (reacción 5.1) catalizada por el Pt metálico. Los carbonatos superficiales se hallan adsorbidos sobre las especies de lantano, ya que este elemento posee una elevada tendencia a carbonatarse incluso por adsorción del  $CO_2$  atmosférico [18]. La espectrometría de masas también permitió detectar para el catalizador NiA6La el proceso de metanación de carbonatos, centrado a 675 K. El consumo de hidrógeno asociado a la reacción de metanación de carbonatos, se halla en este caso incluido en la componente mayoritaria, centrada a 680 K. El perfil RTP

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

---

del catalizador NiA6La presenta también las tres contribuciones de especies de Ni<sup>2+</sup> con diferente interacción con el soporte descritas en el apartado 4.3.2.3. Para el catalizador bimetalico PtNiA6La, la reducción de las especies de Ni<sup>2+</sup> presenta un perfil similar al anteriormente descrito para el catalizador PtNiA.

En la Figura 6. 1 (c) se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores soportados sobre alúmina modificada con Ce. Los catalizadores PtA10Ce y PtNiA10Ce presentan un consumo de hidrógeno centrado a 390 K, que puede asignarse a reducción de especies CeO<sub>2</sub> muy dispersas, promovida por la presencia de Pt en estado metálico [19, 20]. El consumo centrado a 450 K se atribuye a las partículas PtO<sub>x</sub> interaccionando con alúmina, cuya reducción se ha desplazado a temperaturas algo menores por la presencia de Ce dispersa sobre alúmina [21]. En el catalizador PtA10Ce se observa un consumo de hidrógeno a 640 K que puede atribuirse a la reacción de metanación de carbonatos sobre las partículas de Pt, ya que el óxido de cerio también presenta, como el óxido de lantano, tendencia a la carbonatación [22]. En este catalizador PtA10Ce, el pico de reducción observado en torno a 650 K podría incluir también la reducción de especies de CeO<sub>2</sub> dispersas en la superficie de alúmina. Para el catalizador NiA10Ce se observan las tres contribuciones de especies de Ni<sup>2+</sup> con diferente interacción con el soporte descritas en el apartado 4.3.2.3. En el catalizador bimetalico PtNiA10Ce, la reducción de las especies de Ni<sup>2+</sup> presenta un perfil similar al de los catalizadores PtNiA6La y PtNiA. Al igual que lo detectado para los catalizadores NiA6La y PtNiA6La, el perfil de reducción de los catalizadores NiA10Ce y PtNiA10Ce en el intervalo de temperatura asignado a la reducción de las distintas especies de Ni<sup>2+</sup> probablemente incluya los consumos de hidrógeno debidos a la metanación de carbonatos y a la reducción de especies de CeO<sub>2</sub> dispersas sobre alúmina.

En la Tabla 6. 4 se resumen las temperaturas de reducción y la contribución relativa de las distintas especies oxidadas de Ni y Pt presentes en los catalizadores estudiados.

**Tabla 6. 4.** Temperaturas de reducción de las especies Pt y Ni y contribución relativa de cada especie a partir de la deconvolución de los perfiles de reducción de los catalizadores calcinados.

Muestra	PtO <sub>x</sub>	Especies Ni <sup>2+</sup> (*)		
		NiO/Soporte	NiAl <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
PtA	491 K	-	-	-
NiA	-	812 K (65%)	951 K (24%)	1053 K (11%)
PtNiA	489 K	674 K (63 %)	773-923 K (29%)	1015 K (8%)
PtA6La	484 K	-	-	-
NiA6La	-	795 K (48%)	912 K (44%)	1054 K (8%)
PtNiA6La	466 K	677 K (68 %)	773-923 K (25 %)	1029 K (7 %)
PtA10Ce	451 K	-	-	-
NiA10Ce	-	823 K (36%)	958 K (49%)	1063 K (15%)
PtNiA10Ce	450 K	670 K (67 %)	773-923 K (26 %)	1024 K (7%)

(\*) Entre paréntesis, contribución relativa de cada especie Ni<sup>2+</sup> al consumo de H<sub>2</sub> total

Atendiendo a los datos representados en la Tabla 6. 4, se observa que las especies de Ni<sup>2+</sup> existentes en los catalizadores bimetalicos Pt-Ni se reducen a temperaturas inferiores a las observadas para el caso de los catalizadores monometalicos de Ni. Este fenómeno apunta a que la presencia de Pt facilita la reducción de las especies de Ni. El efecto de los metales nobles facilitando la reducción del Ni mediante un mecanismo de *spillover* ha sido ampliamente documentado en bibliografía [12].

Los perfiles de reducción de los catalizadores monometalicos de platino muestran que la presencia de La y Ce en el soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> facilita, especialmente en el caso del Ce, la reducción de las especies PtO<sub>x</sub> a

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

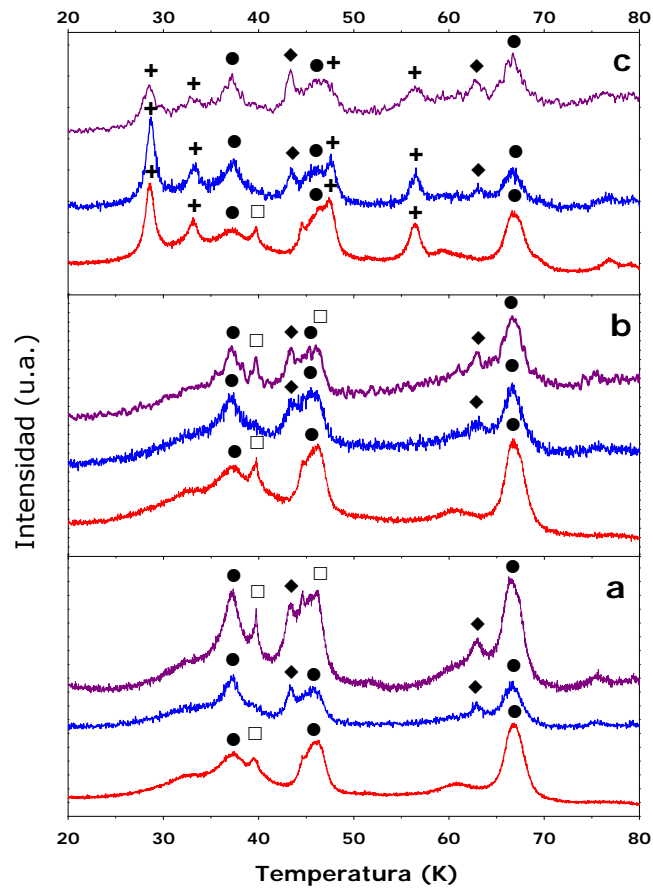
---

temperaturas inferiores (Tabla 6. 4). En los catalizadores bimetalicos Pt-Ni, el principal efecto de la adición de Ce y La en el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recae sobre la reducción de las especies PtO<sub>x</sub>, que se produce a temperaturas entre 30 y 50 K inferiores a las observadas en el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin modificar. No se observa una mejora análoga de la reducibilidad de las especies de Ni con la introducción de estos elementos lantánidos.

A partir de los resultados de reducción térmica programada, se seleccionaron las temperaturas de reducción de los distintos catalizadores, en base a la fase activa presente. El protocolo de reducción de los catalizadores consiste en un tratamiento térmico bajo un caudal de 50 ml/min de una corriente gaseosa conteniendo 10 % (vol) de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> durante 90 min. La temperatura del tratamiento de reducción se fijó en 623 K para los catalizadores monometálicos de Pt, 923 K para los catalizadores monometálicos de Ni y 823 K para catalizadores bimetalicos Pt-Ni. De acuerdo a los datos presentados en la Tabla 6. 4, se asume que bajo estas condiciones se consigue la reducción de la totalidad del Pt y de casi el 90 % de las especies de Ni.

### 6.3.1.4. Difracción de rayos X

En la Figura 6.2 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para catalizadores calcinados soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La (A6La) y Ce (A10Ce).



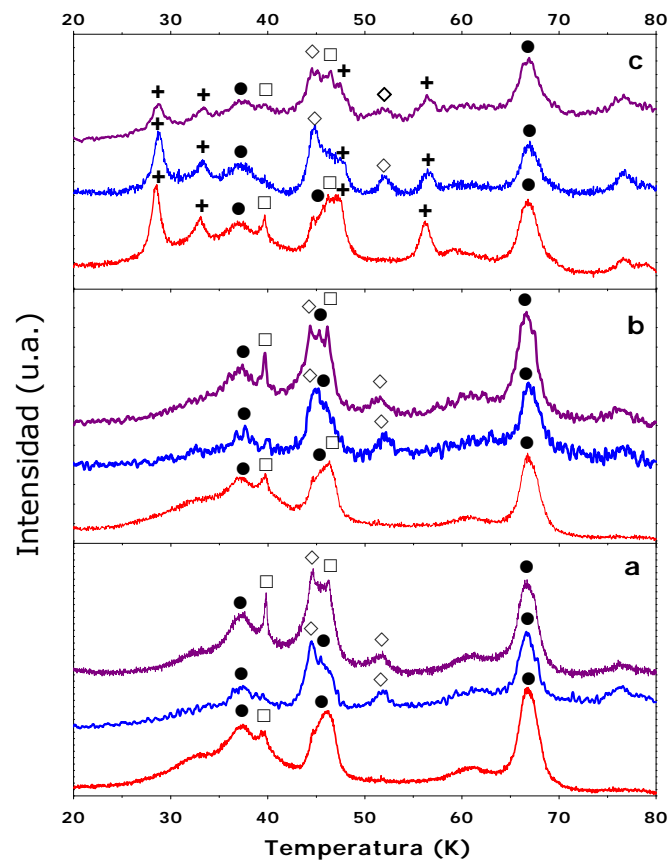
**Figura 6. 2.** Difractogramas de rayos X de catalizadores calcinados de Pt (rojo), Ni (azul), y PtNi (violeta), soportados sobre (a) Alúmina, (b) A6La y (c) A10Ce. Fases cristalinas:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (●),  $\text{Pt}^0$  (□), NiO (◆) y  $\text{CeO}_2$  (+)

Las reflexiones observadas en los catalizadores se corresponden a fases de baja cristalinidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con fase gamma (JCPDS 29-063), a cristales de NiO (JCPDS 78-643) y a cristales de Pt metálico (JCPDS 4-802). Mediante esta técnica no se detectaron fases cristalinas de espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ni especies de lantano. Los catalizadores soportados sobre A10Ce presentan además reflexiones atribuibles a la fase cristalina de  $\text{CeO}_2$  (JCDPS 34-394). En el caso del catalizador PtNiA10Ce, no se pudieron detectar partículas cristalinas de Pt,

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

posiblemente por presentar un tamaño inferior a 4 nm (límite de sensibilidad de la técnica).

En la Figura 6.3. se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores tras el protocolo de reducción.



**Figura 6. 3.** Difractogramas de rayos X de catalizadores reducidos de Pt (rojo), Ni (azul), y PtNi (violeta), soportados sobre (a) Alúmina, (b) A6La y (c) A10Ce. Fases cristalinas:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●), Pt<sup>0</sup> (□), Ni<sup>0</sup> (◇) y CeO<sub>2</sub> (+)

La principal diferencia en los difractogramas de rayos X de los catalizadores reducidos respecto de los catalizadores calcinados (Figura 6.3) se observa para los catalizadores conteniendo Ni: desaparecen los picos

característicos de partículas cristalinas de NiO y aparecen nuevos picos de difracción a 44.5 y 51.8°, característicos de cristales de Ni metálico (JCDPS 04-850). En el catalizador PtNiA10Ce pueden apreciarse reflexiones que corresponden a Pt<sup>0</sup>, aunque, dada la baja intensidad de estos picos de difracción, procederán de un número pequeño de partículas.

La Tabla 6. 5 muestra los diámetros medios de las partículas cristalinas de NiO, Pt<sup>0</sup> y Ni<sup>0</sup> calculados mediante la ecuación de Scherrer aplicada a los perfiles de difracción de los catalizadores en estado calcinado y reducido.

**Tabla 6. 5.** Tamaño medio de partícula cristalina de catalizadores calcinados, obtenido a partir de DRX mediante la ecuación de Scherrer

Muestra	D <sub>p</sub> Pt <sup>0</sup> (nm)	D <sub>p</sub> NiO / Ni <sup>0</sup> (nm)
PtA		
Calcinado	6	-
Reducido	5	-
NiA		
Calcinado	-	10
Reducido	-	7
PtNiA		
Calcinado	16	7
Reducido	20	10
PtA6La		
Calcinado	7	-
Reducido	6	-
NiA6La		
Calcinado	-	5
Reducido	-	8 <sup>a</sup>
PtNiA6La		
Calcinado	22	8
Reducido	23	6
PtA10Ce		
Calcinado	11	-
Reducido	10	-
NiA10Ce		
Calcinado	-	10
Reducido	-	10
PtNiA10Ce		
Calcinado	n.d.	11
Reducido	10 <sup>a</sup>	5

(a): Muy baja intensidad del pico de difracción

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

---

La baja cristalinidad de estas muestras y el solapamiento de los picos de difracción de las fases de Ni, Pt y los picos correspondientes al soporte pueden dar lugar a incertidumbres a la hora de aplicar la ecuación de Scherrer para la determinación del tamaño de las partículas cristalinas. No obstante, se ha realizado una estimación cuantitativa del tamaño de cristal de las fases NiO, Ni<sup>0</sup> y Pt<sup>0</sup> mediante una cuidadosa deconvolución de los perfiles que permite establecer comparaciones entre los distintos catalizadores sintetizados. El tamaño de cristal de las fases NiO y Ni<sup>0</sup> se ha calculado a partir de las reflexiones comprendidas entre los ángulos  $2\theta$  de 41 a 45 °. Para el cálculo del diámetro de partícula de los cristales de Pt<sup>0</sup> se empleó la reflexión más intensa de dicha fase, a un ángulo de Bragg de 39.7°.

Se observa que las partículas cristalinas de Pt formadas en los catalizadores bimetalicos Pt-Ni en estado calcinado son considerablemente mayores que las existentes en los homólogos monometalicos. Esto indica que la presencia de Ni sobre el soporte afecta a la incorporación del Pt, durante la preparación del sistema bimetalico Pt-Ni. Por el contrario, el tamaño de las partículas cristalinas de NiO en los catalizadores calcinados es similar en las muestras con o sin Pt.

El tratamiento de reducción no produce una variación del tamaño cristalino medio de las partículas de Pt metálico, probablemente debido a que las condiciones de reducción de estos catalizadores son suaves. En las muestras bimetalicas Pt-Ni, en cambio, se detecta un aumento del tamaño de partícula de Pt para los catalizadores PtNiA y PtNiA10Ce que indica cierto grado de sinterización de la fase Pt a causa del protocolo de reducción aplicado. En el catalizador PtNiA6La, la presencia de lantano en el soporte podría estar inhibiendo este proceso de sinterización.

Tras la reducción, los catalizadores bimetalicos PtNiA6La y PtNiA10Ce presentaron partículas cristalinas de Ni<sup>0</sup> de tamaño inferior a las detectadas en sus homólogos monometalicos, lo que puede indicar que la presencia de La y Ce en el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede favorecer la dispersión de las partículas metálicas de Ni.



### 6.3.1.5. Quimisorción de hidrógeno

Se ha calculado la dispersión metálica de Ni y de Pt en los catalizadores monometálicos en estado reducido a partir de los datos de quimisorción de hidrógeno por pulsos a temperatura ambiente. En la Tabla 6. 6 se presentan los datos de dispersión metálica de los catalizadores monometálicos, expresados como porcentaje de átomos metálicos expuestos en la superficie respecto del total añadido al catalizador. En la Tabla 6. 6 no se incluyen resultados de dispersión para los catalizadores bimetálicos Pt-Ni, ya que mediante esta metodología, no fue posible medir de forma selectiva la dispersión metálica de cada una de las fases activas.

**Tabla 6. 6.** Datos de dispersión metálica de los catalizadores monometálicos reducidos, obtenidos a partir de los datos de quimisorción de hidrógeno

Muestra	Dispersión (%)	$D_p$ (nm)	Superficie metálica ( $m^2/g$ cat)	Fracción metálica de la $S_{BET}$ (%)
PtA	22.1	4.9	1.1	0.50
NiA	4.1	16.1	3.6	2.1
PtA6La	12.7	8.5	0.62	0.29
NiA6La	6.3	11.5	5.8	3.3
PtA10Ce	9.3	11.6	0.45	0.24
NiA10Ce	4.4	14.1	3.9	2.4

Como ya se comentó en el capítulo 4, los valores de dispersión obtenidos para los catalizadores de Ni son bajos pero acordes con los valores reportados para catalizadores de Ni soportados sobre  $\gamma$ - $Al_2O_3$  con similar carga metálica y metodología de preparación [23, 24]. La dispersión metálica alcanzada para el Pt sobre los mismos soportes es algo mayor, hecho al que contribuye la menor carga de Pt, que facilita su dispersión. Combinando los datos de dispersión y área superficial se han calculado también los valores de superficie metálica ( $S_M$ )

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

---

y la fracción de superficie específica correspondiente a átomos metálicos, valores calculados aplicando las ecuaciones 3.17 y 3.18 respectivamente. En la Tabla 6. 6. se puede observar que los catalizadores de Ni, a pesar de presentar una menor dispersión metálica, poseen una superficie metálica por gramo de catalizador 9 veces superior que la de los catalizadores de Pt. La superficie metálica de Ni expuesta varía con el soporte utilizado, encontrándose un orden de exposición creciente con el soporte según la secuencia: A6La > A10Ce > A. En cambio, para el caso del Pt el orden de exposición metálica no coincide con el encontrado para los catalizadores de Ni. En este caso el orden de exposición de Pt crece con el soporte según la secuencia: A > A6La > A10Ce.

El tamaño medio de partícula metálica ( $D_p$ , suponiendo partículas esféricas) se ha calculado a partir de los valores de dispersión metálica mediante la aplicación de la ecuación 3.15. En este cálculo se han excluido las especies de Ni<sup>2+</sup> no reducibles a la temperatura de activación (un 8-10% del Ni introducido). Los diámetros de partícula metálica calculados por esta técnica son coherentes con los calculados a partir de los difractogramas de rayos X. El catalizador que presenta las partículas de Ni de menor tamaño es aquel soportado sobre la alúmina modificada con lantano (NiA6La). En el caso de los catalizadores monometálicos de Pt, el menor tamaño de partícula de Pt se obtuvo para el soporte de alúmina pura (PtA).

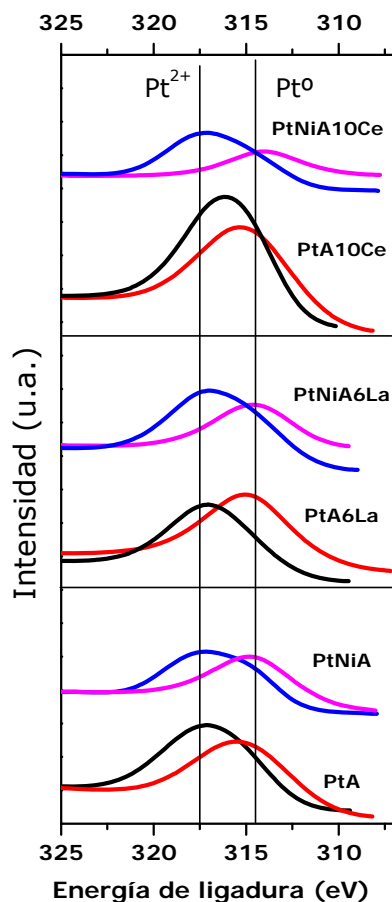
### 6.3.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), se registraron las regiones correspondientes a los niveles energéticos Pt 4d, Ni 2p, Al 2p, Ce 3d, La 3d y O 1s de los catalizadores estudiados. La Tabla 6. 7 resume las energías de ligadura de estos niveles obtenidas para los catalizadores en estado calcinado y reducido.

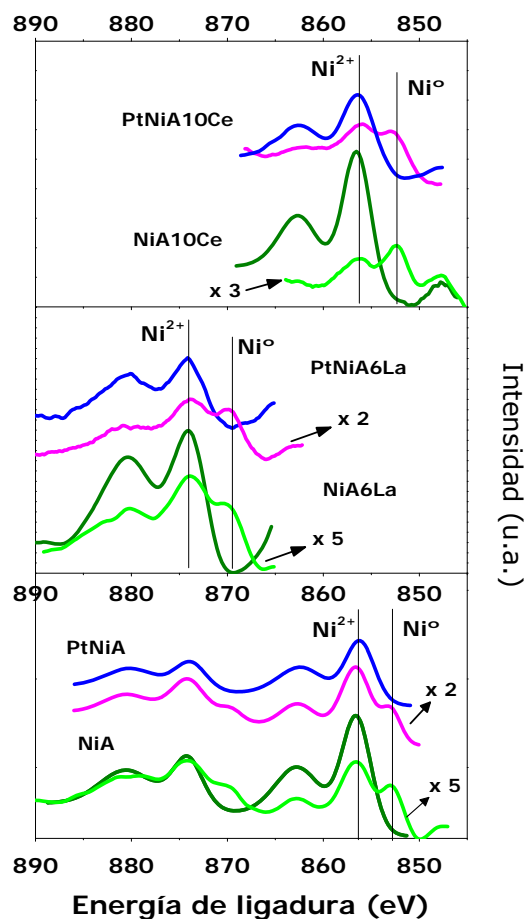
**Tabla 6. 7.** Energías de ligadura (BE) obtenidas por XPS para los catalizadores calcinados y reducidos

Catalizador	BE Pt 4d <sub>5/2</sub> (eV)		BE Ni 2p <sub>3/2</sub> (eV)		BE M (eV)	
	Pt <sup>2+</sup>	Pt <sup>0</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>0</sup>		
PtA	Calcinado	317.1	314.6	-	-	-
	Reducido	-	315.1	-	-	-
NiA	Calcinado	-	-	856.2	-	-
	Reducido	-	-	856.4	852.7	-
PtNiA	Calcinado	317.5	314.5	856.2	-	-
	Reducido	-	314.6	856.5	852.9	-
PtA6La	Calcinado	317.2	315.0	-	-	La 3d <sub>5/2</sub> 836.0
	Reducido	-	314.9	-	-	835.5
NiA6La	Calcinado	-	-	873.9	-	La 3d <sub>5/2</sub> 835.8
	Reducido	-	-	873.6	869.5	835.5
PtNiA6La	Calcinado	317.5	314.5	874.0	-	La 3d <sub>5/2</sub> 835.9
	Reducido	-	314.5	874.6	870.5	835.6
PtA10Ce	Calcinado	317.5	314.5	-	-	Ce 3d <sub>5/2</sub> 883.3
	Reducido	-	315.0	-	-	882.2
NiA10Ce	Calcinado	-	-	856.4	-	Ce 3d <sub>5/2</sub> 883.1
	Reducido	-	-	856.3	852.3	882.2
PtNiA10Ce	Calcinado	317.5	314.5	856.3	-	Ce 3d <sub>5/2</sub> 882.1
	Reducido	-	314.0	856.0	852.4	881.8

El espectro del nivel Pt 4d registrado para los catalizadores monometálicos y bimetálicos se presenta en la Figura 6. 4. En él se observa la coexistencia de al menos dos especies de platino: una correspondiente a Pt metálico, con el pico Pt 4d<sub>5/2</sub> centrado a una energía de ligadura de 314.5 eV y una segunda componente correspondiente a Pt<sup>2+</sup> con una energía de ligadura de 317.5 eV [25]. Tras el tratamiento de reducción, el nivel Pt 4d<sub>5/2</sub> registrado para los catalizadores monometálicos y bimetálicos presenta una única componente centrada a 314.5 eV, característica de Pt metálico.



**Figura 6. 4.** Espectro fotoelectrónico de rayos X del nivel interno Pt 4d de los catalizadores de Pt (■ calcinado, ■ reducido) y de los catalizadores PtNi (■ calcinado, ■ reducido)



**Figura 6. 5.** Espectro fotoelectrónico de rayos X del nivel Ni 2p de los catalizadores de Ni (■ calcinado, ■ reducido) y de los catalizadores PtNi (■ calcinado, ■ reducido)

El nivel Ni 2p de los catalizadores bimetalicos Pt-Ni (Figura 6. 5) resultó ser similar al obtenido para los catalizadores monometalicos (Figura 4.7). La energía de ligadura del pico Ni 2p<sub>3/2</sub> registrada para los catalizadores bimetalicos calcinados se encuentra situada en el intervalo 856.0-856.5 eV, que se asigna a

especies de  $\text{Ni}^{2+}$  con una importante interacción con especies procedentes del soporte, probablemente a través de la formación de espinelas superficiales de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_x\text{O}_y$ ) [26]. Para los catalizadores de níquel modificados con lantano, debido al solapamiento de los niveles  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  y  $\text{La } 3d_{3/2}$ , se seleccionó, como se indicó en el Capítulo 5, la componente menos intensa  $\text{Ni } 2p_{1/2}$  del doblete  $\text{Ni } 2p$  para realizar las medidas de energía de ligadura y para el cálculo de las relaciones atómicas superficiales. El espectro del nivel interno  $\text{Ni } 2p_{1/2}$  de los catalizadores  $\text{NiA6La}$  y  $\text{PtNiA6La}$  calcinados, si se compara con el nivel  $\text{Ni } 2p_{1/2}$  de las muestras  $\text{NiA}$  y  $\text{PtNiA}$  (Figura 6. 5) muestra que el estado químico de las especies de  $\text{Ni}$  superficiales en estos catalizadores es similar al descrito para los restantes catalizadores conteniendo  $\text{Ni}$ .

El nivel  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  de los catalizadores bimetálicos reducidos (Figura 6. 5) muestra dos componentes centradas a energías de ligadura de 852.3 y 856.3 eV asignadas a  $\text{Ni}$  metálico y especies  $\text{NiAl}_x\text{O}_y$  respectivamente. En el nivel  $\text{Ni } 2p_{1/2}$  las componentes correspondientes se encuentran centradas a 869.8 y 873.9 eV. Este fenómeno es similar al descrito en los catalizadores monometálicos de  $\text{Ni}$  estudiados en los Capítulos 4 y 5, y apunta a una coexistencia a nivel superficial de las partículas activas de  $\text{Ni}$  metálico con especies de aluminato no reducibles.

Si se comparan las energías de ligadura obtenidas para los catalizadores bimetálicos  $\text{Pt-Ni}$  con las registradas para los monometálicos de  $\text{Pt}$  y  $\text{Ni}$ , se observa que existe un desplazamiento hacia menores valores en la energía del nivel  $\text{Pt } 4d$ , de aproximadamente 0.5 eV, en presencia de  $\text{Ni}$  (Tabla 6. 7). También se observa un cierto desplazamiento hacia valores mayores de la energía de ligadura de la componente  $\text{Ni}^0$  en el nivel  $\text{Ni } 2p$  en presencia de  $\text{Pt}$ . Este hecho puede ser indicativo de la existencia de algún tipo de interacción entre las fases metálicas de  $\text{Pt}$  y  $\text{Ni}$  en los catalizadores bimetálicos.

La Tabla 6. 8 muestra las relaciones atómicas superficiales más relevantes calculadas a partir de la intensidad de las señales XPS para los diferentes catalizadores en estado calcinado y reducido. En esta Tabla también se incluyen las relaciones atómicas teóricas derivadas de la composición nominal de la muestra.

6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

**Tabla 6. 8.** Relaciones atómicas superficiales obtenidas por XPS para los catalizadores en estado calcinado y reducido.

	M/Al (M=Ce, La)	Pt/(Al+M)	Ni/(Al+M)
PtA			
Teórica	-	0.0069	-
Calcinado	-	0.0050	-
Reducido	-	0.0037	-
NiA			
Teórica	-	-	0.130
Calcinado	-	-	0.124
Reducido	-	-	0.026
PtNiA			
Teórica	-	0.0083	0.135
Calcinado	-	0.0059	0.105
Reducido	-	0.0048	0.050
	M/Al (M=Ce, La)	Pt/(Al+M)	Ni/(Al+M)
PtA6La			
Teórica	0.023*	0.0073	-
Calcinado	0.021	0.0058	-
Reducido	0.016	0.0049	-
NiA6La			
Teórica	0.023*	-	0.144
Calcinado	0.020	-	0.169
Reducido	0.017	-	0.019
PtNiA6La			
Teórica	0.023*	0.0087	0.149
Calcinado	0.007	0.0109	0.136
Reducido	0.010	0.0053	0.073
	M/Al (M=Ce, La)	Pt/(Al+M)	Ni/(Al+M)
PtA10Ce			
Teórica	0.034*	0.0075	-
Calcinado	0.023	0.0058	-
Reducido	0.022	0.0059	-
NiA10Ce			
Teórica	0.034*	-	0.143
Calcinado	0.023	-	0.112
Reducido	0.029	-	0.023
PtNiA10Ce			
Teórica	0.034*	0.0090	0.149
Calcinado	0.021	0.0072	0.117
Reducido	0.042	0.0048	0.106

\* Relación M/Al calculada para los soportes mediante XPS (Tabla 4.6.)

El catalizador PtNiA6La presenta una relación atómica superficial La/Al considerablemente menor que la relación atómica teórica y también menor que los valores obtenidos para sus homólogos monometálicos. Este bajo valor en la relación atómica La/Al puede ser indicativo de un depósito preferencial de Pt sobre las especies de La. En los catalizadores conteniendo Ce en el soporte, se observa que la adición de las fases metálicas produce un descenso en la señal de Ce en todos los catalizadores, indicando que una parte de los metales se deposita sobre las especies de Ce. Tras el proceso de reducción, la relación superficial Ce/Al aumenta en los catalizadores NiA10Ce y PtNiA10Ce, lo que puede deberse a la capacidad reportada del Ce para recubrir partículas metálicas [27, 28].

La relación Pt/(Al+M) calculada para los catalizadores monometálicos y bimetálicos en estado calcinado (Tabla 6. 8) se mantuvo en valores del 70-80% del teórico, lo que apunta a una pobre distribución superficial del metal. El catalizador PtNiA6La, en cambio, presenta una relación Pt/(Al+M) superior a la teórica, lo que apunta a la mejor capacidad del sistema NiA6La para dispersar las especies de Pt durante la preparación del catalizador. El tratamiento de reducción da lugar a una disminución de la relación Pt/(Al+M) en todos los catalizadores estudiados, a excepción del catalizador PtA10Ce, que puede atribuirse a un proceso de sinterización de las partículas. En los catalizadores bimetálicos, esta pérdida de intensidad en la señal del nivel Pt 4d es más importante en los soportes conteniendo Ce y La.

La relación Ni/(Al+M) obtenida para los catalizadores en estado calcinado es en general próxima a la teórica. Los catalizadores bimetálicos presentan una intensidad de Ni 2p ligeramente menor que los monometálicos, debido probablemente a que en la preparación de los catalizadores la adición de Pt se realiza con posterioridad a la de Ni, lo que puede facilitar que parte del Pt se deposite sobre las especies de Ni superficiales. El análisis mediante XPS de los catalizadores de Ni reducidos muestra una importante disminución de las relaciones atómicas Ni/(Al+M) (Tabla 6. 8). Esta importante pérdida de la intensidad de la señal del nivel Ni 2p se atribuye, como se indicó en el Capítulo 4, a un recubrimiento parcial de las partículas de Ni con especies del soporte. En los catalizadores bimetálicos Pt-Ni, se puede observar que la presencia de Pt

inhibe en cierto grado el descenso en la exposición superficial del Ni metálico. A destacar el catalizador PtNiA10Ce, que no experimenta cambios en la relación atómica superficial Ni/(Al+M) tras el tratamiento de reducción.

De las elevadas relaciones atómicas superficiales Ni/(Al+M) y Pt/(Al+M) registradas para los catalizadores soportados sobre A6La se extrae que este soporte es el que consigue una mejor distribución superficial tanto del Pt como del Ni en estado calcinado. Sin embargo, al realizar el tratamiento de reducción este sistema es el que da lugar a las mayores pérdidas de señal de ambos metales. Por el contrario, se observa que el soporte A10Ce presenta distribuciones superficiales moderadas de ambas fases metálicas en estado calcinado. Sin embargo, destaca la capacidad de este soporte para mantener en superficie las fases activas después del tratamiento de reducción.

### 6.3.2. Actividad catalítica

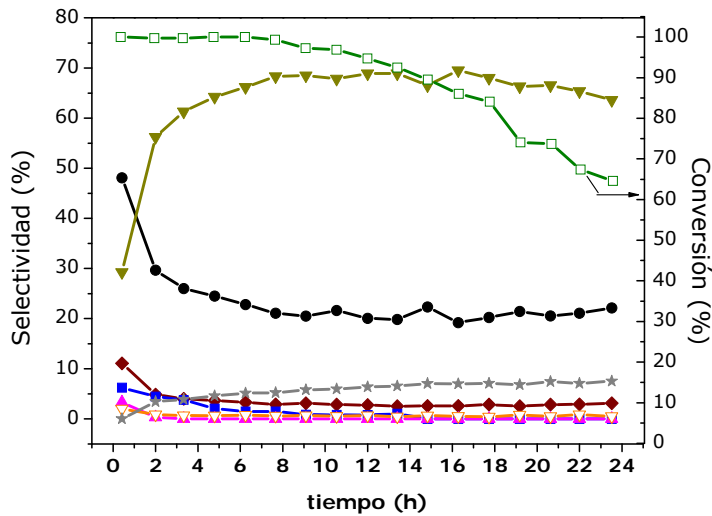
Los ensayos de actividad de los catalizadores estudiados en este Capítulo fueron realizados usando 100 mg de catalizador, una velocidad espacial de paso GHSV = 24500 h<sup>-1</sup>, con una relación molar de alimentación H<sub>2</sub>O/etanol = 3 (43 % vol. de N<sub>2</sub> en la alimentación), una temperatura en el reactor de 773 K y presión atmosférica. Estas condiciones son idénticas a las empleadas en los ensayos de actividad descritos en los capítulos 4 y 5, por lo que pueden establecerse comparaciones directas con los resultados obtenidos en dichos capítulos.

Las Figuras 6.6-8 muestran los resultados de conversión y selectividad hacia los diferentes productos obtenidos en la reacción de reformado de etanol sobre los catalizadores monometálicos de Pt. Los catalizadores se sometieron, en una etapa previa al ensayo de actividad, a un tratamiento de reducción *in situ* bajo un caudal de 50 ml/min de H<sub>2</sub> (10%) en N<sub>2</sub> a 623 K durante 90 min, a fin de asegurar que las partículas de Pt no se encuentran pasivadas al comienzo de la reacción.

Los resultados de actividad de los catalizadores de Pt mostraron un cierto grado de desactivación de la fase metálica con el tiempo en reacción (Figuras 6.6-8), que se traduce en un descenso en la conversión de etanol tras



24 h hasta un valor de 50 % para el catalizador PtA10Ce, hasta el 65 % para la muestra PtA y hasta el 85 % para el catalizador PtA6La. Los datos de selectividad a productos indican que la desactivación también conlleva una evolución de los productos a los pocos minutos en reacción.



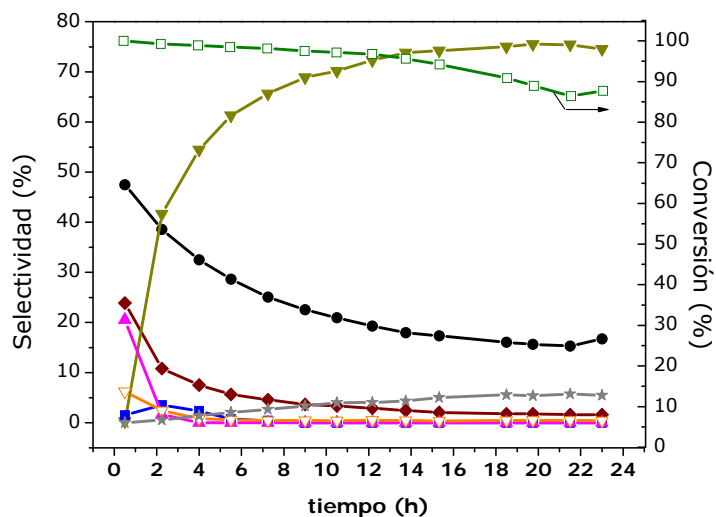
**Figura 6. 6.** Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado de etanol con vapor sobre el **catalizador PtA** ( $T = 773\text{ K}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol}=3$ ),  $\text{GHSV} = 24500\text{h}^{-1}$ ). Selectividad a productos:  $\text{H}_2$ : ●,  $\text{CO}_2$ : ◆,  $\text{CH}_4$ : ▲,  $\text{CO}$ : ■,  $\text{C}_2\text{H}_4$ : ▼;  $\text{C}_2\text{H}_6$ : ▽;  $\text{CH}_3\text{COH}$ : ★

Inicialmente, los productos principales del reformado sobre todos los catalizadores de Pt son fundamentalmente  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y pequeñas cantidades de  $\text{CO}$  y productos C2 como etileno y etano. La presencia de etileno es debida, como se indicó en el Capítulo 4, a la importante actividad del soporte de alúmina para la deshidratación de etanol. La formación de etano es fruto, posiblemente, de la hidrogenación de etileno (reacción 6.1), ya que el Pt es muy activo en este tipo de reacciones de hidrogenación [29].

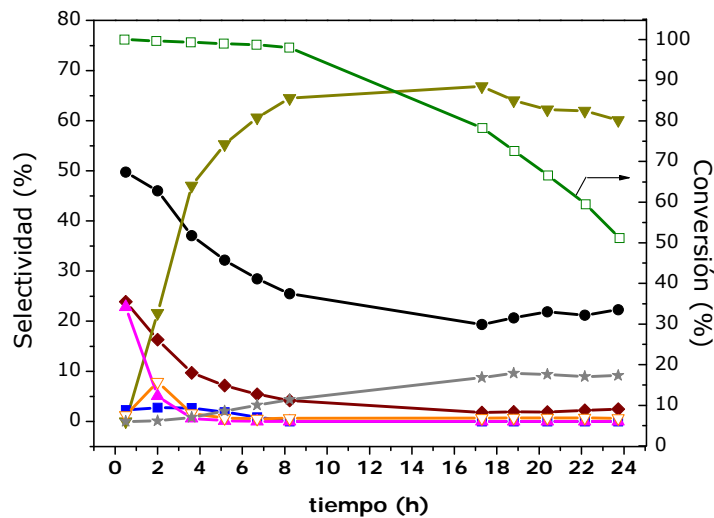


## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ modificada con La y Ce

El catalizador de Pt soportado sobre alúmina pura produce la mayor cantidad de compuestos C2 al inicio de la reacción (Figura 6. 6). Con el tiempo en reacción, la selectividad a etileno sobre todos los catalizadores de Pt aumenta progresivamente a la vez que la producción de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$  disminuye. Esta evolución es indicativa de una desactivación de la fase activa Pt en reacción, mientras que los soportes de estos catalizadores conservan una actividad estable en la deshidratación de etanol (Tabla 4.14). La evolución de la selectividad a etano describe una curva descendente similar a la descrita por los productos C1 e  $\text{H}_2$ , que puede deberse bien a la desactivación de las partículas de Pt o bien a la menor cantidad de  $\text{H}_2$  disponible en el medio.



**Figura 6. 7.** Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado de etanol con vapor sobre el **catalizador PtA6La** ( $T = 773 \text{ K}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol} = 3$ ),  $\text{GHSV} = 24500 \text{ h}^{-1}$ ). Selectividad a productos:  $\text{H}_2$ : ●,  $\text{CO}_2$ : ◆,  $\text{CH}_4$ : ▲,  $\text{CO}$ : ■,  $\text{C}_2\text{H}_4$ : ▼;  $\text{C}_2\text{H}_6$ : ▽;  $\text{CH}_3\text{COH}$ : ★



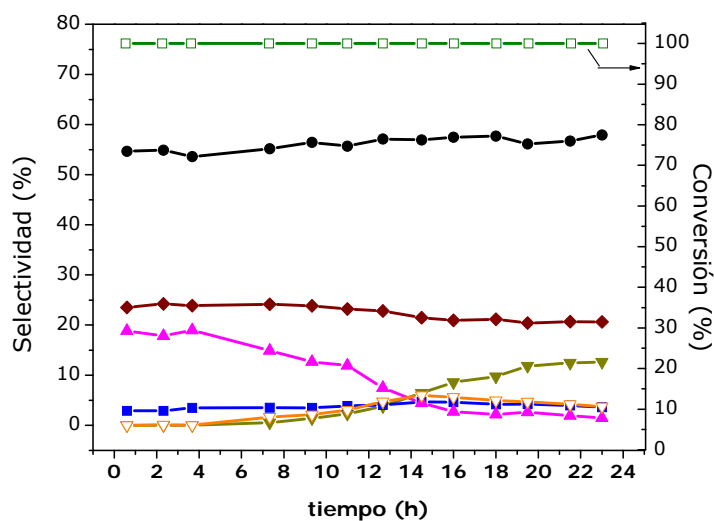
**Figura 6. 8.** Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado de etanol con vapor sobre el **catalizador PtA10Ce** ( $T = 773 \text{ K}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol}=3$ ),  $\text{GHSV} = 24500\text{h}^{-1}$ ). Selectividad a productos:  $\text{H}_2$ : ●,  $\text{CO}_2$ : ◆,  $\text{CH}_4$ : ▲,  $\text{CO}$ : ■,  $\text{C}_2\text{H}_4$ : ▼;  $\text{C}_2\text{H}_6$ : ▽;  $\text{CH}_3\text{COH}$ : ★

Como se observa en la Figura 6.7 y en la Figura 6.8, la presencia de La o Ce en el soporte disminuye en cierta medida la velocidad de la desactivación de las partículas de Pt. Sin embargo, estos elementos no evitan la desactivación del metal, que, con el paso del tiempo en reacción, acaba dándose en igual o mayor extensión que en el catalizador PtA. La selectividad a  $\text{H}_2$  inicial alcanzada por todos los catalizadores monometálicos de Pt es del 48 %. En el catalizador PtA la pérdida de selectividad a  $\text{H}_2$  con el tiempo en reacción es rápida, y a las 6 horas se estabiliza en un valor del 22 % (Figura 6. 6). Cuando se añade La o Ce al soporte, la disminución en la selectividad a hidrógeno se produce más lentamente (Figura 6.7 y Figura 6. 8), pero a tiempos largos en reacción acaba alcanzando valores similares o menores que los observados para el catalizador PtA. Las selectividades a  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  obtenidas inicialmente para los catalizadores PtA10Ce y PtA6La son del 20-25 %. El catalizador PtA presenta selectividades

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

iniciales a CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> mucho más bajas, del 11 % y 3 % respectivamente (Figura 6. 6). Estos valores tan bajos, junto con la elevada selectividad inicial de este catalizador a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, pueden indicar que su desactivación comenzó en los instantes previos al primer análisis. Para todos los catalizadores, las selectividades a CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> describen una curva descendente paralela a la descrita por la selectividad a H<sub>2</sub>. Por último, indicar que para todos los catalizadores los valores de selectividad a CO al inicio de la reacción están comprendidos entre 2-6 %, desapareciendo por completo tras las primeras horas en reacción.

Las Figuras 6.9-11 muestran los resultados de conversión y selectividad hacia los diferentes productos obtenidos en la reacción de reformado de etanol sobre los catalizadores bimetalicos de PtNi. Los catalizadores fueron reducidos, previamente al ensayo de actividad, a 823 K bajo un caudal gaseoso de 50 ml/min de H<sub>2</sub> (10%) en N<sub>2</sub> durante 90 min.

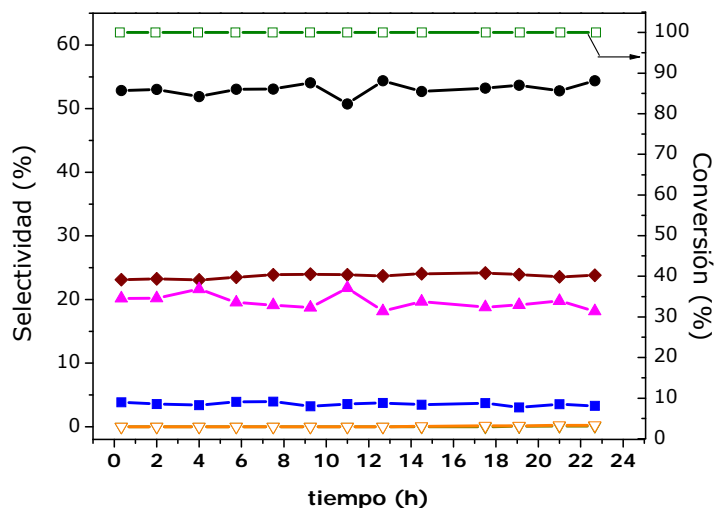


**Figura 6. 9.** Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado con de etanol con vapor sobre el **catalizador PtNiA** (T = 773 K, H<sub>2</sub>O/etanol=3), GHSV = 24500h<sup>-1</sup>). Selectividad a productos: H<sub>2</sub>: ●, CO<sub>2</sub>: ◆, CH<sub>4</sub>: ▲, CO: ■, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: ▼; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: ▽

Los resultados de los ensayos de actividad (Figuras 6.9-11) mostraron que los catalizadores Pt-Ni poseen capacidad para convertir totalmente el etanol durante al menos 24 horas en reacción. Para todos los catalizadores bimetalicos ensayados, los productos del reformado en las primeras horas de reacción son fundamentalmente  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $CO$ . La selectividad a productos para el catalizador PtNiA, sin embargo, sufre una evolución con el tiempo en reacción. En el ensayo de actividad de este catalizador (Figura 6. 9) se puede observar que tras 5-6 horas en reacción comienza un descenso de la selectividad a  $CH_4$  y, en menor medida, de la selectividad a  $CO_2$  que va acompañado de la aparición de pequeñas cantidades de productos C2 como etileno y etano. Esta evolución indica un cambio en las propiedades catalíticas del sistema consistente en una pérdida parcial de la capacidad de las fases metálicas para romper el enlace C-C, mientras que el soporte de alúmina conserva su actividad en deshidratación de etanol. A las 14 horas en reacción se produce un descenso en la formación de  $C_2H_6$  mientras que la selectividad a  $C_2H_4$  continúa aumentando. Puesto que la concentración de  $H_2$  en la corriente de salida no ha variado, la disminución de la selectividad a  $C_2H_6$  apunta a una desactivación de los centros de hidrogenación de las partículas de Pt.

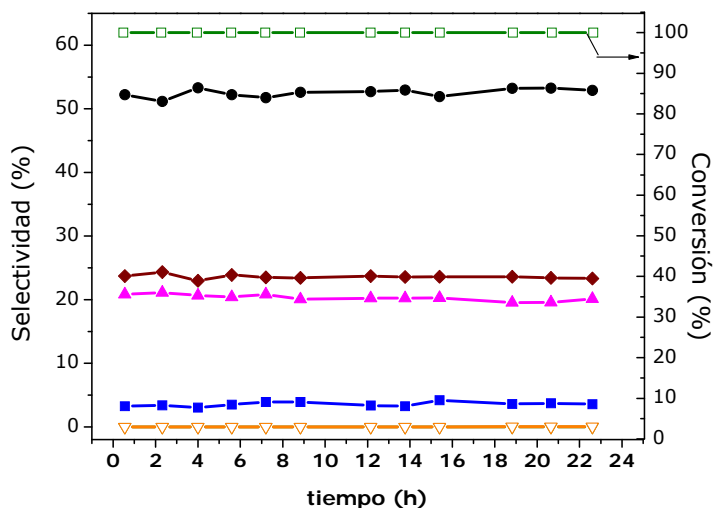
Los catalizadores PtNiA6La y PtNiA10Ce, por el contrario, presentaron un comportamiento estable durante las 24 horas en reacción, sin que se apreciaran cambios de importancia en las selectividades a productos (Figura 6. 10 y Figura 6. 11). Únicamente a tiempos largos en reacción (15 horas para PtNiA6La y 18 h para PtNiA10Ce) empieza a detectarse pequeñas cantidades de compuestos C2 en los gases de salida del reactor, que pueden ser indicativos del comienzo de un proceso de desactivación en los catalizadores.

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce



**Figura 6. 10.** Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado de etanol con vapor sobre el catalizador PtNiA6La ( $T = 773$  K,  $H_2O/etanol = 3$ ),  $GHSV = 24500h^{-1}$ ). Selectividad a productos: H<sub>2</sub>: ●, CO<sub>2</sub>: ◆, CH<sub>4</sub>: ▲, CO: ■, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: ▼; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: ▽

La selectividad inicial a H<sub>2</sub> de todos los catalizadores bimetalicos se encuentra comprendida en el intervalo 55-60 %, aumentando en un 4-8% a lo largo del ensayo de actividad. La selectividad inicial a CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> para el catalizador PtNiA se establece en el 24 y 20% respectivamente, valores éstos próximos a los alcanzados inicialmente por el correspondiente catalizador monometálico de Ni (NiA, Figura 4.9). Los catalizadores PtNiA6La y PtNiA10Ce presentan selectividades iniciales a CO<sub>2</sub> algo superiores (25 y 27 % respectivamente) y con tendencia a aumentar a lo largo de la reacción hasta valores del 30%. Por otra parte, como se observa en la Figura 6. 10 y en la Figura 6. 11, los catalizadores PtNiA6La y PtNiA10Ce mantienen una selectividad a CH<sub>4</sub> del 20 % en todo el ensayo de actividad, mientras que el catalizador PtNiA evoluciona y deja de producir CH<sub>4</sub> a tiempos de reacción superiores a 16 horas (Figura 6. 9). Los valores de selectividad a CO para estos catalizadores se encuentran en valores comprendidos entre el 3 y el 4 %.



**Figura 6. 11.** Conversión de etanol (-□-) y distribución de productos en el reformado de etanol con vapor sobre el catalizador PtNiA10Ce (T = 773 K, H<sub>2</sub>O/etanol=3), GHSV = 24500h<sup>-1</sup>). Selectividad a productos: H<sub>2</sub>: ●, CO<sub>2</sub>: ◆, CH<sub>4</sub>: ▲, CO: ■, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: ▼; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: ▽

De forma análoga a lo estudiado en los capítulos anteriores, se ha realizado un análisis estequiométrico de la distribución de productos obtenida, estudiando la variación de las relaciones CH<sub>4</sub>/CO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>) con el fin de identificar la capacidad de reformado, deshidrogenación y WGS de los catalizadores. En la Tabla 6. 9 se recogen los valores iniciales y finales de estos parámetros de actividad calculados para los catalizadores de monometálicos de Pt y bimetálicos de Pt-Ni. También se recoge el valor calculado de conversión de H<sub>2</sub>O, que proporcionará información sobre la actividad del catalizador en reacciones de reformado, WGS y gasificación, que son las reacciones que conllevan consumo de este reactivo. A fin de facilitar la comparación, en la Tabla 6. 9 se incluyen también los valores iniciales y finales de los parámetros calculados en los ensayos de actividad de los catalizadores NiA, NiA6La y NiA10Ce, que se representaron en la Tabla 4.15.

6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

**Tabla 6. 9.** Parámetros para la evaluación de la actividad en reformado de los catalizadores

Catalizador	conversión de H <sub>2</sub> O (%)	CH <sub>4</sub> /CO <sub>x</sub> (mol/mol)	H <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> ) <sup>a</sup> (mol/mol)
PtA			
Inicial	7	0.19	3.5 (71%)
Tras 24 h	8	0.0	7.3 (86%)
NiA			
Inicial	31	0.53	2.0 (50%)
Tras 24 h	18	0.0	3.2 (69%)
PtNiA			
Inicial	37	0.71	1.3 (22%)
Tras 24 h	18	0.06	2.8 (64%)
PtA6La			
Inicial	25	0.81	1.2 (17 %)
Tras 24 h	2	0.0	10.6 (91 %)
NiA6La			
Inicial	36	1.0	1.0 (0%)
Tras 24 h	27	0.17	2.4 (58%)
PtNiA6La			
Inicial	33	0.75	1.22 (18%)
Tras 24 h	35	0.67	1.30 (23%)
PtA10Ce			
Inicial	29	0.87	1.09 (8%)
Tras 24 h	0	0.0	9.40 (89%)
NiA10Ce			
Inicial	36	0.68	1.3 (23%)
Tras 24 h	30	0.12	2.7 (63%)
PtNiA10Ce			
Inicial	39	0.77	1.2 (15%)
Tras 24 h	32	0.75	1.2 (18%)

a: Entre paréntesis, porcentaje de H<sub>2</sub> producido por deshidrogenación de especies C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, estimado a partir de la relación H<sub>2</sub>/(CO+CH<sub>4</sub>)

Como se observa en la Tabla 6. 9, la conversión inicial de H<sub>2</sub>O se mantuvo en valores inferiores al 40 % para todos los catalizadores. Este resultado pone de relieve la baja capacidad de los catalizadores estudiados para reformar y gasificar completamente los intermedios de reacción bajo las condiciones de operación. Se observa en la mayoría de los catalizadores un



descenso en la conversión de  $H_2O$  con el tiempo en reacción, que indica la desactivación en las reacciones de reformado, gasificación y/o WGS. Los catalizadores bimetálicos que contienen La o Ce en el soporte destacan por mantener una conversión de  $H_2O$  relativamente elevada durante las 24 horas del ensayo.

El análisis de los productos iniciales de reacción obtenidos para el catalizador de Pt soportado sobre alúmina pura dio lugar tanto a un valor bajo en la relación  $CH_4/CO_x$  como a un valor elevado del parámetro  $H_2/(CO_2+CH_4)$  (PtA, Tabla 6. 9). Este hecho, junto con el bajo valor de conversión de  $H_2O$ , indica que la principal reacción que tiene lugar sobre el catalizador es la de deshidrogenación de intermedios  $C_xH_y$  para producir depósitos carbonosos e  $H_2$ . Cuando se añade La o Ce al soporte de los catalizadores monometálicos de Pt, se observa una baja capacidad inicial para convertir el  $CH_4$  (parámetro  $CH_4/CO_x$  próximo a 1, Tabla 6. 9), lo que puede indicar una baja actividad de estos catalizadores en el reformado de  $CH_4$  y/o una elevada actividad para la reacción de metanación de CO. A la vista del valor del parámetro  $H_2/(CH_4+CO_2)$  y de la conversión de  $H_2O$ , se puede afirmar que la mayor parte de la producción inicial de  $H_2$  sobre estos catalizadores PtA10Ce y PtA6La se debe a la formación de  $H_2$  mediante las reacciones de WGS, de deshidrogenación de etanol y/o de reformado de etileno. Como se observa en las Figuras 6.6-8, los catalizadores monometálicos de Pt, tras 24 horas en operación, pierden la actividad de la fase metálica y producen mayoritariamente  $C_2H_4$  en los centros activos del soporte. En este estado parcialmente desactivado, los valores de la relación molar  $H_2/(CO+CH_4)$  muestran que la mayor parte del  $H_2$  producido por el catalizador procede de la deshidrogenación de intermedios  $C_xH_y$  generados en los soportes.

Los catalizadores bimetálicos de Pt-Ni presentan, en general, conversiones de  $H_2O$  relativamente altas. Sin embargo, la importante selectividad a metano observada en todos ellos (Figuras 6. 9-11), apunta a que este consumo de  $H_2O$  se debe a la reacción de WGS. La Figura 6. 9 muestra una desactivación parcial del catalizador bimetálico PtNiA después de 5-6 h en reacción, en un proceso similar al observado en el catalizador monometálico de Ni (NiA, Figura 4.9). La baja relación  $CH_4/CO_x$ , la elevada relación  $H_2/(CO+CH_4)$  y la pérdida de conversión de  $H_2O$  observadas para el catalizador PtNiA a las 24

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

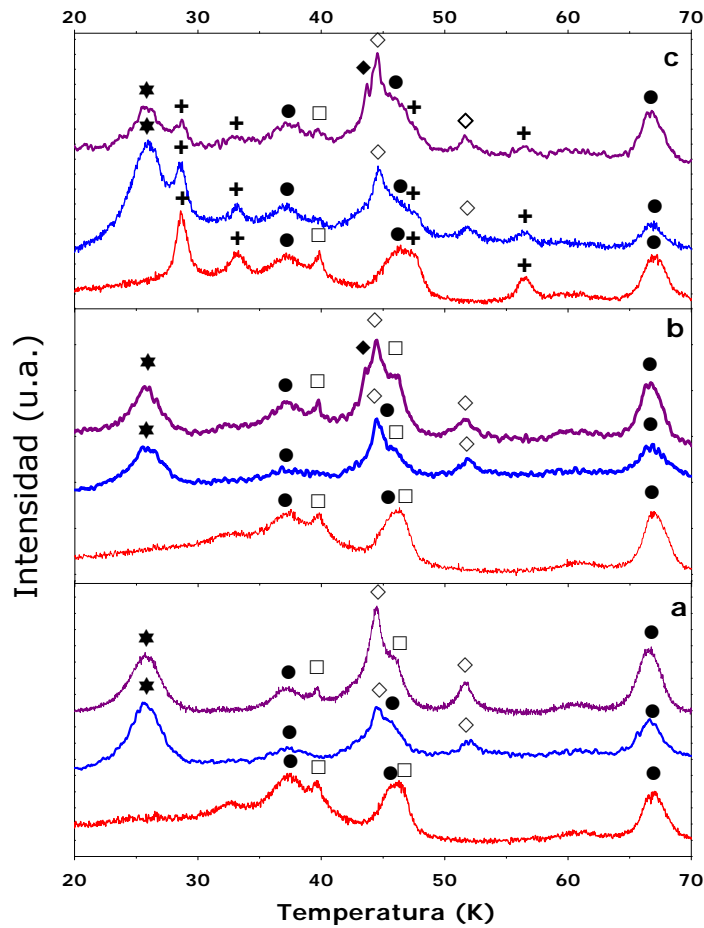
---

horas en reacción (Tabla 6. 9), son típicas de catalizadores que han perdido la actividad de reformado asociada a la fase metálica. La mayor estabilidad alcanzada por los sistemas bimetálicos cuando incorporan Ce o La en su composición, puede también observarse en los parámetros de actividad presentados en la Tabla 6. 9. Los parámetros empleados para evaluar la actividad de los catalizadores PtNiA6La y PtNiA10Ce mantuvieron el mismo valor a lo largo de las 24 horas de duración del ensayo de actividad. Esta mejora de la estabilidad se encuentra relacionada con la mayor actividad de estos catalizadores para las reacciones con consumo de H<sub>2</sub>O (WGS y reformado) y con su menor tendencia a deshidrogenar intermedios de reacción C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, como ponen de manifiesto los bajos valores en la relación H<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>) observadas para estas muestras (Tabla 6. 9).

### 6.3.3. Caracterización de catalizadores usados

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

En la Figura 6. 12 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los catalizadores tras su utilización en la reacción de reformado de etanol durante 24 horas.



**Figura 6. 12.** Difractogramas de rayos X de catalizadores usados de Pt (rojo), Ni (azul), y PtNi (violeta), soportados sobre (a) Alúmina, (b) A6La y (c) A10Ce. Fases cristalinas:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●), Pt<sup>0</sup> (□), Ni<sup>0</sup> (◇), NiO (◆), CeO<sub>2</sub> (+) y grafito (★)

Las reflexiones debidas a las fases cristalinas de Ni metálico (JCPDS 4-850), Pt metálico (JCPDS 4-802),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 29-063) y CeO<sub>2</sub> (JCDPS 34-394) que se observaron en los difractogramas de rayos X de los catalizadores frescos (Figura 6.3), siguen estando presentes tras el uso de los catalizadores

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

en reacción. No obstante, se han detectado dos diferencias importantes en los catalizadores usados respecto de los reducidos frescos: (i) en los catalizadores que contienen Ni en su formulación, se observa un nuevo pico de difracción ancho a un ángulo de difracción de 25°. Este pico, característico de carbono grafitico (JCPDS 75-1621), es indicativo del importante depósito de coque sobre estas muestras. (ii) En las muestras PtNiA10Ce y PtNiA6La, y con menor intensidad en PtNiA y en los catalizadores monometálicos de Ni, aparece una contribución a 43.3° que se atribuye al pico de difracción más intenso de la fase NiO (JCPDS 78-643).

La Tabla 6. 10 resume los diámetros de las partículas cristalinas calculados para los catalizadores usados aplicando la ecuación de Debye-Scherrer.

**Tabla 6. 10.** Tamaño medio de partícula cristalina de catalizadores usados, obtenido a partir de DRX mediante la ecuación de Scherrer.

Muestra	D <sub>p</sub> Pt <sup>0</sup> (nm)	D <sub>p</sub> Ni <sup>0</sup> (nm)
PtA	7	-
NiA	-	15
PtNiA	18	9 <sup>a</sup>
PtA6La	6	
NiA6La	-	11
PtNiA6La	20	9 <sup>a</sup>
PtA10Ce	11	
NiA10Ce	-	11 <sup>a</sup>
PtNiA10Ce	10 <sup>b</sup>	12 <sup>a</sup>

(a): Se observa además un pico de difracción de NiO

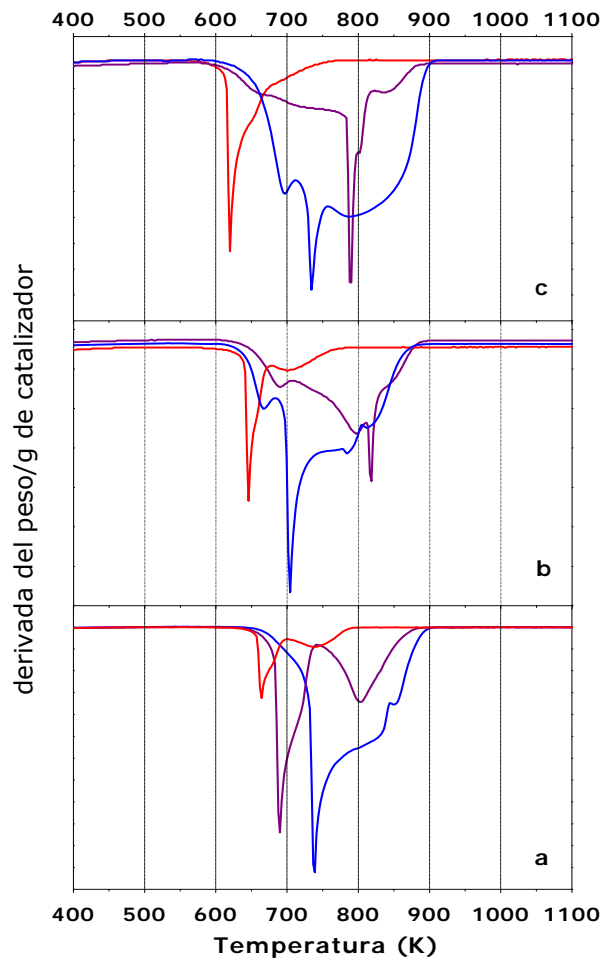
(b): Muy baja intensidad del pico de difracción

La comparación de los diámetros de las partículas metálicas en los catalizadores usados con los calculados por la misma técnica para los catalizadores frescos (Tabla 6. 5) permite detectar si han tenido lugar procesos de sinterización de las partículas durante el ensayo de actividad. De los

resultados recogidos en la Tabla 6. 10 se observa que las partículas de Pt en catalizadores monometálicos y en bimetálicos de Pt-Ni no presentan un crecimiento significativo bajo las condiciones de reacción. En cambio los datos obtenidos para los catalizadores de Ni indican que, excepto para la muestra PtNiA, las partículas de Ni son más sensibles a las condiciones de reacción pudiendo sufrir procesos de sinterización y oxidación.

### 6.3.3.2. Análisis Termogravimétrico (TG-OTP)

Se realizaron oxidaciones a temperatura programada (OTP) de los catalizadores usados en reacción, con el fin de caracterizar los depósitos carbonosos que puedan haberse formado. En la Figura 6. 13 están representados los análisis TG-OTP de los catalizadores usados 24 h en reacción. Todos los catalizadores usados presentan perfiles complejos de pérdidas de peso, con múltiples componentes, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 550 y 950 K, que ponen de manifiesto la existencia de distintos tipos de depósitos sobre los catalizadores. En el perfil OTP de los catalizadores de Ni y de PtNi sobre soportes modificados con Ce y La se distingue un primer pico a temperaturas comprendidas entre 650 y 700 K que puede atribuirse a la gasificación de especies carbonato [32], que se encuentran en la superficie debido a la facilidad de los óxidos de Ce y La para carbonatarse [18]. En el caso de los catalizadores monometálicos de Pt, no puede distinguirse la aparición de este pico por coincidir con el pico mayoritario de gasificación. En el estudio de los catalizadores de Ni realizado en los capítulos 4 y 5 se ha asignado el pico de oxidación más intenso y centrado a menor temperatura a la gasificación de especies carbonosas reactivas, identificadas por diversos autores [30, 31] como depósitos procedentes de la deshidrogenación de intermedios  $C_xH_y$ . Las pérdidas de peso a mayor temperatura son asignadas a la oxidación de depósitos de coque con cierto grado de grafitización. Estos depósitos más difícilmente gasificables han sido atribuidos a la descomposición de  $CO_2$  y/o reacción de desproporción de CO [30, 31].



**Figura 6. 13.** Termogramas correspondientes a la oxidación térmica programada de los catalizadores usados de Pt (rojo), Ni (azul), y PtNi (violeta), soportados sobre (a) Alúmina, (b) A6La y (c) A10Ce.

Para el catalizador PtA, se observa que la gasificación de las especies carbonosas más reactivas tiene lugar a 665 K, que resulta una temperatura 80 K menor que la registrada para este tipo de depósitos en el catalizador homólogo NiA. La presencia de coque grafitico en general es poco importante en los

catalizadores de Pt, y se encuentra centrada a 740 K, lo que coincide con lo reportado en literatura [33]. En el caso de los catalizadores de Pt depositados sobre los soportes con Ce o La se produce un desplazamiento de la temperatura de oxidación a valores menores que los obtenidos para la muestra PtA (Figura 6. 13-a). Este desplazamiento de la temperatura parece afectar más a la gasificación del coque grafitico, de manera que en el perfil TG-OTP del catalizador PtA10Ce (Figura 6. 13-c) son difícilmente distinguibles los dos tipos de formaciones carbonosas. En el catalizador monometálico de Ni, la presencia de lantano en el soporte del catalizador también produce un desplazamiento en la temperatura de la gasificación correspondiente a las especies carbonosas más reactivas, producidas por reacciones de deshidrogenación (700 K, Figura 6. 13-b). En cambio, la presencia de Ce en el soporte del catalizador de Ni no desplaza la temperatura de gasificación de este tipo de especies carbonosas, aunque sí disminuye su cantidad relativa con respecto al coque más difícilmente gasificable, asignado a descomposición de  $\text{CO}_x$  (800 K, Figura 6. 13-c).

Sobre los catalizadores bimetálicos, también se observa la existencia de los dos tipos de depósitos carbonosos descritos para los catalizadores de Pt y Ni. El catalizador bimetálico PtNiA muestra bien diferenciados estos dos tipos de depósitos carbonosos sobre su superficie. Aparece una primera pérdida de peso a 690 K, temperatura intermedia entre las registradas para la gasificación del mismo tipo de depósitos carbonosos sobre los catalizadores monometálicos de Ni y Pt. La segunda fracción de coque presenta una temperatura de oxidación similar a la observada en los catalizadores de Ni ( $T \approx 800$  K). Cuando se introduce Ce o La en los catalizadores bimetálicos, se observa una importante reducción de los depósitos adscritos a especies carbonosas procedentes de la deshidrogenación de intermedios  $\text{C}_x\text{H}_y$  (700-740 K, Figuras 6.13 b y c). En la región de altas temperaturas del perfil OTP de estos catalizadores se observa además de la gasificación de depósitos similares a los formados en los catalizadores monometálicos, un proceso de oxidación adicional alrededor de 800 K, muy rápido, que podría estar asociado a la gasificación de coque grafitico depositado sobre partículas metálicas.

En la Tabla 6. 11 se recogen los resultados obtenidos para la cuantificación de la pérdida de peso producida durante el tratamiento de

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

---

oxidación sobre los catalizadores usados. Independientemente del soporte utilizado, la cantidad de coque formada por gramo de catalizador decrece en función de la fase activa presente en el catalizador según el orden Ni > PtNi > Pt.

**Tabla 6. 11.** Análisis termogravimétrico de catalizadores usados

Muestra	mol C/mol etanol convertido	g C/g catalizador
PtA	0.0079	0.407
NiA	0.0463	2.654
PtNiA	0.0226	1.524
PtA6La	0.0061	0.328
NiA6La	0.0297	1.497
PtNiA6La	0.0162	0.929
PtA10Ce	0.0074	0.364
NiA10Ce	0.0308	1.750
PtNiA10Ce	0.0110	0.628

Dado que la carga metálica de los catalizadores es distinta y también su conversión de etanol, la tendencia de cada uno de los metales estudiados a formar depósitos carbonosos se ha evaluado atendiendo a los moles de C formados por mol de etanol convertido en el ensayo de actividad. Estos valores, resumidos en la Tabla 6. 11 muestran que la tendencia de los catalizadores de Ni a transformar el etanol en coque es entre 4 y 6 veces mayor que la tendencia de los catalizadores de Pt. Los catalizadores bimetálicos, a pesar de tener la misma carga metálica de cada una de las fases activas que los monometálicos, presentan una actividad en formación de carbón mucho menor que la suma de las actividades de las dos fases metálicas. De hecho, la adición de Pt ha disminuido a aproximadamente la mitad la tendencia del Ni a formar depósitos carbonosos. En los catalizadores bimetálicos se detecta que la presencia de los elementos Ce y La en los soportes resulta en una menor formación de carbón,



especialmente para el catalizador con Ce en el soporte. Como se indicó en los capítulos 4 y 5, el notable descenso en la formación de coque de los catalizadores con Ce y La en el soporte, se atribuye a la capacidad de los óxidos de lantánidos para gasificar los precursores carbonosos [34, 35].

## 6.4. Discusión

### 6.4.1. Estructura de catalizadores

La caracterización físico-química de los catalizadores de Pt mediante quimisorción de hidrógeno y difracción de rayos X ha mostrado que la incorporación de este metal sobre los soportes estudiados se produjo de forma moderadamente dispersa. Es bien conocida la capacidad del soporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  para dispersar el Pt mediante la estabilización de partículas pequeñas de  $\text{PtO}_x$  con interacción con el soporte [13]. La existencia de estas especies  $\text{PtO}_x$  se confirmó en los ensayos de reducción a temperatura programada de los catalizadores de Pt (Tabla 6. 4). El tratamiento de reducción de estos catalizadores, consistente en un tratamiento térmico a 623 K bajo corriente gaseosa de  $\text{H}_2$ , no produjo variaciones en el tamaño medio de partícula de Pt (Tabla 6.5). A partir de los datos de quimisorción de hidrógeno (Tabla 6. 6) se observa que la presencia de Ce o La en la superficie de alúmina resulta en una menor dispersión metálica de la fase de Pt respecto de los valores alcanzados sobre el soporte de alúmina pura. En el caso del catalizador de Pt soportado sobre la alúmina modificada con Ce, la menor dispersión metálica observada puede estar causada por la existencia de especies de Ce recubriendo parcialmente la partícula de Pt debido a la fuerte interacción Pt-Ce [28]. La existencia de esta fuerte interacción Pt-Ce, se ha observado también en el perfil de reducción térmica programada realizado sobre este catalizador (Figura 6. 1).

La caracterización por difracción de rayos X de los catalizadores bimetalicos muestra que la adición de Pt al catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  da lugar a

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

---

partículas cristalinas de Pt de tamaño considerablemente mayor que las formadas en el catalizador monometálico PtA. Este hecho puede derivarse de una disminución, por la presencia del Ni en el soporte, de las interacciones Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> responsables de la dispersión del metal en la alúmina. A destacar, la excepción del catalizador bimetalico soportado sobre alúmina modificada con Ce (PtNiA10Ce), que en estado calcinado no presenta líneas de difracción de rayos X correspondientes a fases cristalinas de Pt (Figura 6.2) indicativo de la formación de partículas de Pt de pequeño diámetro (< 4 nm). El pequeño tamaño de las partículas de Pt en este catalizador puede ser consecuencia de la afinidad que tiene el Pt por las especies de Ce. Se ha descrito en bibliografía [36] que el depósito de Pt sobre sistemas CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se produce de forma preferencial sobre las especies de Ce mejorando la dispersión de Pt.

El tratamiento de reducción de los catalizadores bimetalicos produce un crecimiento de las partículas de Pt, como indican los resultados de difracción de rayos X (Tabla 6. 5). Los resultados del análisis XPS muestran para todos los catalizadores bimetalicos un descenso de la señal del nivel Pt 4d que confirma el fenómeno de sinterización de Pt. Para el catalizador PtNiA6La, destaca la importante pérdida de exposición superficial de Pt detectada por XPS frente al tamaño constante de las partículas cristalinas detectadas mediante difracción de rayos X, lo que puede indicar que en este catalizador predomina la sinterización de las partículas más pequeñas, no detectables por DRX pero que contribuyen de forma importante a la concentración superficial detectada mediante XPS.

La Figura 6. 1 muestra que la temperatura de reducción de las especies de Pt en los catalizadores bimetalicos calcinados se ve poco afectada por la presencia de Ni. En cambio las especies Ni<sup>2+</sup>, que en catalizadores monometalicos no eran reducibles hasta alcanzar al menos 800 K, ven facilitada su reducción con la presencia del Pt. Se observa que la presencia de Pt desplaza la temperatura de reducción de las especies Ni<sup>2+</sup> con poca interacción con los soportes 100 K por debajo de la temperatura necesaria para las correspondientes muestras monometalicas (Tabla 6. 4). Este fenómeno puede atribuirse al *spillover* de H<sub>2</sub> desde las partículas de Pt [37], que produce una mayor movilidad de hidrógeno a través del soporte, facilitando su acceso a las partículas de Ni. Consecuencia de esta mayor reducibilidad de las especies de

$\text{Ni}^{2+}$  puede ser el incremento en la exposición superficial de las fases metálicas de Ni detectada por XPS en los catalizadores bimetálicos respecto de los correspondientes monometálicos. Por un lado, el desplazamiento de la reducción de Ni a menores temperaturas permite activar los catalizadores bimetálicos Pt-Ni a menor temperatura que la usada en las muestras monometálicas de Ni, lo que en cierta medida inhibe los fenómenos de sinterización de las partículas de Ni y de recubrimiento parcial de Ni por migración de especies del soporte durante los tratamientos térmicos. Por otro lado, también contribuye al aumento de exposición superficial de las fases metálicas de Ni en las muestras bimetálicas el hecho de que, con la mejora en reducibilidad, se puedan reducir la mayor parte de las especies de Ni que forman el aluminato superficial  $\text{NiAl}_x\text{O}_y$  (Tabla 6. 4). La reducción de estas especies aluminato superficiales, como se indicó en los capítulos 4 y 5, da lugar a partículas de  $\text{Ni}^0$  muy dispersas.

De entre los catalizadores bimetálicos estudiados, la mayor exposición superficial para los metales Pt y Ni se alcanza para la muestra con el soporte modificado con Ce (PtNiA10Ce). Este hecho se justifica por el desarrollo de interacciones Pt-Ce que facilitan la dispersión de la fase Pt, evitando la formación de partículas grandes de Pt con débil interacción con el soporte. Como consecuencia de esta mejora en la dispersión de Pt, existe una mayor cantidad de Pt en superficie que produce un incremento adicional en la reducibilidad de las especies de Ni. La mejor reducibilidad del Ni se traduce en una mayor cantidad de especies  $\text{NiAl}_x\text{O}_y$  reducidas y, por tanto, una mayor dispersión de partículas metálicas de Ni que justifican la mayor concentración superficial de Ni detectada en este sistema.

#### 6.4.2. Relaciones actividad-estructura en los catalizadores

Los ensayos de actividad en reformado de etanol realizados sobre los catalizadores monometálicos de Pt muestran una evolución en la distribución de productos a los pocos minutos en reacción (Figuras 6.6-8), consistente en la desaparición de los compuestos CO,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  y en un aumento en paralelo de  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Esto es indicativo de una pérdida de la actividad del Pt para la ruptura de los enlaces C-C bajo condiciones de reacción, conservando el soporte la mayor

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

---

parte de su actividad en deshidratación de etanol para dar etileno (reacción 1.6).

Mediante el análisis DRX de las muestras usadas en reacción no se ha observado sinterización de las partículas de Pt bajo las condiciones de reacción, por lo que la desactivación de los catalizadores de Pt ha de estar asociada a depósitos carbonosos que rodean la partícula metálica desactivándola. Esto es coherente con el perfil TG-OTP de los catalizadores usados, donde puede observarse que la especie carbonosa mayoritaria es aquella atribuida a los procesos de deshidrogenación de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> [38] y, que según la bibliografía sobre el tema [30], son las especies con mayor tendencia a encapsular las partículas, produciendo su desactivación. La presencia de La y Ce en el soporte, aunque no logra evitar la desactivación de las partículas de Pt, disminuye en cierta medida la velocidad de este proceso. La mejora de estos sistemas con la introducción de lantano puede estar asociada a la capacidad de este elemento para gasificar el coque [34]. El catalizador de Pt soportado sobre alúmina modificada con Ce es, de entre los sistemas monometálicos de Pt estudiados, el que presenta la mayor actividad en reformado y WGS, y la menor velocidad de desactivación (Figura 6. 8). Estas mejoras pueden asociarse a la capacidad del Ce para activar la molécula de H<sub>2</sub>O [8] y al íntimo contacto de las especies de cerio con la fase metálica de Pt como demostraron los ensayos de reducción a temperatura programada y los análisis XPS sobre el catalizador PtAl<sub>10</sub>Ce. Se observa, no obstante, que este catalizador presenta una menor conversión total de etanol tras 24 horas en reacción (Figura 6. 8), que está asociada con la pérdida de la actividad del soporte en deshidratación de etanol con la adición de Ce. Este hecho indica que los depósitos carbonosos detectados se han formado en este caso en mayor proporción sobre el soporte, bloqueando sus centros activos, lo que puede estar relacionado con la actividad de las especies Ce<sup>3+</sup> en la reacción de desproporción de CO (reacción 1.20) [39]. La existencia de Ce<sup>3+</sup> en superficie en los catalizadores reducidos se debe a que la reducibilidad de las especies CeO<sub>2</sub> dispersas está promovida por el Pt [19, 20], como se observó en los perfiles de reducción a temperatura programada (Figura 6. 1).

Los ensayos de reformado sobre los catalizadores bimetálicos Pt-Ni (Figuras 6.9-11) mostraron una mayor actividad respecto a los monometálicos

de Pt y Ni para las reacciones de reformado y WGS, así como una mayor estabilidad de las fases activas bajo las condiciones de reacción. Este mejor comportamiento catalítico en los catalizadores bimetálicos indica que existe un efecto cooperativo entre las fases de Ni y Pt. La caracterización físico-química de estos sistemas mostró que la presencia de Pt produce una mejor reducibilidad y un aumento de la exposición superficial del Ni que puede estar asociada a la mejor actividad y resistencia al carbón de los catalizadores bimetálicos. Asimismo, en los ensayos de actividad se ha observado que la fase de Pt mantiene bajo condiciones de reacción la capacidad para hidrogenar el etileno (reacción 6.1.) formado en los centros ácidos de la alúmina, lo que puede indicar un efecto estabilizante sobre el Pt por parte del Ni. La transformación de parte del etileno en etano, puede tener como consecuencia una disminución de los depósitos carbonosos, ya que la reacción de hidrogenación de etileno compite con su alta tendencia a deshidrogenar y/o polimerizar en los centros activos de Ni y que son origen de depósitos carbonosos.

A pesar del efecto cooperativo Pt-Ni, los resultados del ensayo de actividad del catalizador PtNiA (Figura 6. 9) muestran que sufre un proceso de desactivación similar al de los catalizadores monometálicos de Ni. La desactivación puede estar asociada a la importante participación de reacciones de deshidrogenación de especies  $C_xH_y$  para dar lugar a depósitos carbonosos, como lo demuestra el elevado valor del parámetro  $H_2/(CO_2+CH_4)$  calculado para este catalizador (Tabla 6. 9). La mayor cantidad de coque obtenida para este catalizador en comparación con PtNiA6La y PtNiA10Ce se manifiesta en los datos de cuantificación del TG-OTP de los catalizadores usados en reacción (Tabla 6. 11). En línea con esto, el perfil de oxidación (Figura 6. 13) muestra que los depósitos carbonosos mayoritarios sobre el catalizador PtNiA son los que se han asignado a C procedente de reacciones de deshidrogenación de  $C_xH_y$  [38] y que, como ya se ha indicado, es el tipo de coque que presenta mayor tendencia a desactivar las partículas metálicas por encapsulación [30]. La menor estabilidad en reacción del catalizador PtNiA también podría estar relacionada con la menor exposición superficial de Ni alcanzada por este catalizador en comparación con sus homólogos soportados en  $Al_2O_3$  modificada con Ce o La (Tabla 6. 8).

La caracterización de los catalizadores monometálicos y bimetálicos

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

---

usados en reacción mediante difracción de rayos X y análisis termogravimétrico muestra que la secuencia de formación de coque (Pt < PtNi < Ni) no coincide con la secuencia de desactivación observada en los ensayos de activación (Pt > Ni > PtNi). Esto indica que la desactivación de los catalizadores no se debe solamente al recubrimiento de la superficie activa por los depósitos carbonosos, sino que el tipo de coque formado juega un papel determinante. Los datos de cuantificación de los depósitos carbonosos sobre los catalizadores usados (Tabla 6. 11) muestran que la tendencia de los catalizadores de Ni a transformar el etanol en coque es del orden de 4 a 6 veces mayor que la de los catalizadores de Pt. Por tanto, la formación de grandes cantidades de coque está ligada a la presencia de la fase activa Ni, ya que, como se indicó en el capítulo 4, las partículas de Ni tienen facilidad para formar filamentos carbonosos que no producen una desactivación inmediata del catalizador [40]. Esta afirmación se apoya en la importante formación de depósitos de coque gasificables a altas temperaturas observada en el perfil OTP de los catalizadores de Ni. Por otro lado, la rápida desactivación de la fase metálica observada para los catalizadores monometálicos de Pt (Figuras 6.6-8) convierte a la reacción de deshidratación, catalizada por el soporte, en la vía principal de transformación de etanol. Esta reacción, en ausencia de una fase activa con capacidad para deshidrogenar el etileno formado, no produce formación de coque. Para los catalizadores bimetálicos, se observa que la presencia de Pt disminuye la formación de carbón por mol de etanol convertido a aproximadamente la mitad del formado en monometálicos de Ni (Tabla 6. 11). A este hecho puede contribuir tanto la mejora en la reducibilidad y exposición superficial del Ni alcanzada en presencia de Pt, como la elevada actividad del Pt en hidrogenación de etileno, compitiendo así con su deshidrogenación para dar C (reacción 1.24).

Además del efecto de las fases metálicas, la presencia de Ce y La en el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produce una mejora de las propiedades catalíticas de todas las fases activas estudiadas. Esta mejora está asociada tanto a la menor formación de depósitos carbonosos (Tabla 6. 11), debida a la capacidad que presentan estos elementos para gasificar los precursores de coque [27, 34] como al aumento de la exposición superficial de los metales sobre estos soportes debido a la capacidad del Ce para dispersar el Pt [36] y a la capacidad del La para

dispersar el níquel [41, 42]. Adicionalmente, la caracterización físico-química del catalizador PtNiAl10Ce ha mostrado una tendencia del elemento Ce para recubrir parcialmente las partículas de Ni y Pt cuando la muestra se somete a reducción [27, 28]. Este recubrimiento puede dar lugar a un incremento de la interfase metal-soporte, que es la porción de superficie donde tienen lugar las reacciones de gasificación de precursores de coque, lo que explicaría la menor tendencia a la formación de coque encontrada para esta muestra.

## 6.5. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en la preparación, caracterización y reactividad de los catalizadores de Pt, Ni y Pt-Ni soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con Ce y La, y de la discusión de los mismos se han extraído las siguientes conclusiones:

1. La presencia de Ni dificulta la formación de partículas pequeñas de Pt, debido a que disminuyen las interacciones Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> responsables de su dispersión. Por el contrario, la presencia de Pt en los catalizadores Pt-Ni da lugar a un menor tamaño medio de partícula de Ni<sup>0</sup>, como resultado de la promoción en la reducibilidad de las especies NiAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. También se ha observado que la fuerte interacción Ce-Pt facilita la dispersión de Pt en los catalizadores con Ce en el soporte.

2. La mayor actividad y estabilidad de los catalizadores bimetálicos puede estar ligada a un efecto cooperativo debido a la coexistencia de ambas fases activas: (i) la elevada actividad del Pt en hidrogenación del etileno formado en el soporte compite con la tendencia del Ni a transformar dicho compuesto en coque, mientras que la elevada actividad del Ni en las reacciones de ruptura C-C asegura la concentración de H<sub>2</sub> necesaria en el medio para la reacción de hidrogenación, y (ii) las mejoras en la reducibilidad y exposición del Ni alcanzadas en presencia de Pt.

3. La cantidad de coque depositada en las fases activas Pt < PtNi < Ni no se encuentra en relación directa con la velocidad de desactivación de estos catalizadores Pt > Ni > PtNi. Este hecho apunta a que el tipo de coque formado juega un papel determinante en el proceso de desactivación. Así, la tendencia de las partículas de níquel a formar mayoritariamente filamentos carbonosos, explica la menor desactivación de los catalizadores conteniendo Ni a pesar de presentar una elevada cantidad de coque. En cambio, sobre los catalizadores de Pt la especie carbonosa predominante es coque encapsulando las partículas, que conduce a una rápida desactivación. La adición de La y Ce a los soportes disminuye la cantidad de coque formado, debido a su efecto promotor de la gasificación.

4. El catalizador PtNiA10Ce presenta una actividad y estabilidad superior a los demás sistemas estudiados en este Capítulo, lo que puede deberse a que las especies Ce: i) aumentan la dispersión del Pt a causa de la elevada interacción Pt-Ce y producen en consecuencia una mejora añadida en la reducibilidad y exposición superficial de las partículas de Ni<sup>0</sup>, y (ii) recubren parcialmente las partículas metálicas creando una interfase metal-soporte mayor, aumentando así su capacidad para promover la gasificación de los precursores de coque.

## 6.6. Bibliografía

- [1] J. C. Zhang, Y. H. Wang, R. Y. Ma and D. Y. Wu, *Characterization of alumina-supported Ni and Ni-Pd catalysts for partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons*. Applied Catalysis A-General 243, 251-259 (2003).
- [2] V. R. Choudhary, B. Prabhakar y A. M. Rajput, *Beneficial effects of noble metal addition to Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for oxidative methane-to-syngas conversion*. Journal of Catalysis 157, 752-754 (1995).
- [3] N. V. Parizotto, K. O. Rocha, S. Damyanova, F. B. Passos, D. Zanchet, C. M. P. Marques y J. M. C. Bueno, *Alumina-supported Ni catalysts modified with silver*



- for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation. Applied Catalysis A: General 330, 12-22 (2007).*
- [4] J. Kugai, S. Velu y C. S. Song, *Low-temperature reforming of ethanol over CeO<sub>2</sub>-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production. Catalysis Letters 101, 255-264 (2005).*
- [5] L. P. R. Profeti, E. A. Ticianelli y E. M. Assaf, *Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals. Journal of Power Sources 175, 482-489 (2008).*
- [6] J. H. Sinfelt, *Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals. In Advances in Catalysis. (Ed. D. D. Eley) pp. 91-119, Academic Press, 1973.*
- [7] D. C. Grenoble, M. M. Estadt y D. F. Ollis, *The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction : 1. The kinetics over supported metal catalysts. Journal of Catalysis 67, 90-102 (1981).*
- [8] T. Bunluesin, R. J. Gorte y G. W. Graham, *Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties. Applied Catalysis B: Environmental 15, 107-114 (1998).*
- [9] A. Trovarelli, *Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials. Catalysis Reviews-Science and Engineering 38, 439-520 (1996).*
- [10] J. Rynkowski, D. Rajski, I. Szyszka y J. R. Grzechowiak, *Effect of platinum on the hydrogenation activity of nickel catalysts. Catalysis Today 90, 159-166 (2004).*
- [11] R. T. K. Baker, J. A. Dumesic y J. J. Chludzinski, *The effect of various bimetallics on the graphite-steam reaction. Journal of Catalysis 101, 169-177 (1986).*
- [12] J. M. Rynkowski, T. Paryjczak, M. Lenik, M. Farbotko y J. Goralski, *Temperature-programmed reduction of alumina-supported Ni-Pt systems. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 91, 3481-3484 (1995).*
- [13] T. Huizinga, J. Vangrondelle y R. Prins, *A temperature programmed reduction study of Pt on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. Applied Catalysis 10, 199-213 (1984).*
- [14] N. Ichikuni, D. Murata, S. Shimazu y T. Uematsu, *Promoting effect of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for supported Ni particles on sprayed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Catalysis Letters 69, 33-36 (2000).*
- [15] J. T. Richardson y M. V. Twigg, *Reduction of impregnated NiO/alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> association of Al<sup>3+</sup> ions with NiO. Applied Catalysis A-General 167, 57-64 (1998).*
- [16] J. M. Rynkowski, T. Paryjczak y M. Lenik, *On the nature of oxidic nickel phases in NiO/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Applied Catalysis A-General 106, 73-82 (1993).*
- [17] B. Scheffer, P. Molhoek y J. A. Moulijn, *Temperature-programmed reduction of NiO-WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts. Applied Catalysis 46, 11-30 (1989).*
- [18] S. B. Wang y G. Q. Lu, *Catalytic activities and coking characteristics of oxides-*

## 6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce

---

- supported Ni catalysts for CH<sub>4</sub> reforming with carbon dioxide.* Energy & Fuels 12, 248-256 (1998).
- [19] C. Serre, F. Garin, G. Belot y G. Maire, *Reactivity of Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-CeO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the oxidation of carbon-monoxide by oxygen .1. Catalyst characterization by TPR using CO as reducing agent.* Journal of Catalysis 141, 1-8 (1993).
- [20] H. C. Yao y Y. F. Y. Yao, *Ceria in automotive exhaust catalysts .1. Oxygen storage.* Journal of Catalysis 86, 254-265 (1984).
- [21] S. Damyanova y J. M. C. Bueno, *Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts.* Applied Catalysis A-General 253, 135-150 (2003).
- [22] P. Y. Sheng, G. A. Bowmaker y H. Idriss, *The reactions of ethanol over Au/CeO<sub>2</sub>.* Applied Catalysis A-General 261, 171-181 (2004).
- [23] J. Escobar, J. A. Los Reyes y T. Viveros, *Nickel on TiO<sub>2</sub>-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel oxides - Effect of synthesis parameters on the supported phase properties.* Applied Catalysis A-General 253, 151-163 (2003).
- [24] Y. J. Huang, J. A. Schwarz, J. R. Diehl y J. P. Baltrus, *effect of catalyst preparation on catalytic activity: VII. The Chemical Structures on Nickel/Alumina Catalysts: Their Impact on the Formation of Metal--Support Interactions.* Applied Catalysis 37, 229-245 (1988).
- [25] D. Briggs y M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, vol.1, Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 1990.
- [26] P. Salagre, J. L. G. Fierro, F. Medina y J. E. Sueiras, *Characterization of nickel species on several gamma-alumina supported nickel samples.* Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 106, 125-134 (1996).
- [27] S. B. Wang y G. Q. Lu, *Role of CeO<sub>2</sub> in Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane.* Applied Catalysis B-Environmental 19, 267-277 (1998).
- [28] V. Perrichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi y J. C. Lavalley, *Metal dispersion of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> supported platinum catalysts measured by H<sub>2</sub> or CO chemisorption.* Applied Catalysis A: General 260, 1-8 (2004).
- [29] A. Palazov, C. Bonev, D. Shopov, G. Lietz, A. Sbrkbn y J. Volter, *Adsorption and hydrogenation of ethylene, 1-hexene, and benzene and CO adsorption on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.* Journal of Catalysis 103, 249-260 (1987).
- [30] J. Z. Luo, Z. L. Yu, C. F. Ng y C. T. Au, *CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Reforming over Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5A: An Investigation on Carbon Deposition and Reaction Steps.* Journal of Catalysis 194, 198-210 (2000).
- [31] V. C. H. Kroll, H. M. Swaan, S. Lacombe y C. Mirodatos, *Methane Reforming Reaction with Carbon Dioxide over Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst: II. A Mechanistic Study.* Journal of Catalysis 164, 387-398 (1996).
- [32] S. Irusta, L. M. Cornaglia y E. A. Lombardo, *Effects of rhodium and platinum*

- on the reactivity of lanthanum phases. Materials Chemistry and Physics 86, 440-447 (2004).*
- [33] K. Nagaoka, K. Seshan, K. i. Aika y J. A. Lercher, *Carbon Deposition during Carbon Dioxide Reforming of Methane--Comparison between Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/ZrO<sub>2</sub>*. *Journal of Catalysis 197, 34-42 (2001).*
- [34] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides y X. E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*. *Catalysis Today 75, 145-155 (2002).*
- [35] S. Natesakhawat, R. B. Watson, X. Q. Wang y U. S. Ozkan, *Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in propane steam reforming*. *Journal of Catalysis 234, 496-508 (2005).*
- [36] J. Z. Shyu y K. Otto, *Characterization of Pt/gamma-alumina catalysts containing ceria*. *Journal of Catalysis 115, 16-23 (1989).*
- [37] R. B. Levy y M. Boudart, *The kinetics and mechanism of spillover*. *Journal of Catalysis 32, 304-314 (1974).*
- [38] B. S. Liu y C. T. Au, *Carbon deposition and catalyst stability over La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas*. *Applied Catalysis A-General 244, 181-195 (2003).*
- [39] A. Goguet, F. Meunier, J. P. Breen, R. Burch, M. I. Petch and A. Faur Ghenciu, *Study of the origin of the deactivation of a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst during reverse water gas shift (RWGS) reaction*. *Journal of Catalysis 226, 382-392 (2004).*
- [40] C. H. Bartholomew, *Mechanisms of catalyst deactivation*. *Applied Catalysis A-General 212, 17-60 (2001).*
- [41] J. Requies, M. A. Cabrero, V. L. Barrio, M. B. Guemez, J. F. Cambra, P. L. Arias, F. J. Perez-Alonso, M. Ojeda, M. A. Pena y J. L. G. Fierro, *Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. *Applied Catalysis A-General 289, 214-223 (2005).*
- [42] M. C. Sanchez-Sanchez, R. M. Navarro y J. L. G. Fierro, *Ethanol steam reforming over Ni/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of lanthanum loading*. *Catalysis Today 129, 336-345 (2007).*

6. Catalizadores de Pt y Pt-Ni sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce





## 7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<b>7.1. Introducción</b> .....	<b>280 -</b>
<b>7.2. Resultados experimentales</b> .....	<b>282 -</b>
7.2.1. Desorción de etanol a temperatura programada.....	282 -
7.2.1.1. $\gamma$ -alúmina.....	283 -
7.2.1.2. Catalizador PtA.....	285 -
7.2.1.3. Catalizador NiA.....	289 -
7.2.1.4. Catalizador PtNiA.....	292 -
7.2.2. Descomposición de etanol en estado estacionario a 673 K.....	295 -
7.2.2.1. Catalizador PtA.....	295 -
7.2.2.2. Catalizador NiA.....	298 -
7.2.2.3. Catalizador PtNiA.....	301 -
7.2.3. Reacción superficial de etanol y agua en estado estacionario a 673 K.....	304 -
7.2.3.1. Catalizador PtA.....	305 -
7.2.3.2. Catalizador NiA.....	307 -
7.2.3.3. Catalizador PtNiA.....	310 -
<b>7.3. Discusión</b> .....	<b>312 -</b>
7.3.1. Desorción de etanol a temperatura programada.....	312 -
7.3.2. Descomposición de etanol en estado estacionario a 673 K.....	314 -
7.3.3. Reacción superficial de etanol y agua en estado estacionario a 673 K.....	315 -
<b>7.4. Conclusiones</b> .....	<b>317 -</b>
<b>7.5. Bibliografía</b> .....	<b>319 -</b>

## **7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3$**

### **7.1. Introducción**

Como se ha visto en los capítulos anteriores, el reformado de etanol tiene lugar a través de un sistema complejo de reacciones que dan lugar, a una serie de subproductos como son  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  y a la formación de coque, lo que implica tanto un descenso en la producción de hidrógeno como la desactivación del catalizador. Por tanto, en el desarrollo de sistemas catalíticos, estables y selectivos para la producción de hidrógeno a partir de etanol se hace imprescindible el conocer y controlar todas las posibles reacciones implicadas en el mecanismo por el que transcurre la reacción de reformado de etanol. En este escenario, la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) combinada con la espectroscopía de masas (MS) es una técnica particularmente efectiva para el estudio de las diferentes especies adsorbidas en la superficie de un catalizador y su significación en la reactividad mediante la cuantificación temporal de los productos gaseosos formados. Los resultados obtenidos mediante las técnicas DRIFTS y MS ayudarán a determinar para cada superficie de catalizador la vía de reacción más favorecida en las condiciones de operación, la importancia relativa de las reacciones secundarias y los posibles mecanismos de formación de depósitos carbonosos. Esta información nos permitirá conocer con elevado grado de detalle las diferentes reacciones que intervienen en el mecanismo de la reacción de reformado de etanol con agua y su implicación en la actividad y selectividad sobre los



catalizadores desarrollados.

Para el estudio del mecanismo de reacción usando técnicas DRIFTS-MS se han empleado diversas metodologías. Una de las más empleadas es la desorción de etanol a temperatura programada bajo una corriente de inerte [1-3]. En estos experimentos, se adsorbe etanol a temperatura ambiente hasta saturar la superficie del catalizador y posteriormente se lleva a cabo la desorción aumentando la temperatura a una velocidad constante. Existen variaciones de esta metodología, como el estudio de la co-adsorción de H<sub>2</sub>O y etanol seguida de desorción a temperatura programada, o la adsorción de uno de los reactivos en primer lugar y, a continuación, sobre la superficie saturada, adsorción del segundo [2]. También la reacción a temperatura programada (TPReaction) puede aportar información acerca del mecanismo de reformado de etanol [3-5]. En este caso, ambos reactivos se introducen sobre la muestra y se registran los espectros DRIFT y MS *in-situ* mientras se incrementa la temperatura a una velocidad constante. Una variación de esta metodología es la llamada reacción superficial a temperatura programada (TPSR) que consiste en la adsorción de uno de los reactivos en la superficie del catalizador a temperatura ambiente y introducción del segundo reactivo durante el tratamiento térmico de desorción [5]. Finalmente, también se realizan experimentos en estado estacionario a temperatura constante seguidos por DRIFTS, de manera que puede observarse la evolución *in-situ* de las especies superficiales durante la reacción de reformado de etanol [6].

Los resultados de actividad catalítica obtenidos en el capítulo 6 indicaron que la fase metálica de los catalizadores juega un papel fundamental en la actividad en reformado de etanol y en la selectividad hacia H<sub>2</sub>. Por ello, para el estudio del mecanismo que se aborda en este Capítulo se han seleccionado tres catalizadores representativos de cada una de las fases activas estudiadas: Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre alúmina pura (denominados NiA, PtA y PtNiA respectivamente en los capítulos anteriores). Entre los posibles ensayos que pueden realizarse para determinar el mecanismo de reacción, en este capítulo estudiaremos el análisis DRIFTS-MS de la desorción a temperatura programada de etanol, que proporcionará información sobre la capacidad de estos metales para activar la molécula de etanol y su actividad en la ruptura de los distintos enlaces.

En el capítulo 6 se observó que los procesos de formación de coque son un aspecto clave en la estabilidad de los catalizadores bajo las condiciones de reacción. Con objeto de estudiar las reacciones conducentes a la formación de estos depósitos carbonosos y la evolución del catalizador bajo condiciones de reacción, se han realizado también en este capítulo ensayos de descomposición de etanol y ensayos de reacción de reformado de etanol, ambos en estado estacionario a 673 K. Estas condiciones de operación han sido seleccionadas con objeto de alcanzar unas condiciones lo más similares posible a las de los ensayos de actividad catalítica descritos en los capítulos 4-6. La comparación entre los ensayos anteriores de descomposición y reformado de etanol en estado estacionario permite también determinar las reacciones en las que el H<sub>2</sub>O se encuentra implicada directamente, y su efecto en la estabilidad del catalizador.

## **7.2. Resultados experimentales**

### **7.2.1. Desorción de etanol a temperatura programada**

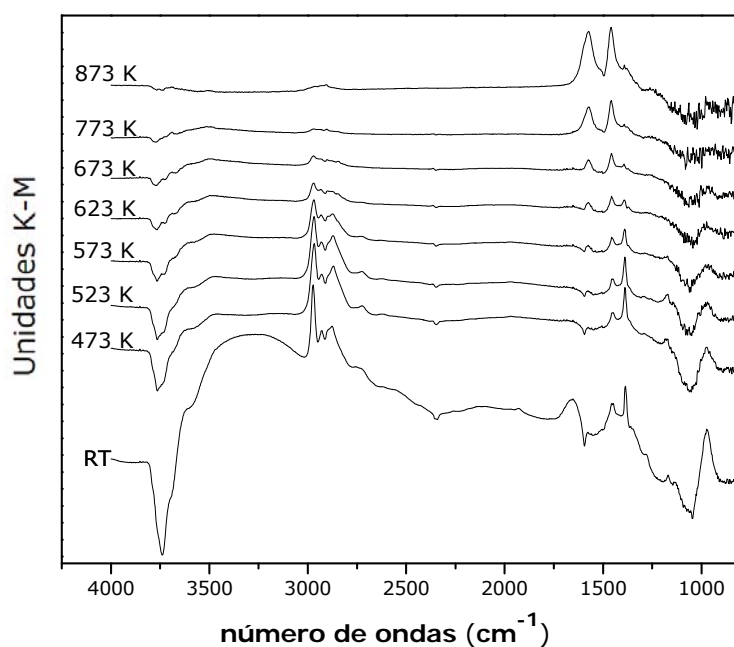
Los ensayos de desorción de etanol a temperatura programada se realizaron tras la adsorción de etanol, a temperatura ambiente, hasta alcanzar la saturación de la superficie la muestra. La adsorción se llevó a cabo mediante un flujo de 30 ml/min de He con un contenido del 1 % en volumen de etanol a temperatura ambiente durante 30 minutos. Tras purgar con He los restos de etanol que pudieran existir en la fase gas, se procedió a aumentar la temperatura con una rampa de calentamiento de 10 K/min, manteniendo la muestra bajo un flujo constante de He de 30 ml/min. Los espectros DRIFT de las especies superficiales fueron registrados cada 50 K, mientras que los productos gaseosos se analizaron de forma continua mediante espectrometría de masas.

En los capítulos anteriores se ha observado que los soportes juegan un papel importante no sólo en la estructura y morfología del catalizador, sino también en su actividad catalítica, aportando centros activos en la deshidratación de etanol. Por ello, en este apartado se ha realizado también el

ensayo de desorción de etanol a temperatura programada sobre alúmina pura. Además, este experimento proporcionará una guía para la asignación de las numerosas bandas de absorción de IR del etanol adsorbido y de algunos de los intermedios derivados de su transformación en superficie.

### 7.2.1.1. $\gamma$ -alúmina

El espectro DRIFT de etanol adsorbido a temperatura ambiente sobre el soporte de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se muestra en la Figura 7. 1.



**Figura 7. 1.** Espectros DRIFT registrados durante la desorción térmica programada de etanol adsorbido a temperatura ambiente sobre el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$

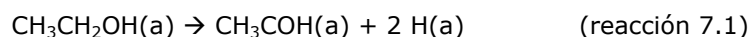
Las bandas a 2973, 2930, 2899, 2875, 1450, 1390, 1278 y 1170  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las distintas vibraciones de los enlaces de la molécula de etanol adsorbida sobre alúmina [7]. La banda negativa centrada a 3735  $\text{cm}^{-1}$  se debe a

## 7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

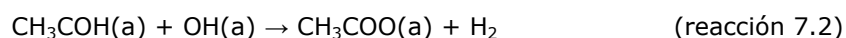
---

la desaparición de la vibración O-H de los grupos hidroxilos de la superficie de la alúmina pura tras la adsorción de etanol [7]. La presencia de esta banda negativa junto con la banda amplia centrada a 3400 cm<sup>-1</sup> indica que el etanol molecular se adsorbe por medio de puentes de hidrógeno sobre los grupos OH<sup>-</sup> del soporte [8].

En la región 800-1200 cm<sup>-1</sup>, se observa una banda de absorción a 972 cm<sup>-1</sup>, que puede atribuirse a la vibración ρCH<sub>3</sub> del η<sup>2</sup>-acetaldehído [9], esto es, acetaldehído adsorbido a la superficie por los átomos C-α y O. La presencia de esta especie en la superficie indica cierta capacidad del soporte para deshidrogenar etanol:



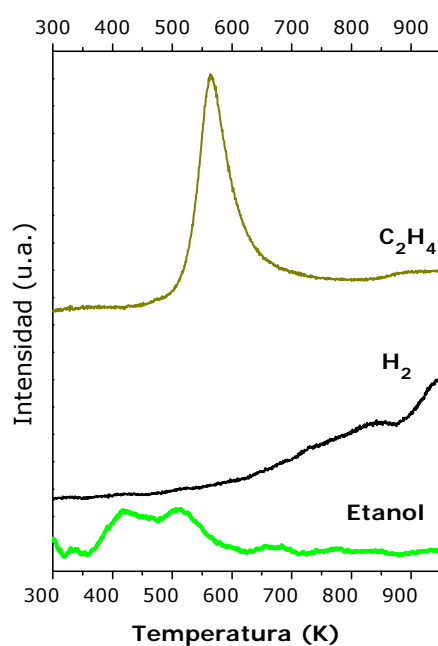
Los principales cambios observados durante la evolución de los espectros DRIFT con el aumento de la temperatura en la desorción térmica programada (Figura 7. 1) tienen lugar en el intervalo de temperaturas comprendido entre 523 y 673 K. Al aumentar la temperatura en este intervalo se observa: (i) una disminución de la banda negativa de los grupos OH, (ii) la desaparición de las bandas asignadas a etanol y acetaldehído y, (iii) la aparición de nuevas bandas a 1455 y 1575 cm<sup>-1</sup> cuya intensidad aumenta de forma continua con la temperatura. Estas bandas a 1455 y 1575 cm<sup>-1</sup> se han asignado en bibliografía a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica, respectivamente, del grupo COO de acetatos [10]. La formación de acetatos superficiales puede atribuirse a una evolución de las especies acetaldehído adsorbidas de acuerdo a la reacción [8]:



La acumulación de acetato en la superficie se confirma también por el aumento de la intensidad relativa de la banda a 2940 cm<sup>-1</sup>, atribuida al grupo CH<sub>3</sub> del acetato [9], con respecto a las restantes bandas de vibraciones C-H observadas en esta región del espectro.

La evolución de los productos gaseosos durante la desorción a

temperatura programada de etanol analizada por espectrometría de masas se representa en la Figura 7. 2. En ella se observa, aparte de la desorción de etanol a 350-600 K, un único producto de desorción, centrado a 563 K, consistente en la formación de etileno a partir de la reacción de deshidratación de etanol (reacción 1.6).



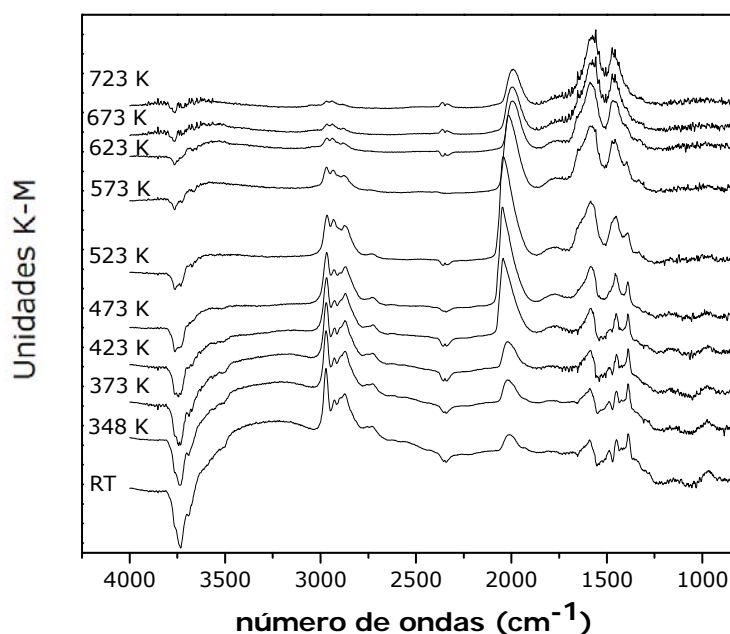
**Figura 7. 2.** Evolución de los productos gaseosos durante de la desorción térmica programada de etanol adsorbido a temperatura ambiente sobre el soporte  $Al_2O_3$

### 7.2.1.2. Catalizador PtA

El espectro DRIFT del etanol adsorbido a temperatura ambiente sobre el catalizador PtA, representado en la Figura 7. 3, presenta las bandas registradas en la adsorción de etanol sobre alúmina pura, correspondientes a etanol molecular y  $\eta^2$ -acetaldehído. Además de estas bandas, se observa la existencia de una banda de absorción a  $2000\text{ cm}^{-1}$ , característica de CO linealmente adsorbido sobre platino, y una banda a  $1592\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la vibración de

7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

tensión asimétrica COO de especies formiato [10]. La presencia de estas bandas tras la adsorción de etanol a temperatura ambiente indica que el catalizador tiene capacidad para romper el enlace C-C del etanol o sus derivados C2 a esa temperatura.



**Figura 7. 3.** Espectros DRIFT registrados durante la desorción térmica programada de etanol adsorbido a temperatura ambiente sobre el **catalizador PtA**

La formación de especies formiato está directamente relacionada con la presencia de CO en superficie, ya que este CO puede generar especies formiato mediante su combinación con grupos OH del soporte, según la reacción superficial:

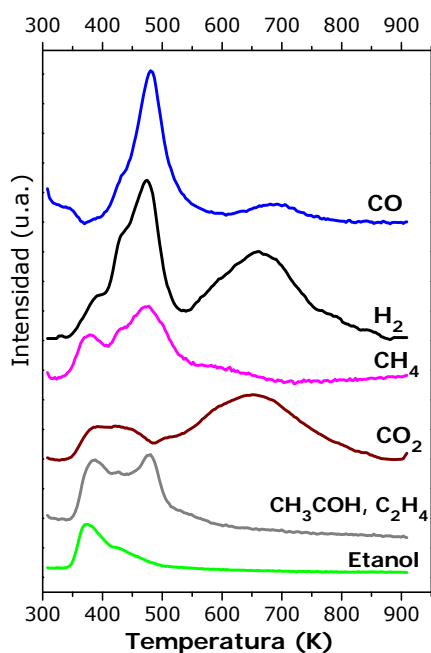


El aumento de la temperatura durante la desorción térmica produce la desaparición de las bandas de absorción en los espectros DRIFT debidas al

etanol y acetaldehído (Figura 7. 3). Durante la desorción térmica, las especies CO adsorbidas linealmente sobre Pt aumentan su concentración en superficie, lo que puede distinguirse por el aumento de intensidad de la banda a  $2000\text{ cm}^{-1}$  y su desplazamiento hacia mayores frecuencias de vibración debido al acoplamiento dipolo-dipolo de moléculas CO próximas entre sí [11]. La máxima concentración de especies CO se alcanza en torno a los 523 K, temperatura a la que puede apreciarse también una banda más ancha y menos intensa en torno a  $1750\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ , que podría ser CO-puente; es decir, CO unido a dos átomos de Pt. En el intervalo de temperaturas de desorción comprendido entre 373 y 423 K se observa un aumento de la intensidad de la banda a  $1592\text{ cm}^{-1}$  asociada a especies formiato y la aparición de otras bandas de absorción centradas a 1455 y  $1575\text{ cm}^{-1}$ , características de especies acetato. La anchura de estas bandas y los hombros que se aprecian en ellas apuntan a que las especies formiato y acetato coexisten en la superficie de este catalizador. No se puede descartar la presencia en esta región del espectro IR de bandas correspondientes a carbonatos y bicarbonatos adsorbidos sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A 673 K, la banda a mayores frecuencias se encuentra centrada a  $1575\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que la especie mayoritaria es acetato. Sin embargo, el hecho de que esta banda sea algo más intensa que la banda centrada a  $1455\text{ cm}^{-1}$  apunta a que sigue existiendo una importante contribución de especies formiato, ya que las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del grupo COO del acetato se caracterizan por presentar intensidades prácticamente iguales, mientras que para el formiato, la banda de la vibración simétrica COO del formiato tiene 1/3 de la intensidad de la asimétrica [10]. La acumulación de acetato en la superficie se confirma, como se ha indicado anteriormente, por el aumento de la intensidad relativa de la banda a  $2940\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al grupo  $\text{CH}_3$  del acetato [9].

El seguimiento mediante espectrometría de masas de los gases desprendidos en la desorción a temperatura programada del etanol adsorbido sobre el catalizador PtA se muestra en la Figura 7. 4.

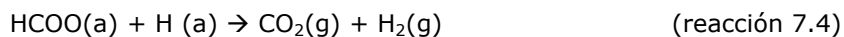
7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$



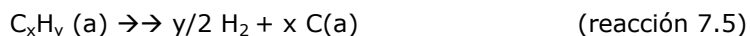
**Figura 7. 4.** Evolución de los productos gaseosos durante de la desorción térmica programada de etanol adsorbido a temperatura ambiente sobre el **catalizador PtA**

La desorción de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  a 373 K confirma la actividad del catalizador PtA en la ruptura del enlace C-C a bajas temperaturas, observada en los espectros DRIFT. A 473 K, tiene lugar la principal producción de gases, que consiste mayoritariamente en  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$ , y pequeñas cantidades de acetaldehído. Estos productos de desorción pueden atribuirse a las reacciones de deshidrogenación de etanol a acetaldehído (reacción 1.5) y descomposición de acetaldehído en  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$  (reacción 1.9). La desorción a temperaturas superiores a 523 K implica producción de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  cuyo máximo se sitúa a 673 K. La coincidencia de esta desorción con la disminución en la intensidad de las bandas de formiato en los espectros DRIFT, apunta a que la producción de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  procede de la descomposición de dichas especies según la reacción [12, 13]:



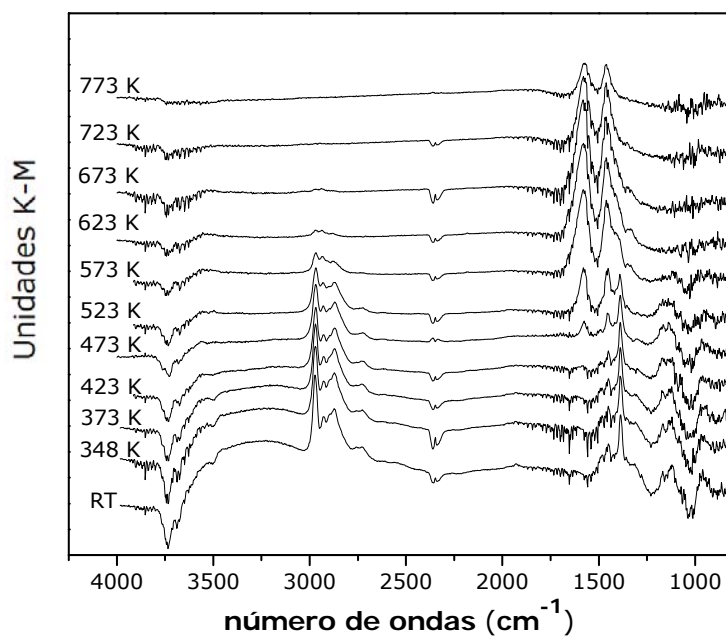


A la producción de H<sub>2</sub> observada a altas temperaturas, además de la reacción 7.4, puede también contribuir la deshidrogenación de intermedios carbonosos procedentes de la descomposición de etanol:



### 7.2.1.3. Catalizador NiA

Los espectros DRIFT del ensayo de desorción de etanol a temperatura programada sobre el catalizador NiA se muestran en la Figura 7. 5.



**Figura 7. 5.** Espectros DRIFT registrados durante la desorción térmica programada de etanol adsorbido a temperatura ambiente sobre el **catalizador NiA**

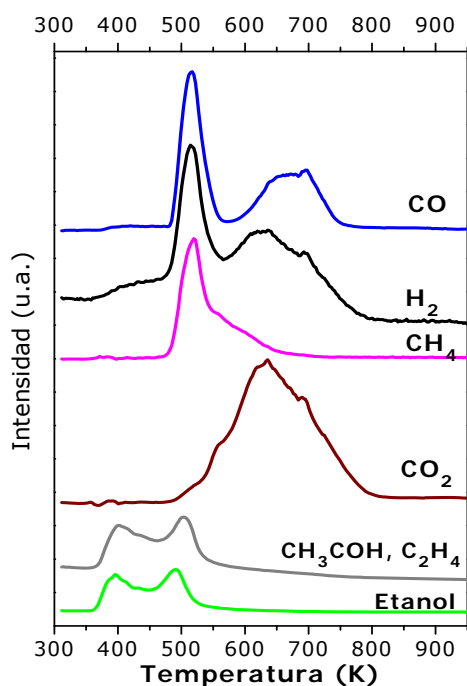
## 7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

En el espectro DRIFT tras la adsorción de etanol sobre el catalizador NiA a temperatura ambiente se muestra, además de las bandas de absorción correspondientes a etanol molecular y acetaldehído detectadas en la adsorción de etanol sobre alúmina (Figura 7. 1), se han detectado tres bandas adicionales a 1170, 1120 y 1070 cm<sup>-1</sup>, características de especies etóxido [7]. No se observan sin embargo, bandas de absorción correspondientes a especies CO adsorbidas sobre níquel ni tampoco bandas correspondientes a especies formiato, lo que indica que la fase metálica de Ni, al contrario que el Pt, no posee actividad para la ruptura de enlaces C-C a temperatura ambiente.

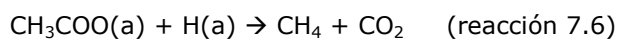
Durante la desorción a temperatura programada, las especies etanol molecular, acetaldehído y etóxido coexisten en la superficie hasta los 473 K. A dicha temperatura, desaparecen las bandas de etanol y acetaldehído y se observa la aparición de bandas centradas a 1575 y 1455 cm<sup>-1</sup>, asignadas a acetatos superficiales. Estas bandas anchas, como ya se ha indicado, pueden incluir además contribuciones de especies formiato y carbonato. Las especies etóxido son estables en superficie hasta los 573 K. La concentración de especies acetato en superficie aumenta con la temperatura hasta 673 K. A temperaturas superiores, las especies que permanecen adsorbidas en superficie son mayoritariamente carbonatos, debido a la ausencia de bandas de absorción correspondientes a vibraciones C-H en la región 3000-2900 cm<sup>-1</sup>.

El análisis mediante espectrometría de masas de los productos gaseosos obtenidos durante el tratamiento térmico de desorción se representa en la Figura 7. 6.



**Figura 7. 6.** Evolución de los productos gaseosos durante de la desorción térmica programada de etanol adsorbido a temperatura ambiente sobre el **catalizador NiA**

A baja temperatura se detecta la desorción de etanol molecular y de pequeñas cantidades de diversas especies C2 (acetaldehído y etileno). La desorción principal de productos, centrada a 523 K, incluye la formación de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO. Estos productos indican la descomposición de acetaldehído sobre la fase activa. A temperaturas en torno a 573 K se observa un segundo proceso de desorción, de menor intensidad, que tiene como productos CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Este proceso puede corresponderse con la reacción de descomposición de las especies acetato sobre la fase activa de Ni [12]:



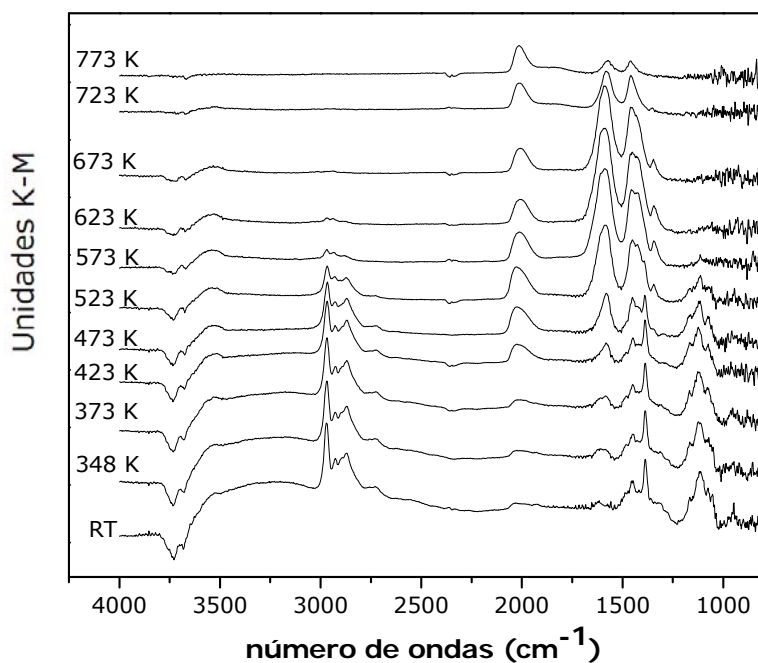
## 7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

Finalmente, se observa una desorción centrada a 633 K de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y una menor cantidad de CO. Ninguna de las reacciones observadas a temperaturas inferiores durante la desorción a temperatura programada ha dado lugar a intermedios de tipo formiato o CO adsorbidos en la superficie del catalizador NiA que pudieran evolucionar, al aumentar la temperatura, participando en el equilibrio WGS. Por tanto, esta producción de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CO a altas temperaturas, ha de estar relacionada con la descomposición de las especies acetato en CH<sub>3</sub>- y CO<sub>2</sub>. Esta afirmación se apoya en la disminución de la intensidad de las bandas a 1575 y 1455 cm<sup>-1</sup> observada en los espectros DRIFT a temperaturas superiores a 673 K. La deshidrogenación de parte de los grupos metilo procedentes de las especies acetato a través de la reacción 7.5 justifica, por un lado, la presencia de H<sub>2</sub> en la corriente de salida y, por otro, que se establezca el equilibrio WGS (productos CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>).

### 7.2.1.4. Catalizador PtNiA

Los espectros DRIFT del ensayo de desorción de etanol a temperatura programada sobre el catalizador PtNiA se muestran en la Figura 7. 7. La adsorción de etanol a temperatura ambiente sobre el catalizador bimetálico PtNiA da lugar a bandas de absorción en el espectro DRIFT correspondientes a etanol molecular y especies etóxido. También se detectan, aunque con intensidad baja, bandas correspondientes a especies CO adsorbidas sobre los metales (2000 cm<sup>-1</sup>) y a especies superficiales de formiato (1592 cm<sup>-1</sup>). La presencia de estas especies indica que el catalizador bimetálico, al igual que el monometálico de Pt, presenta cierta capacidad para descomponer etanol a temperatura ambiente.



**Figura 7. 7.** Espectros DRIFT registrados durante la desorción térmica programada de etanol adsorbido a temperatura ambiente sobre el **catalizador PtNiA**

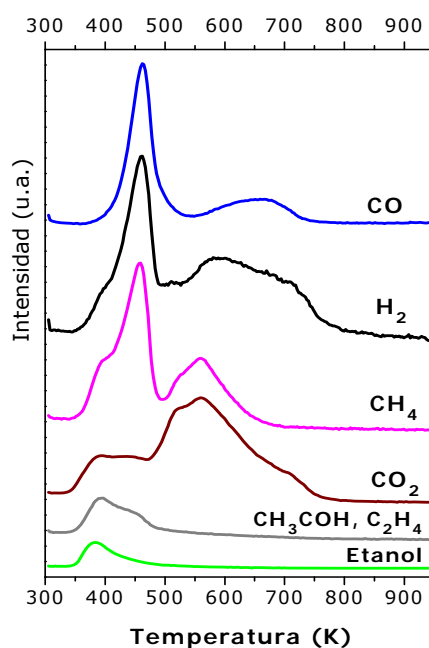
Durante el tratamiento térmico de desorción, las bandas asociadas a las especies etóxido y etanol molecular desaparecen cuando la temperatura alcanza los 473-523 K. Se observa la aparición de bandas de absorción de especies de formiato a temperaturas de desorción comprendidas entre 373 y 423 K y de especies acetato a partir de 523 K. La forma y anchura que presentan las bandas en la región 1300-1600  $\text{cm}^{-1}$  indica una coexistencia de las especies formiato y acetato junto con, probablemente, especies carbonato adsorbidas sobre la alúmina. La asimetría de las bandas indica que, para este catalizador, la especie mayoritaria hasta los 673 K es el formiato. No obstante, a temperaturas superiores, las especies que permanecen adsorbidas en superficie son mayoritariamente carbonatos, al igual que se observó para el catalizador NiA.

Las especies CO adsorbidas dan lugar a una banda centrada a 2010

## 7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{cm}^{-1}$ , con un hombro a  $1980 \text{ cm}^{-1}$ , que aumenta en intensidad con la temperatura hasta estabilizarse a 373-423 K. A 723-773 K las bandas asignadas a las especies CO constituyen la principal absorción en espectro IR, observándose la aparición de una banda muy ancha en torno a  $1824 \text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la formación de CO-puente. Hay que destacar que la banda correspondiente a especies CO adsorbidas sobre el catalizador bimetalico (Figura 7. 7) presenta un perfil muy distinto al observado para el catalizador PtA (Figura 7. 3). Este fenómeno puede deberse tanto a la coexistencia de bandas correspondientes a CO adsorbido sobre Pt y sobre Ni como a la interacción electrónica Pt-Ni, detectada por XPS en la caracterización físico-química de sistemas los bimetalicos (apartado 6.3.1).

El análisis mediante espectrometría de masas de los gases desorbidos durante el tratamiento térmico de desorción se muestra en la Figura 7. 8.



**Figura 7. 8.** Evolución de los productos gaseosos durante de la desorción térmica programada de etanol adsorbido a temperatura ambiente sobre el catalizador PtNiA

En torno a 400 K, se observa la desorción de etanol junto con pequeñas cantidades de etileno, acetaldehído, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. La principal desorción de CO, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> se encuentra centrada a 463 K. Estos productos de desorción proceden de la descomposición de acetaldehído sobre la fase activa. A temperaturas de desorción alrededor de los 550 K tiene lugar un proceso de formación de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, análogo y de menor intensidad que el observado en el perfil de desorción de etanol del catalizador NiA y atribuido a la descomposición de acetatos. Finalmente, se observa una desorción de CO centrada a 600 K, acompañada de H<sub>2</sub> y pequeñas cantidades de CO<sub>2</sub>. Esta distribución de productos, puede atribuirse al equilibrio WGS sobre los productos de la descomposición de formiatos superficiales, de forma análoga a lo observado en el catalizador PtA, y/o a la descomposición de acetatos superficiales como se señaló para el catalizador NiA.

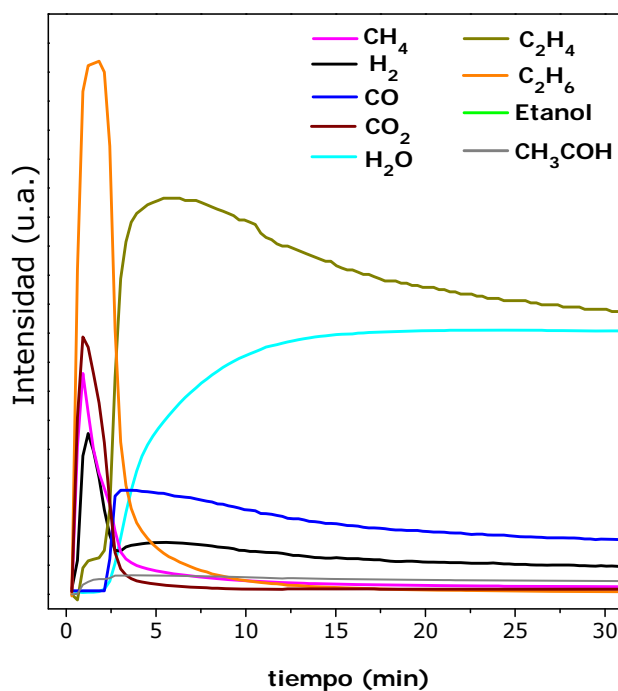
### **7.2.2. Descomposición de etanol en estado estacionario a 673 K.**

La descomposición de etanol en estado estacionario se llevó a cabo a una temperatura de 673 K, mediante la introducción de una corriente de 30 ml/min de He con un contenido del 1 % en vol. de etanol sobre los catalizadores previamente reducidos y desgasificados. El ensayo se mantuvo durante 30-40 minutos, registrándose los espectros DRIFT cada minuto. Los productos gaseosos de salida se analizaron de manera continua mediante espectrometría de masas.

#### *7.2.2.1. Catalizador PtA*

La Figura 7. 9 representa la evolución temporal de los productos obtenidos al fluir la corriente gaseosa del 1 % (vol) de etanol en He sobre el catalizador PtA a 673 K.

7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$

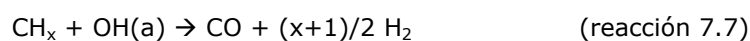


**Figura 7. 9.** Distribución de productos durante el ensayo de descomposición de etanol en estado estacionario sobre el **catalizador PtA** (Flujo de 30 ml/min de 1% etanol en He,  $T = 673 \text{ K}$ )

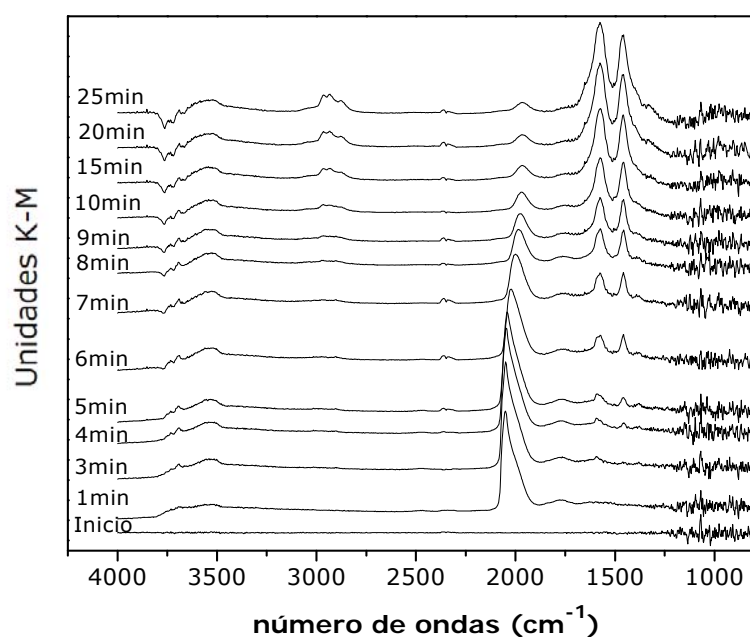
Durante los primeros minutos en reacción, se detectan como principales productos  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  y pequeñas cantidades de  $\text{C}_2\text{H}_4$ . El etano formado puede proceder de la reacción de hidrogenación de etileno (reacción 6.1) con el  $\text{H}_2$  que se está produciendo por otras vías de reacción paralelas, mientras que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  pueden proceder de la descomposición de acetaldehído y posterior WGS. Dada la importante actividad del soporte en la deshidratación de etanol para formar etileno (reacción 1.6), no se puede descartar que la producción de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  detectada tenga en parte su origen en la reacción de reformado de  $\text{C}_2\text{H}_4$  (reacción 1.8) y metanación posterior del  $\text{CO}$  producido (reacción 1.18). Tras los primeros minutos en reacción, se observa la desaparición de los productos  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$  que indican una rápida desactivación de las



partículas de Pt, que son las que son activas en la ruptura del enlace C-C y en las reacciones de hidrogenación y WGS. A la vez que se produce esta desactivación, se observa un aumento en la concentración de etileno y H<sub>2</sub>O, que se convierten en los productos principales durante el resto del ensayo. La producción de pequeñas cantidades de H<sub>2</sub> y CO a tiempos de reacción superiores a los 10 minutos indica la existencia de otras reacciones secundarias, como la gasificación de residuos carbonosos con H<sub>2</sub>O procedente de la deshidratación de etanol:



En la Figura 7.10 se representada la evolución temporal de los espectros DRIFT registrados sobre el catalizador PtA bajo un flujo del 1% (vol.) de etanol en He a 673 K.



**Figura 7.10.** Espectros DRIFT durante el ensayo de descomposición de etanol en estado estacionario sobre el **catalizador PtA** (Flujo de 30 ml/min de 1% etanol en He, T = 673 K)

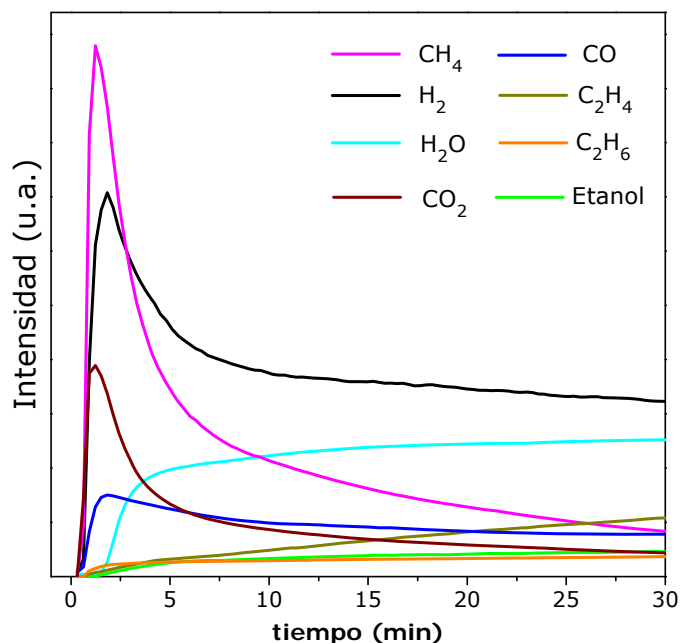
## 7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

Durante los primeros minutos bajo reacción, la única banda observada es la correspondiente a la especie CO adsorbida sobre Pt (2050 cm<sup>-1</sup>). A medida que progresa la reacción, se observa una evolución en los espectros DRIFT consistente en una disminución de la intensidad de la banda de absorción de CO sobre Pt y en la aparición de bandas a 1592 cm<sup>-1</sup> y 1378 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a formiato superficial [10], y una banda a 1454 cm<sup>-1</sup> que puede atribuirse a especies acetato. Coincidiendo con la desactivación de la capacidad de ruptura C-C en los primeros minutos de la reacción, se observa un brusco descenso en la intensidad de la banda de absorción de CO sobre Pt y la desaparición de las bandas de formiato, quedando como especies mayoritarias en la superficie del catalizador los acetatos, que aumentan su intensidad de forma continua con el tiempo en reacción.

### 7.2.2.2. Catalizador NiA

La evolución de los productos de la reacción de etanol sobre el catalizador NiA presenta inicialmente CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y pequeñas cantidades de CO (Figura 7. 10). Estos productos indican la capacidad inicial que posee el catalizador para la descomposición y deshidrogenación del etanol y sus intermedios.



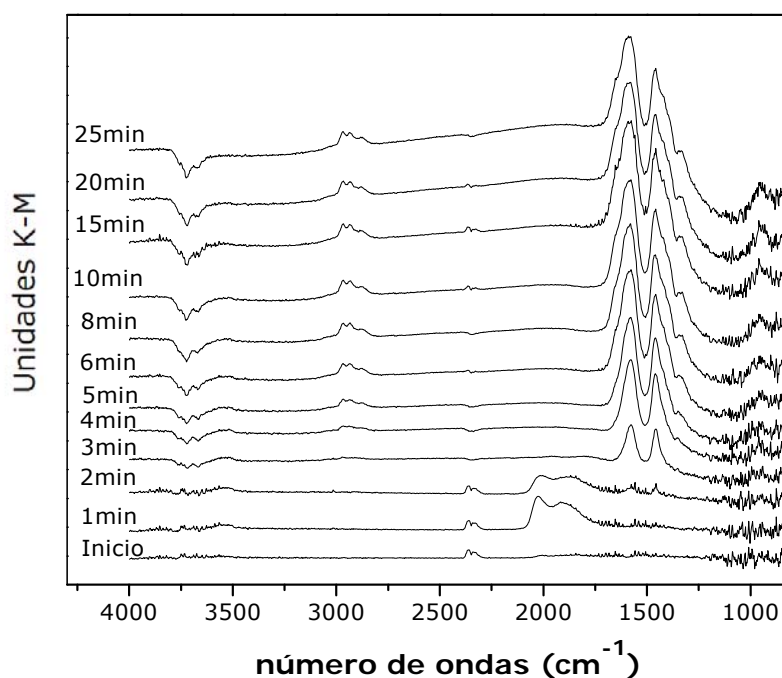
**Figura 7. 10.** Distribución de productos durante el ensayo de descomposición de etanol en estado estacionario sobre el **catalizador NiA** (Flujo de 30 ml/min de 1% etanol en He, T = 673 K)

Transcurridos unos pocos minutos, se observa un descenso acusado en la producción de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  y un aumento simultáneo de  $\text{H}_2\text{O}$  y cantidades pequeñas de acetaldehído,  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Esta evolución de productos es indicativa de una pérdida de actividad en la capacidad de ruptura de los enlaces C-C de la fase metálica de Ni. Los compuestos acetaldehído y  $\text{C}_2\text{H}_6$  se mantienen en concentraciones constantes en el gas de salida, mientras que la producción de  $\text{C}_2\text{H}_4$  es creciente. El aumento de la producción de  $\text{C}_2\text{H}_4$  con el tiempo en reacción no tiene lugar de manera paralela al aumento de producción de  $\text{H}_2\text{O}$  (el otro producto procedente de la deshidratación de etanol), lo que puede indicar que el catalizador, durante los primeros minutos en reacción, tiene cierta capacidad para transformar el  $\text{C}_2\text{H}_4$  a través de reacciones que no implican consumo de  $\text{H}_2\text{O}$ . Tras la desactivación del metal, se observa que se mantiene cierta producción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , indicando que además de la deshidratación de etanol se dan otras reacciones secundarias, como la gasificación de residuos

## 7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

carbonosos (reacción 7.7) con H<sub>2</sub>O procedente de la deshidratación de etanol.

La evolución temporal de los espectros DRIFT, Figura 7. 11, muestra a tiempos iniciales una sola banda de absorción centrada a 2024 cm<sup>-1</sup> con al menos dos hombros a 1920 y 1865 cm<sup>-1</sup>, que se asigna a CO lineal, CO puente y CO doble o triple puente (es decir, con 3 o 4 enlaces) adsorbido sobre Ni [14, 15].



**Figura 7. 11.** Espectros DRIFT durante el ensayo de descomposición de etanol en estado estacionario sobre el **catalizador NiA** (Flujo de 30 ml/min de 1% etanol en He, T = 673 K)

A medida que progresa la reacción, se observa una evolución en los espectros DRIFT consistente en la eliminación de las bandas de absorción de CO sobre Ni y en la aparición de bandas correspondientes a formiato superficial (1592 cm<sup>-1</sup>) y especies acetato (1575 y 1455 cm<sup>-1</sup>). Coincidiendo con la

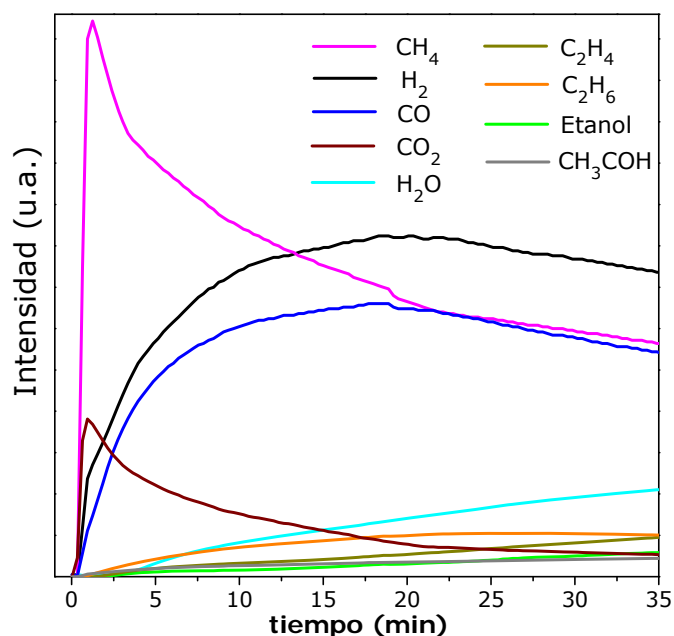
evolución de productos detectada en los primeros minutos de la reacción, se observa la pérdida de la capacidad de adsorción de CO sobre Ni y la desaparición de las bandas de formiato, quedando como especies mayoritarias en la superficie del catalizador los acetatos, que aumentan su intensidad de forma continua con el tiempo en reacción.

Hay que señalar que la deriva observada en la línea base de los espectros DRIFT a partir de los 6 min, puede estar causada por un oscurecimiento de la muestra por formación de coque.

### *7.2.2.3. Catalizador PtNiA*

La Figura 7. 12 muestra que el contacto de la corriente del 1 % de etanol en He a 673 K con la superficie del catalizador PtNiA da lugar a su descomposición inicial en CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Esta vía de reacción se desactiva en los primeros minutos bajo condiciones de operación, observándose un cambio hacia la formación de H<sub>2</sub> y CO. La concentración de estos compuestos alcanza un máximo a los 18 minutos en reacción y, posteriormente, disminuye describiendo una curva paralela a la de la disminución del CH<sub>4</sub>. De esta evolución temporal de los productos se extrae que tras la rápida descomposición de etanol en CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> entra en juego una segunda vía de reacción que da lugar a los productos CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> que tiene lugar en centros activos más estables bajo las condiciones de reacción para la descomposición y deshidrogenación de etanol y sus derivados.

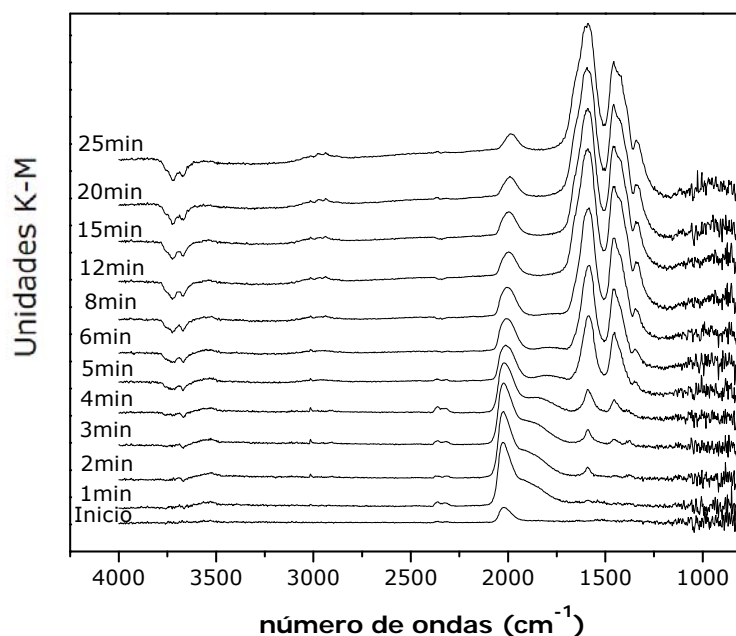
7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$



**Figura 7. 12.** Distribución de productos durante el ensayo de descomposición de etanol en estado estacionario sobre el catalizador PtNiA durante 30 minutos (Flujo de 30 ml/min de 1% etanol en He,  $T = 673 \text{ K}$ )

A los 30 minutos en reacción, los productos mayoritarios siguen siendo  $\text{H}_2$ , CO y  $\text{CH}_4$  aunque se detecta un aumento de etileno y etano. Hay que destacar que la concentración de  $\text{C}_2\text{H}_6$  en los gases de salida del reactor permanece estable hasta los 25 minutos. Esto indica que el Pt conserva su actividad en hidrogenación de etileno bajo las condiciones de operación, siempre que la concentración de  $\text{H}_2$  en el medio sea suficiente. No obstante, la presencia de compuestos C2 muestra que también para el catalizador PtNi tiene lugar la desactivación de su capacidad para la ruptura del enlace C-C, pero el proceso tiene lugar a una velocidad considerablemente menor que en catalizadores monometálicos.

Los espectros DRIFT registrados para el catalizador PtNiA bajo un flujo del 1 % de etanol en He a 673 K se recogen en la Figura 7. 13.



**Figura 7. 13.** Espectros DRIFT durante el ensayo de descomposición de etanol en estado estacionario sobre el **catalizador PtNiA** durante 30 minutos (Flujo de 30 ml/min de 1% etanol en He, T = 673 K)

En los primeros instantes en reacción, las únicas bandas visibles son las atribuidas a especies CO adsorbidas sobre los metales. La banda más intensa está centrada a  $2026\text{ cm}^{-1}$  y presenta al menos dos contribuciones centradas a  $1920\text{ cm}^{-1}$  y  $1850\text{ cm}^{-1}$ . Aunque con los resultados de este estudio no es posible distinguir entre especies CO adsorbidas sobre Pt o sobre Ni, la comparación de esta banda con las observadas para las muestras monometálicas de Pt y Ni (Figuras 7.10 y 7.12) apuntan a que la contribución a  $1850\text{ cm}^{-1}$  podría estar asociada a CO adsorbido sobre Ni. En los primeros minutos de reacción se observa también la banda a  $3016\text{ cm}^{-1}$ , debida a la importante producción de  $\text{CH}_4$  gaseoso.

A lo largo del ensayo, se observa una evolución de las especies

superficiales con el tiempo en reacción. En los instantes iniciales, comienzan a aumentar la intensidad de las bandas correspondientes a especies formiato ( $1592\text{ cm}^{-1}$ ) y acetato ( $1575$  y  $1455\text{ cm}^{-1}$ ). En la región  $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  del espectro IR se observa que transcurridos 30 min la banda a mayores frecuencias se halla centrada a  $1585\text{ cm}^{-1}$  y su intensidad es mayor que la de la banda a  $1455\text{ cm}^{-1}$ , lo que apunta a que la especie mayoritaria es el formiato [10]. Esta observación confirma que el catalizador bimetálico presenta una menor velocidad de desactivación de la ruptura C-C. La banda de CO adsorbido sobre los metales también evoluciona con el tiempo, perdiendo cierta intensidad aunque mantiene la intensidad durante mayor tiempo en reacción que en los casos de los catalizadores monometálicos de Pt y Ni (Figuras 7.10 y 7.12). Para tiempos de reacción superiores a los 10 min, se observa que la banda CO presenta al menos otra contribución en torno a  $2030\text{ cm}^{-1}$ . Como ya se observó en el ensayo de desorción de etanol sobre el catalizador PtNiA, este perfil de la banda CO resulta muy diferente del obtenido bajo las mismas condiciones para el catalizador PtA (Figura 7.10), lo que puede indicar, entre otros efectos, la coexistencia de bandas de CO adsorbido sobre Pt y Ni o una interacción electrónica entre ambos metales.

En la Figura 7. 13 puede también observarse una desviación de la línea base de los espectros DRIFT registrados a tiempos superiores a los 10 min, atribuida al oscurecimiento de la muestra por depósitos de coque.

### **7.2.3. Reacción superficial de etanol y agua en estado estacionario a 673 K**

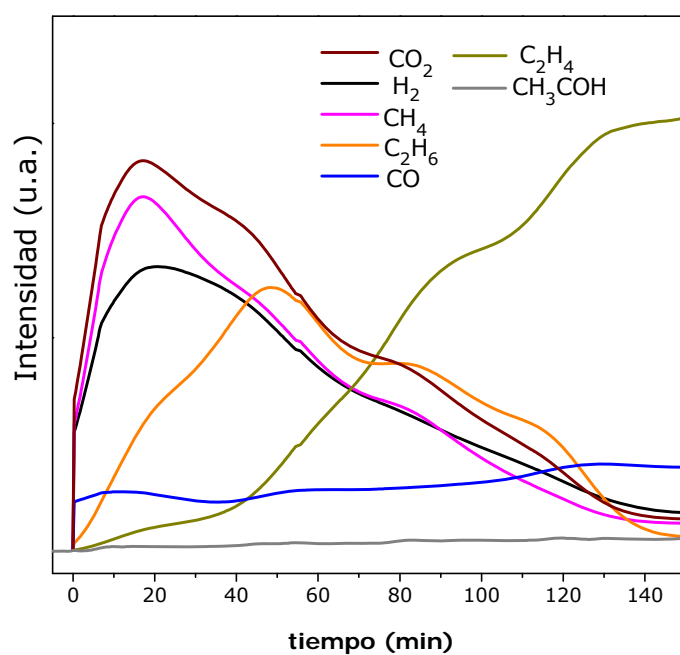
La reacción superficial de etanol y agua en estado estacionario a 673 K se llevó a cabo poniendo en contacto los catalizadores, previamente reducidos y desgasificados, con una corriente de 30 ml/min de He con un contenido del 1 % en vol. de etanol y del 3 % en vol. de  $\text{H}_2\text{O}$ . Estas condiciones de operación han sido seleccionadas con objeto de alcanzar unas condiciones lo más similares posible a las de los ensayos de actividad catalítica descritos en los capítulos 4-6. La reacción se mantuvo durante un periodo de 2.5 horas, en el que se



registraron los espectros DRIFT inicialmente cada minuto y, tras la primera hora en reacción, cada 5-10 min. Los productos gaseosos de salida se analizaron de manera continua mediante espectrometría de masas.

### 7.2.3.1. Catalizador PtA

La Figura 7. 14 representa los productos de reacción detectados por espectrometría de masas para la reacción de reformado de etanol con vapor a 673 K sobre el catalizador PtA.



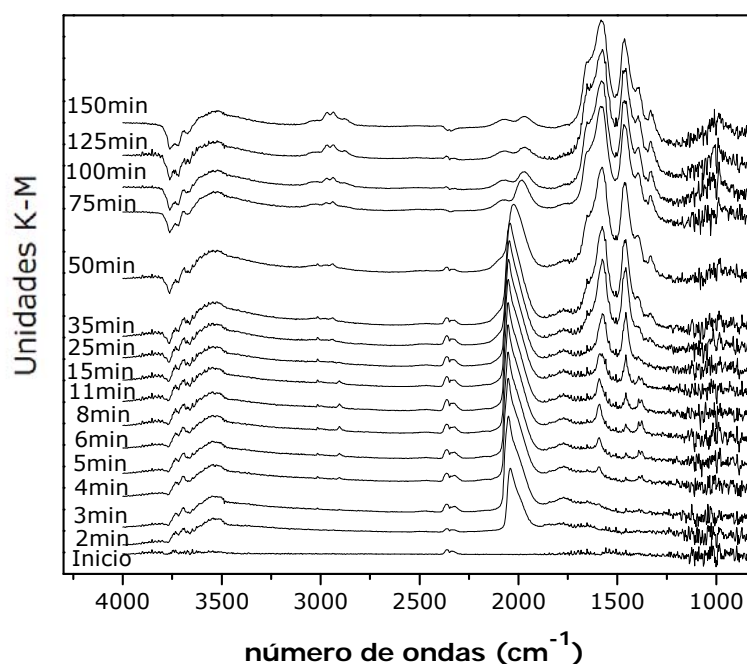
**Figura 7. 14.** Distribución de productos durante el ensayo de reacción de reformado de etanol en estado estacionario sobre el **catalizador PtA** (caudal de 30 ml/min de 1% etanol y 3% H<sub>2</sub>O en He, T = 673 K)

Inicialmente, los principales productos son CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y, en menor medida, CO, etano y etileno. Tras los primeros 20 minutos bajo reacción se observa evolución en los productos caracterizada por un descenso en la

## 7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3$

concentración de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$  y un crecimiento progresivo en la concentración de etileno, que se convierte al final del ensayo en el producto mayoritario. Esta variación en los productos de reacción con incremento en la producción de etileno es indicativo de la desactivación de los centros de Pt activos para las reacciones de WGS, deshidrogenación y descomposición del etanol y sus derivados.

Los espectros DRIFT registrados durante la reacción (Figura 7. 15) muestran que en los minutos iniciales de la reacción los intermedios detectados en superficie corresponden a CO adsorbido sobre Pt y especies formiato sobre el soporte.



**Figura 7. 15.** Espectros DRIFT durante el ensayo de reacción de reformado de etanol en estado estacionario sobre el **catalizador PtA** durante 150 minutos (caudal de 30 ml/min de 1% etanol y 3%  $\text{H}_2\text{O}$  en He,  $T = 673 \text{ K}$ )

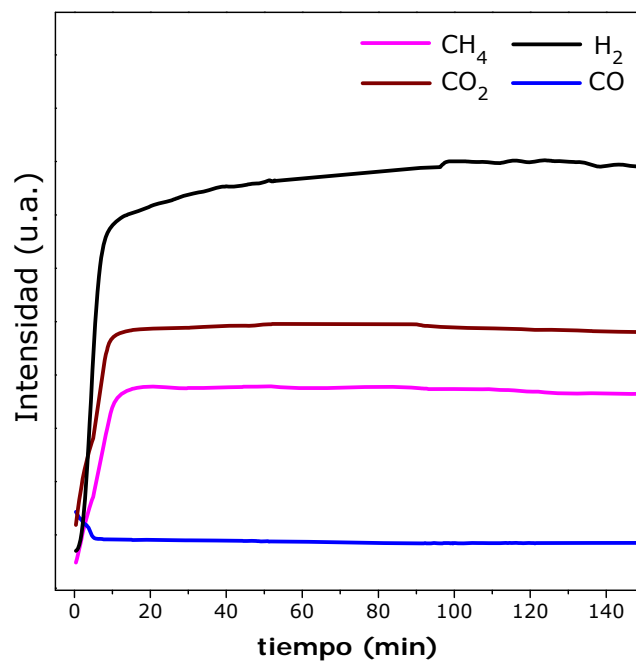
Con el avance del tiempo en reacción, la contribución de las bandas correspondientes a especies formiato disminuye frente a la aparición de las bandas características de la especie acetato. También, la banda de CO adsorbido comienza a perder intensidad y desplazarse hacia menores frecuencias, indicando una menor concentración de esta molécula en superficie. Coincidente con el cambio en la distribución de productos observada mediante MS, a los 30 minutos en reacción, el descenso de intensidad se hace más rápido y aparece un hombro a  $2100\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, cuya intensidad aumenta con el tiempo en reacción. Esta banda puede estar asociada a especies de CO adsorbido sobre partículas de Pt parcialmente oxidadas [16].

#### *7.2.3.2. Catalizador NiA*

La Figura 7. 16 presenta los productos de reacción detectados por espectrometría de masas para la reacción de reformado de etanol con vapor a 673 K sobre el catalizador NiA. Se puede apreciar que durante los 150 minutos de duración del ensayo, el catalizador muestra un comportamiento estable y una actividad elevada en la conversión de etanol a  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y CO.

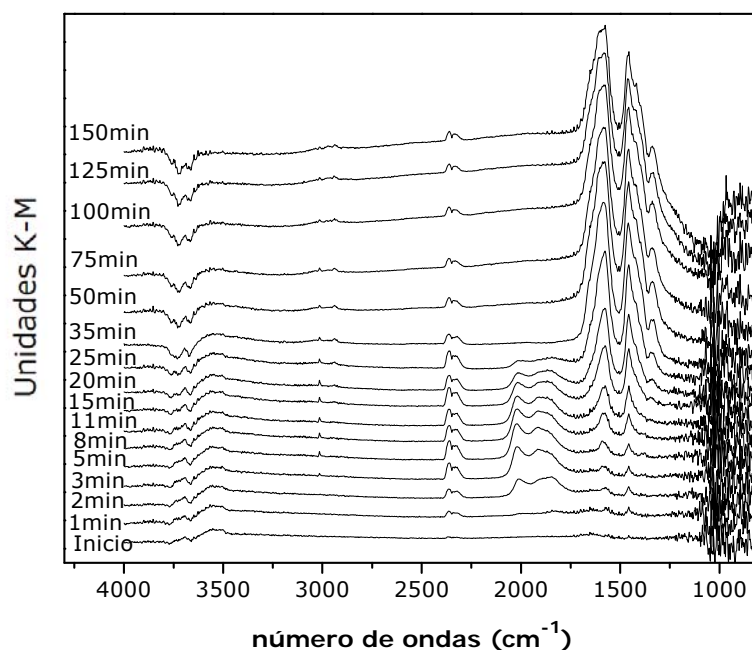
7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$

---



**Figura 7. 16.** Distribución de productos durante el ensayo de reacción de reformado de etanol en estado estacionario sobre el **catalizador NiA** (caudal de 30 ml/min de 1% etanol y 3%  $\text{H}_2\text{O}$  en He,  $T = 673$  K)

A pesar de la estabilidad en la distribución de productos observada por espectrometría de masas, los espectros DRIFT muestran por el contrario una evolución de las especies superficiales (Figura 7. 17).



**Figura 7. 17.** Espectros DRIFT durante el ensayo de reacción de reformado de etanol en estado estacionario sobre el **catalizador NiA** (caudal de 30 ml/min de 1% etanol y 3% H<sub>2</sub>O en He, T = 673 K)

En los primeros instantes de la reacción se observa la aparición de bandas características de especies CO adsorbidas sobre Ni, que presenta la vibración principal centrada a 2015 cm<sup>-1</sup> y dos bandas anchas a 1905 y 1845 cm<sup>-1</sup>, y especies acetato y formiato que se van acumulando en superficie a lo largo de la reacción. A los 15 min en reacción, las especies predominantes son los acetatos mientras que las bandas asignadas a CO aumentan en intensidad hasta los 8-13 min, y a partir de ese momento comienzan a perder intensidad hasta que a los 30-35 min desaparecen por completo. La absorción a 3016 cm<sup>-1</sup> atribuida a CH<sub>4</sub> gaseoso está presente en los espectros desde los instantes iniciales de reacción y permanece visible todo el experimento, lo que es coherente con la importante concentración de CH<sub>4</sub> detectada en los gases de

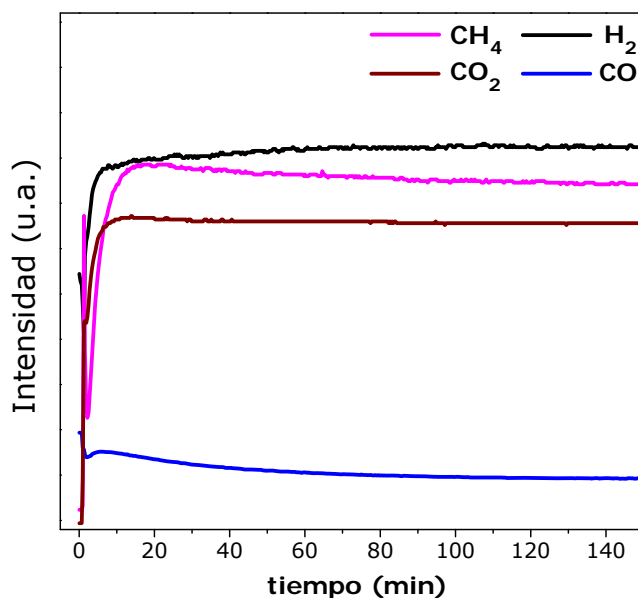
## 7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

salida del reactor.

El cambio de la línea base de los espectros DRIFT atribuido a la formación de coque que se detectaba a los 8 minutos en la reacción de descomposición de etanol sobre NiA (Figura 7. 11), no se detecta hasta los 28 minutos en el ensayo de reacción de etanol y agua.

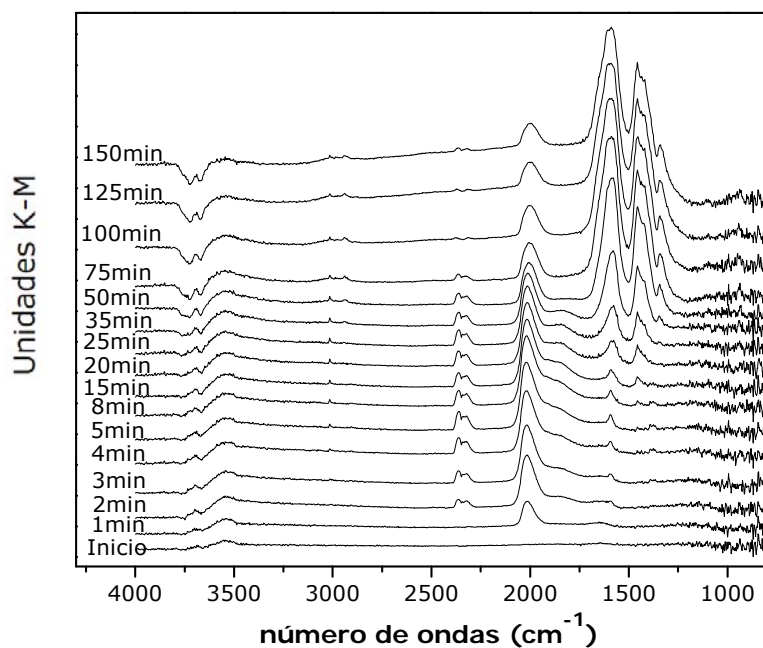
### 7.2.3.3. Catalizador PtNiA

La distribución de productos de reacción detectados por espectrometría de masas para la reacción de reformado de etanol con vapor a 673 K sobre el catalizador PtNiA (Figura 7. 18) es muy estable consiguiéndose la conversión total de etanol en H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y CO.



**Figura 7. 18.** Distribución de productos durante el ensayo de reacción de reformado de etanol en estado estacionario sobre el **catalizador PtNiA** (caudal de 30 ml/min de 1% etanol y 3% H<sub>2</sub>O en He, T = 673 K

La evolución temporal de los espectros DRIFT registrados para esta muestra (Figura 7. 19) presenta una variación de las especies adsorbidas bajo las condiciones del ensayo.



**Figura 7. 19.** Espectros DRIFT durante el ensayo de reacción de reformado de etanol en estado estacionario sobre el **catalizador PtNiA** durante 150 minutos (caudal de 30 ml/min de 1% etanol y 3% H<sub>2</sub>O en He, T = 673 K)

En los primeros instantes de reacción, la única banda apreciable es la de especies CO linealmente adsorbidas sobre los metales, centrada en 2015 cm<sup>-1</sup>, acompañada de una banda ancha a 1850 cm<sup>-1</sup> asignada a CO puente. Tras varios minutos, comienzan a acumularse las especies acetato y formiato en la superficie. Las bandas de ambas especies aumentan en intensidad con el tiempo, coexistiendo a lo largo de los 150 minutos analizados. Las especies de CO adsorbidas sobre las partículas metálicas muestran un cierto descenso de la intensidad a partir de los 15 min en reacción. Tras 25 min en reacción,

desaparece la banda a 1850 cm<sup>-1</sup>, atribuida a especies CO-puente adsorbidas sobre Ni. Este perfil de la banda de CO adsorbido apunta a una suma de las bandas correspondientes a especies CO adsorbidas sobre Pt y Ni (Figura 7. 15 y Figura 7. 17), y, como se ha indicado anteriormente, también puede indicar la existencia de interacciones entre ambos metales.

### 7.3. Discusión

#### 7.3.1. Desorción de etanol a temperatura programada

Los resultados de la desorción a temperatura programada de etanol sobre alúmina pura (Figura 7. 2) confirman que la única vía de reacción de etanol sobre este soporte es la de deshidratación hacia etileno, como se observó en el ensayo de actividad catalítica en reformado de etanol de este soporte. (Tabla 4.14, capítulo 4). La ausencia de intermedios de reacción adsorbidos en superficie (Figura 7. 1) apunta a que la deshidratación de etanol tiene lugar en una sola etapa conforme al mecanismo propuesto por Di Cosimo y cols. [17], representado en la Figura 7. 20:

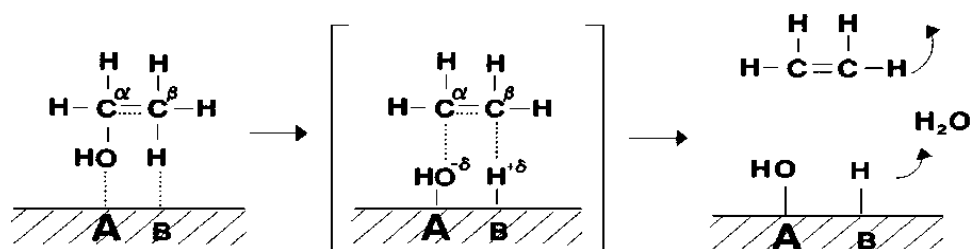


Figura 7. 20. Mecanismo de deshidratación de etanol, extraída de [17]. A: centro ácido de Lewis fuerte; B: centro básico de Lewis débil.

También está asociada a este soporte la formación de acetatos a



elevadas temperaturas, por oxidación de acetaldehído con los grupos OH de la alúmina:



Cuando existe un metal en el catalizador, Pt o Ni, la desorción térmica programada de etanol (Figura 7. 4 y Figura 7. 6) da lugar a la formación de H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub>, producidos probablemente a través de las etapas de deshidrogenación de etanol a acetaldehído (reacción 7.1.) y de la descomposición de acetaldehído en CO y CH<sub>4</sub> (reacción 1.9).

En los espectros DRIFT del catalizador de Pt los principales intermedios durante la descomposición de etanol que se detectaron, desde temperatura ambiente, fueron especies CO (Figura 7.3). Esto indica la elevada actividad del Pt en la ruptura del enlace C-C de los intermedios C2 del etanol. Por el contrario, en el catalizador de Ni, la actividad para la ruptura de los enlaces C-C es menor, como indica la mayor temperatura de aparición de los compuestos C1 para este catalizador (Figuras 7.5 y 7.6). En los espectros DRIFT del catalizador bimetálico (Figura 7.7) pueden distinguirse tanto especies etóxido como especies CO, intermedios de reacción asociados a Ni y Pt, respectivamente. Esto indica que cada una de las fases metálicas está actuando con relativa independencia. No obstante, se observa que la temperatura del proceso de producción de CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> en el catalizador bimetálico (Figura 7.8) está desplazada a valores inferiores con respecto a la observada en los catalizadores monometálicos de Pt o Ni (Figuras 7.4 y 7.6), lo que apunta a que existe algún tipo de efecto cooperativo entre las fases de Pt y Ni.

Como vimos anteriormente, a temperaturas superiores a 523 K, el acetaldehído adsorbido sobre el soporte evoluciona formando acetatos (Figura 7. 1), a través de la reacción 7.2. El soporte alúmina no posee capacidad para descomponer los acetatos formados, por lo que la transformación de estos intermedios en productos H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y/o CH<sub>4</sub> observada sobre los catalizadores en el intervalo de temperaturas 523-773 K tendrá lugar en la interfase metal-soporte, donde el acetato puede acceder a la fase activa en ruptura C-C. La descomposición de las especies acetato puede tener lugar a través del mecanismo propuesto por Jacobs y cols. [12], que da lugar a la producción

directa de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> gaseosos (reacción 7.6). Esta reacción podría ser la responsable de la contribución al perfil de desorción de los productos CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> observada para los catalizadores PtNiA y NiA en el intervalo de temperaturas comprendido entre 523 y 573 K. Según Jacobs, la capacidad del Ni para activar el grupo CH<sub>3</sub>- y extraerlo como CH<sub>4</sub> explica el buen comportamiento de los catalizadores de Ni para la reacción de reformado de etanol. En cambio, la fase activa Pt tiene mayor tendencia a deshidrogenar el grupo metilo procedente de la descomposición de acetato, según la reacción 7.5. El perfil de desorción térmica programada correspondiente al catalizador PtNiA (Figura 7.8) indica que este catalizador presenta una capacidad para descomponer las especies acetato en CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> mayor que la observada para los homólogos monometálicos de Ni y Pt. Este hecho puede estar relacionado con la mayor actividad y estabilidad observada en los sistemas bimetalicos.

La aparición de productos H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> en el intervalo de temperaturas 523-823 K para los catalizadores de Pt se atribuye a la descomposición de formiatos superficiales (formados en la superficie a partir de CO y grupos OH, reacción 7.3), y, en el caso de los catalizadores de Ni, a la descomposición de especies acetato y posterior deshidrogenación del grupo metilo generado.

### **7.3.2. Descomposición de etanol en estado estacionario a 673 K**

Los ensayos de descomposición de etanol a 673 K en estado estacionario (Figuras 7.9-14) muestran que, en ausencia de H<sub>2</sub>O, todos los catalizadores pierden la capacidad para romper el enlace C-C en periodos cortos de tiempo. La mayor velocidad de desactivación se observa para el catalizador de Pt, seguido del de Ni, mientras que el catalizador bimetalico mantuvo cierta capacidad para descomponer el etanol en productos H<sub>2</sub> y C1 hasta pasados 30 minutos. La causa de la desactivación de los catalizadores es probablemente debida a la formación de C(s) a partir de la reacción de deshidrogenación de intermedios CH<sub>x</sub> (reacción 7.5). En el caso del catalizador NiA la distribución de productos

registrada por espectrometría de masas (Figura 7. 10) muestra que en los primeros minutos, es importante la transformación de  $C_2H_4$  en depósitos carbonosos a través de reacciones de polimerización y deshidrogenación (reacciones 1.24 y 1.25).

Los catalizadores desactivados, a tiempos de reacción largos, mantienen una cierta producción de  $H_2$  y  $CO$  que puede tener su origen en la gasificación de los residuos carbonosos formados (reacción 7.7.) mediante agua adsorbida en el soporte, procedente de la reacción de deshidratación de etanol.

### **7.3.3. Reacción superficial de etanol y agua en estado estacionario a 673 K**

Los ensayos de reacción de reformado de etanol en estado estacionario con una relación molar  $H_2O$ :etanol de 3 (Figuras 7.15-20), muestran una desactivación del catalizador monometálico de Pt a los 30 minutos en reacción, mientras que los catalizadores PtNiA y NiA presentan una composición de productos de estable y compuesta únicamente de  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y pequeñas cantidades de  $CO$ , lo que indica que mantienen una elevada actividad en deshidrogenación de etanol y descomposición de acetaldehído. No obstante, teniendo en cuenta la importante actividad del soporte en deshidratación de etanol para dar etileno (Tabla 4.14) y la ausencia de este compuesto en el gas de salida, no se puede descartar que la producción de  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $CO$  tenga su origen, en parte, en la reacción de reformado de etileno (reacción 1.8). Los intermedios del reformado de etileno son especies  $C_xH_y$  que se disocian sobre los centros metálicos dando lugar a especies  $CH_x$ , las cuales evolucionan de forma análoga a las vías de reacción en el reformado de metano [18].

A pesar de la estabilidad en la distribución de productos durante la reacción observada para los catalizadores NiA y PtNiA, el análisis de los espectros DRIFT (Figuras 7.17 y 7.19) muestra una evolución de las especies superficiales implicadas. Por un lado, las bandas de la región  $1800-2000\text{ cm}^{-1}$  muestran una disminución de la concentración de  $CO$  en superficie, que se detecta especialmente por la desaparición de las bandas atribuidas a  $CO$

## 7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

adsorbido sobre Ni, y, por otro lado, coincidiendo con la disminución del CO en superficie, se observa un importante incremento de los acetatos superficiales, hasta entonces poco importantes. La evolución de los intermedios adsorbidos podría ser consecuencia de una desactivación de la vía de la descomposición de acetaldehído y/o reformado de etileno, causada por la acumulación de residuos carbonosos producidos por deshidrogenación de intermedios C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Estos intermedios proceden tanto de grupos metilo como del etileno formado en el soporte de alúmina. Una vez desactivada la vía inicial de transformación de etanol sobre los catalizadores, los resultados de la espectroscopía DRIFT apuntan a que la vía de formación de acetatos en el soporte (reacción 7.2) y su descomposición sobre la fase activa (reacción 7.6) se convierte en el principal mecanismo de reacción del etanol. La etapa limitante de este mecanismo será el acceso del acetato al metal, en la interfase metal-soporte, y por eso la superficie del catalizador se enriquece en este intermedio.

La presencia de H<sub>2</sub>O permite la gasificación de parte de las especies C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> a través de la reacción 7.7, lo que explica que los cambios asociados a los procesos de desactivación se produzcan a tiempos considerablemente mayores que en los ensayos de descomposición de etanol en estado estacionario (apartado 7.2.2). Para el catalizador NiA, la vía de transformación de etanol a través de la formación y descomposición de acetatos cobra importancia a los 30-35 minutos en reacción, y para el catalizador PtNiA, a los 50 minutos en reacción. Estos resultados, junto con la rápida desactivación para el catalizador PtA, son coherentes con la estabilidad de estos catalizadores (PtNi > Ni > Pt) observada en los ensayos de actividad catalítica realizados a 773 K (apartado 6.3.3).

Una de las causas de la mayor estabilidad de los catalizadores conteniendo Ni frente al catalizador monometálico de Pt puede estar asociada a la mayor tendencia del Ni para desorber como metano el grupo metilo procedente de la descomposición de acetato [12], en lugar de deshidrogenarlo hacia coque como ocurre en el monometálico de Pt. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo 6, hay que señalar que también tendrá influencia en la mayor estabilidad de los catalizadores NiA y PtNiA la conocida capacidad de la fase Ni para disolver C y precipitarlo en la parte posterior de la

partícula, dando lugar al crecimiento del filamentos carbonosos, que, por sí mismos, no producen desactivación [19]. Esto explicaría el oscurecimiento de las muestras NiA y PtNiA detectado por la deriva de la línea base de los espectros DRIFT (Figuras 7.12, 7.14, 7.18 y 7.20), e indica que la velocidad de formación de coque es mayor que la de los procesos de gasificación observados.

La mejora de la actividad y la estabilidad observada en el catalizador bimetalico puede estar relacionada con un efecto cooperativo de las actividades de Pt y Ni. Aunque los intermedios adsorbidos durante los ensayos de desorción térmica de etanol apuntan a que cada una de estas fases metálicas actúa de forma independiente, los productos formados sobre uno de los metales pueden favorecer la actividad del otro. Así, la actividad del Pt en hidrogenación del etileno formado sobre la alúmina, entra en competición con la reacción de polimerización y deshidrogenación de  $C_2H_4$  para dar coque, muy favorecida por la presencia de Ni. La elevada actividad en ruptura C-C del Ni suministra el  $H_2$  necesario para que pueda mantenerse la reacción de hidrogenación de etileno a etano. El reformado de  $C_2H_6$  produce cantidades de coque considerablemente menores que el reformado de  $C_2H_4$ . Asimismo, en la mejora de la actividad y estabilidad alcanzada en el catalizador bimetalico frente a las especies carbonosas, pueden jugar un papel importante la interacción Pt-Ni observada en la caracterización físico-química de estos sistemas en el capítulo 6 y que consiste, principalmente, en un efecto promotor del Pt en la reducibilidad y exposición superficial del Ni.

## **7.4. Conclusiones**

A partir de los resultados obtenidos en el estudio de las vías de reacción para los catalizadores de Pt, Ni y Pt-Ni soportados sobre  $\gamma-Al_2O_3$ , y de la discusión de los mismos se han extraído las siguientes conclusiones:

1. El soporte de alúmina es activo en deshidratación de etanol hacia etileno mientras que las fases metálicas estudiadas presentan actividad para

## 7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3$

---

romper el enlace C-C de la molécula de etanol y de sus derivados C2. La fase activa bimetálica PtNi es capaz de descomponer el etanol dando productos  $\text{H}_2$  y C1 a menor temperatura que los metales Pt y Ni por separado.

2. La producción de compuestos  $\text{H}_2$  y C1 a partir de etanol a 673 K tiene lugar a través de las vías de deshidrogenación + descomposición de acetaldehído y/o deshidratación + reformado de etileno. No obstante, los centros activos en los catalizadores son muy sensibles a los depósitos carbonosos procedentes de deshidrogenación de intermedios  $\text{C}_x\text{H}_y$ .

3. Existe un mecanismo secundario de conversión de etanol a través de la formación de acetatos sobre el soporte y su descomposición en la interfase metal-soporte. Este mecanismo secundario se convierte en principal tras la desactivación parcial del catalizador, a tiempos de reacción inferiores a 60 min.

4. La mayor estabilidad de los catalizadores que contienen Ni frente al catalizador monometálico de Pt está asociada a: i) la mayor capacidad para gasificar el grupo metilo procedente de la descomposición del intermedio acetato y, ii) la facilidad para disolver el C formado dando lugar a filamentos carbonosos que crecen sin producir desactivación de las partículas metálicas.

5. Se ha alcanzado una mejora de la actividad y la estabilidad en el catalizador bimetálico PtNi, que puede estar relacionada con i) un efecto cooperativo de las actividades de Pt y Ni, que, si bien actúan como centros activos independientes, los productos formados sobre uno de los metales pueden favorecer la actividad del otro, y ii) la interacción Pt-Ni observada en la caracterización físico-química de estos sistemas en el Capítulo 6 y que consiste, principalmente, en un efecto promotor del Pt en la reducibilidad y exposición superficial del Ni.

## 7.5. Bibliografía

- [1] A. Yee, S. J. Morrison y H. Idriss, *A study of ethanol reactions over Pt/CeO<sub>2</sub> by temperature-programmed desorption and in situ FT-IR spectroscopy: Evidence of benzene formation*. *Journal of Catalysis* 191, 30-45 (2000).
- [2] J. Rasko, A. Hancz y A. Erdohelyi, *Surface species and gas phase products in steam reforming of ethanol on TiO<sub>2</sub> and Rh/TiO<sub>2</sub>*. *Applied Catalysis A-General* 269, 13-25 (2004).
- [3] P. Y. Sheng, G. A. Bowmaker y H. Idriss, *The reactions of ethanol over Au/CeO<sub>2</sub>*. *Applied Catalysis A-General* 261, 171-181 (2004).
- [4] J. Llorca, N. Homs y P. R. de la Piscina, *In situ DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts*. *Journal of Catalysis* 227, 556-560 (2004).
- [5] A. N. Fatsikostas y X. E. Verykios, *Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts*. *Journal of Catalysis* 225, 439-452 (2004).
- [6] X. E. Verykios, *Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen*. *International Journal of Hydrogen Energy* 28, 1045-1063 (2003).
- [7] S. Golay, R. Doepper y A. Renken, *In-situ characterisation of the surface intermediates for the ethanol dehydration reaction over [gamma]-alumina under dynamic conditions*. *Applied Catalysis A: General* 172, 97-106 (1998).
- [8] A. Domok, M. Toth, J. Rasko y A. Erdohelyi, *Adsorption and reactions of ethanol and ethanol-water mixture on alumina-supported Pt catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental* 69, 262-272 (2007).
- [9] H. Idriss, C. Diagne, J. P. Hindermann, A. Kiennemann y M. A. Barteau, *Reactions of Acetaldehyde on CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-Supported Catalysts*. *Journal of Catalysis* 155, 219-237 (1995).
- [10] W. Hertl y A. M. Cuenca, *Infrared kinetic study of reactions of alcohols on the surface of alumina*. *The Journal of Physical Chemistry* 77, 1120-1126 (1973).
- [11] R. G. Greenler, K. D. Burch, K. Kretschmar, R. Klausner, A. M. Bradshaw y B. E. Hayden, *Stepped single-crystal surfaces as models for small catalyst particles*. *Surface Science* 152-153, 338-345 (1985).
- [12] G. Jacobs, R. A. Keogh y B. H. Davis, *Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen*. *Journal of Catalysis* 245, 326-337 (2007).
- [13] T. Shido y Y. Iwasawa, *Reactant-promoted reaction mechanism for water-gas shift reaction on ZnO, as the genesis of surface catalysis*. *Journal of Catalysis* 129, 343-355 (1991).
- [14] N. V. Parizotto, K. O. Rocha, S. Damyanova, F. B. Passos, D. Zanchet, C. M. P. Marques y J. M. C. Bueno, *Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation*. *Applied Catalysis A: General* 330, 12-22 (2007).

7. Estudio de las vías de reacción del reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni, Pt y Pt-Ni soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

- [15] G. Poncelet, M. A. Centeno y R. Molina, *Characterization of reduced [alpha]-alumina-supported nickel catalysts by spectroscopic and chemisorption measurements*. Applied Catalysis A: General 288, 232-242 (2005).
- [16] B. A. Riguetto, S. Damyanova, G. Gouliev, C. M. P. Marques, L. Petrov y J. M. C. Bueno, *Surface behavior of alumina-supported Pt catalysts modified with cerium as revealed by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy of CO adsorption*. Journal of Physical Chemistry B 108, 5349-5358 (2004).
- [17] J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia y C. R. Apesteguia, *Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides*. Journal of Catalysis 178, 499-510 (1998).
- [18] J. R. Rostrup-Nielsen y I. Alstrup, *Innovation and science in the process industry: Steam reforming and hydrogenolysis*. Catalysis Today 53, 311-316 (1999).
- [19] C. H. Bartholomew, *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A-General 212, 17-60 (2001).







## 8. Conclusions

The Thesis presents an in-deep investigation about the influence of the nature of the active phase (Ni, Pt and Pt+Ni) and the composition of supports ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  modified with Ce, La, Mg or Zr) on the structural characteristics and behaviour of catalysts for the reforming of ethanol. A careful investigation of the connection between catalytic activity and the structure of the catalysts in the calcined, reduced and used state was done in an attempt to understand the key parameters that govern the structure and the surface morphology and their influence on the activity, selectivity and the stability of catalysts. With the help of the mechanistic studies, we have also determined the reactions taking place on the surface of the catalysts that have allowed to understand the main reaction pathways and catalyst deactivation processes operating in the ethanol steam reforming over representative catalysts based on Pt, Ni and Pt+Ni.

The main conclusions obtained from the results of this work are presented below and assembled according to the different chapters of the Thesis:

### **1. Effect of the addition of Ce, Mg, La or Zr to alumina support on Ni catalysts.**

1.1 Textural properties and surface acidity of alumina were not strongly affected by the presence of Ce, La, Mg or Zr, although some changes in the distribution of strong and weak acid sites were detected. The incorporation of Mg, La, Zr or Ce on alumina support creates new sites with activity in ethanol dehydrogenation and in the secondary reactions of acetaldehyde (ketonization and oxidation/decomposition of acetates). However, the modifications in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  caused by the incorporation of Mg, La, Zr or Ce did not significantly decrease the high dehydration activity of bare  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 8. Conclusions

---

1.2 The incorporation of Ni species on the surface of these supports is influenced by the nature of the element added to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The higher dispersion of Ni was achieved on the supports modified with Mg or La. This fact was attributed to the formation of surface  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{LaAlO}_3$  species that hinder the diffusion of  $\text{Ni}^{2+}$  ions into alumina framework.

1.3 Irrespective of the support, all catalysts of this series showed partial deactivation of active phases during the first hours on stream. This deactivation is related to a massive formation of carbon deposits that encapsulates the metal particles. The deactivation causes a loss in the C-C bond rupture capacity of metal particles.

1.4 The addition of La or Ce to alumina support improves the reforming performance of Ni catalysts. The catalyst supported on La-modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$  shows the highest stability as a consequence of the prevention of the carbon filament formation on the small Ni particles obtained in this support and the capacity of the highly dispersed lanthanum species for the gasification of carbon deposits. In the case of the catalyst supported on Ce-modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the improvement in stability is attributed to the capacity of Ce species to activate  $\text{H}_2\text{O}$  that helps in the gasification of carbon precursors.

1.5 The addition of Mg or Zr to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  did not mean any significant improvement in the activity of Ni catalysts. Despite the relatively high Ni dispersion achieved on Mg-modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the poor activity of this catalyst in the gasification of carbon precursors explains its low stability under reaction. The catalyst supported on Zr-modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$  shows the poorest catalytic performance as consequence of its high production of ethylene, its low Ni dispersion and its low activity in the gasification of carbon precursors.

## **2. Effect of lanthanum loading in the alumina support on Ni catalysts.**

2.1. Lanthanum was incorporated on the alumina surface in the form of two-dimensional highly dispersed entities up to lanthanum loadings of 15 wt%. The introduction of La partially blocks the active sites responsible for ethanol dehydration on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

2.2. Modification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with lanthanum loadings up to 15 wt % improves the dispersion and stability of nickel metallic phases. The increase in the amount of La on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  favours the formation of Ni-La surface compounds. The reduction of these Ni-La species produces finely dispersed Ni metal particles which are responsible for the improvement in nickel dispersion detected for these catalysts.

2.3. The catalyst stability in the reforming reaction increases with the increase in the La loading on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . This improvement in stability with lanthanum loading on support is attributed to: i) the higher coverage of alumina with lanthanum species, ii) the higher dispersion of Ni particles and, iii) the higher extension of the partial covering of Ni particles by lanthanum species. These characteristics facilitate the formation of Ni-La interfaces, which improves the Ni-La cooperative effect in the gasification of carbon precursors. Furthermore, the smaller particle size of Ni phases inhibited the formation of carbon filaments.

## **3. Effect of the addition of Pt on Ni catalysts supported on $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ modified with Ce and La.**

3.1 Pt particles in bimetallic Pt-Ni catalysts present lower dispersion than that detected in monometallic Pt samples. This fact is attributed to a decrease in the Pt-Al interactions, responsible for the higher Pt dispersion on bare alumina, as a consequence of the presence of Ni on alumina surface. Pt strongly enhances the Ni reducibility as well as increases the accessibility of

## 8. Conclusions

---

Ni particles. Among bimetallic catalyst, the addition of cerium to alumina improves the Pt dispersion due to strong Pt-Ce interactions that allow the anchoring of highly dispersed Pt species on the surface.

3.2 Bimetallic Pt-Ni catalysts show high activity and stability indicating a cooperative effect between Pt and Ni derived from: i) the high activity of Pt in the ethylene hydrogenation that avoids the ethylene dehydrogenation on Ni producing coke, and ii) the enhanced Ni reducibility by means of Pt particles that increases the amount of Ni active atoms exposed at the surface.

3.3 The amount of coke deposited on used catalysts varies with the nature of the active phase, decreasing according to the sequence: Pt < PtNi < Ni. The type of coke formed plays an important role in the process of catalyst deactivation. Coke formed on Pt catalysts showed tendency to encapsulate metal particles leading to a fast deactivation, while the ability of Ni to form filaments explains the amount of coke formed on the Ni and Pt-Ni catalysts without suffering strong deactivation.

3.4 Among the bimetallic formulations studied in this work, PtNi catalyst supported over CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows the better performance for the ethanol steam reforming reaction. The improved catalytic behavior is associated with the high Pt and Ni metal exposure and with the better inhibition of coke formation on active Ni and Pt phases. These characteristics are attributed to a double effect of Ce: i) the strong interaction Pt-Ce improves the Pt dispersion and, consequently, the reducibility and dispersion of Ni particles and, ii) the partial coverage of metals by Ce species that increases the metal-support interfaces promoting, therefore, the gasification of carbon precursors on active phases.

#### **4. Effect of the nature of active phase (Pt, Ni, PtNi) on the ethanol reforming reaction pathways over alumina based catalysts**

4.1 Active phases in bimetallic systems are able to reform ethanol into hydrogen and C1 products at lower temperature than monometallic Pt and Ni counterparts.

4.2 In the reforming of ethanol at 673 K, hydrogen and C1 compounds were formed initially through the dehydrogenation + acetaldehyde decomposition pathway and/or the dehydration + ethylene reforming pathway. The active sites responsible for these reactions are easily deactivated in the first hours on-stream by carbon deposits formed by dehydrogenation of  $C_xH_y$  intermediates.

4.3 A second reaction pathway, consisting in the acetate formation over the surface of the support and its subsequent decomposition over metal particles, became the main reaction pathway operating in the steam reforming of ethanol after the initial deactivation of the catalysts.

4.4 The higher stability of Ni and Pt-Ni catalysts compared to Pt samples was related to: i) the higher activity of Ni in the gasification of methyl groups formed in the decomposition of acetate species, and ii) the ability of Ni to create carbon filaments which do not cause metal particle deactivation.

4.5 DRIFTS-MS study of ethanol reactions over bimetallic catalysts confirmed the higher activity and stability of these systems in comparison to monometallic counterparts. The improvement in catalytic performance was associated with: i) a cooperative effect between Pt and Ni activities and, ii) the enhancement of Ni reducibility and increase in the amount of Ni exposed at surface caused by the presence of Pt particles.

## 8. Conclusions

---





