

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2010/11

Trabajo de Fin de Carrera

**CATALIZADORES ANÓDICOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE DE
METANOL DIRECTO (Pd/Sm₂O₃-CeO₂): INFLUENCIA DEL MÉTODO DE
PREPARACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

Autor: Rafael Caracuel Carmona

Directores: Alicia Carrero Fernández

Arturo J. Vizcaíno Madridejos

ÍNDICE

1. Resumen.....	2
2. Introducción.....	4
2.1. Interés del Hidrógeno.....	5
2.2. Aplicaciones del Hidrógeno.....	8
2.2.1. Aplicaciones en Procesos Químicos.....	8
2.2.2. Aplicaciones energéticas.....	9
2.2.3. Pilas de Combustible.....	10
2.3. Métodos de producción de hidrógeno.....	13
2.3.1. Hidrógeno a partir del agua.....	13
2.3.2. Hidrógeno a partir de la biomasa.....	15
2.3.2.1. Producción de hidrógeno biológico.....	15
2.3.2.2. Pirólisis de la biomasa.....	16
2.3.2.3. Gasificación de la bioma.....	17
2.3.3. Hidrógeno a partir del agua.....	13
2.3.3.1. Oxidación Parcial (POX)	18
2.3.3.2. Reformado con vapor.....	19
2.4. Reformado con vapor de metanol.....	21
2.4.1. Catalizadores basados en cobre.....	22
2.4.2. Catalizadores del grupo 8-10.....	24
2.5. Pilas de metanol directo (DMFC)	25
2.5.1. Pilas de metanol directo de membrana de intercambio protónico (DM-PEMFC)	26
2.5.2. Pilas de metanol directo de óxidos sólidos (DM-SOFC)	26

2.5.3. Catalizadores anódicos de pilas de óxidos sólidos.....	28
3. Objetivos.....	30
4. Metodología Experimental.....	32
4.1. Síntesis de los soportes.....	33
4.2. Preparación de los catalizadores de paladio.....	34
4.3. Técnicas de caracterización.....	35
4.4. Test catalítico.....	38
5. Resultados y Discusión.....	44
5.1. Espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) y adsorción/desorción de N ₂ a 77K.....	45
5.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	47
5.2.1. Análisis del soporte de ceria dopada en samario.....	47
5.2.2. Análisis del paladio.....	50
5.2.3. Concentración atómica.....	54
5.3. Resultados catalíticos.....	56
6. Conclusiones.....	63
7. Bibliografía.....	66

1. RESUMEN

El presente proyecto forma parte de la línea de investigación desarrollada por el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos sobre producción y almacenamiento de hidrógeno.

La dependencia de la energía y, más aún, de los combustibles fósiles, se hace cada vez más patente en prácticamente todos los ámbitos de la vida. Este tipo de combustibles cuenta con numerosos inconvenientes, en particular, el agotamiento paulatino de las reservas y su impacto ambiental durante la extracción y uso de los recursos. Ello alerta de la necesidad de investigar alternativas energéticas.

Una de las respuestas a la previsible crisis energética que se avecina es el uso de hidrógeno como vector energético. El hidrógeno requiere de una fuente de energía primaria para producirlo y el objetivo es que con el paso del tiempo el principal sistema de producción sean las energías renovables. Ello originaría un desplazamiento de la actual “economía de los combustibles fósiles” por la denominada “economía del hidrógeno”, aunque lógicamente dicho cambio requiere de una transición. No obstante, es necesario que el proceso global sea rentable, es decir, que tanto la producción como el almacenamiento sean eficientes. Además, la transformación del hidrógeno en electricidad a través de las denominadas pilas de combustible, a partir de una reacción que aprovecha la energía química acumulada en el enlace H-H de la molécula H_2 , contribuye a asegurar el suministro necesario de energía.

La producción de hidrógeno a partir de bioalcoholes, en concreto de metanol, se convierte en un método adecuado para la obtención de hidrógeno, pues cuando se parte de la biomasa, se emite el mismo CO_2 que se fija durante su crecimiento, por lo que las emisiones netas son nulas. Por otro lado, las pilas de metanol directo donde se sustituye la carga del hidrógeno por metanol para que la pila lo emplee de forma directa, evita la etapa previa de reformado para producir H_2 . En este sentido, destacan las pilas de combustible de metanol directo de óxidos sólidos (DM-SOFC), debido a la versatilidad en la elección del combustible y el aprovechamiento de calor que desprende la celda, para evaporar el agua. Sin embargo, en estas pilas, el metanol debe ser transformado previamente en H_2 en el ánodo. Entre los materiales empleados como ánodo de estas pilas destaca el óxido de cerio dopado con samario, mientras que entre los catalizadores empleados en la producción de hidrógeno a partir de metanol, destaca el paladio.

Por tanto, en este proyecto se ha realizado el estudio de una serie de catalizadores de paladio soportados sobre ceria dopada con samario (SDC), obtenido como óxido mixto, para la obtención de hidrógeno mediante la reacción de reformado de metanol con vapor de agua. La fase activa (2% Pd) se agregó al soporte mediante diferentes métodos: impregnación a humedad incipiente con una disolución acuosa de H_2PdCl_4 ($\text{pH} < 1$), impregnación a humedad incipiente con una disolución acuosa de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y síntesis directa mediante complejación con citrato. Dentro de cada método, se prepararon catalizadores con diferentes contenidos de samario, entre 10 y 30% en peso.

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante adsorción/desorción de N_2 a 77K, espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). A partir de dichas técnicas, se observó cómo en los catalizadores obtenidos por síntesis directa, como consecuencia de la mezcla de las especies de Pd, Ce y Sm, parte del paladio añadido se encuentra en el interior de las partículas. Por otro lado, los catalizadores impregnados presentan mayor contenido de paladio en la superficie, aunque en los que se prepararon con H_2PdCl_4 , al usar medio ácido, se produce la disolución de parte del Sm^{3+} durante la impregnación y posterior reprecipitación, recubriendo parte de las partículas de paladio. Como consecuencia, los catalizadores preparados por impregnación con $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dan lugar tanto a una mayor conversión de metanol, llegando al 98%mol, como a un mayor rendimiento a hidrógeno, alcanzando 229,9%mol.

En cuanto al contenido en samario, en los catalizadores preparados mediante síntesis directa, a medida que se incrementa el contenido en Sm, aumenta la conversión de metanol, ya que el Sm_2O_3 , provee de centros básicos activos alrededor de las partículas de Pd, lo que promueve la adsorción de los reactivos y favorece la difusión superficial de los intermedios de reacción. En los catalizadores impregnados con mayor contenido en samario, se obtiene que a medida que se incrementa dicho componente, disminuye el área BET y el paladio en superficie, mientras que aumentan los centros básicos activos. Así los mejores resultados catalíticos se obtienen con el catalizador Pd/20 SDC-B.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Interés del Hidrógeno

La Agencia Internacional de la Energía (AIE) incrementó en 260.000 barriles de petróleo sus proyecciones de consumo global de para 2011, pero la corrección no modifica la tendencia a la ralentización del ritmo de subida interanual del 1,5%, con 88,8 millones de barriles diarios. La demanda energética se encuentra abastecida en su mayor parte por combustibles fósiles (en torno al 87%), con el consecuente impacto ambiental que ello supone, emisión de gases de efecto invernadero y otros contaminantes [1].

Del mismo modo, es importante destacar que los combustibles fósiles son recursos finitos y no renovables, es decir, que en un momento u otro llegará el límite de su extracción. En el caso del petróleo, depende del descubrimiento de nuevas reservas, del aumento de eficiencia de los yacimientos actuales o de la explotación de nuevas formas de petróleo no convencionales. A continuación en la figura 1, se puede observar de forma más detallada la evolución estimada:

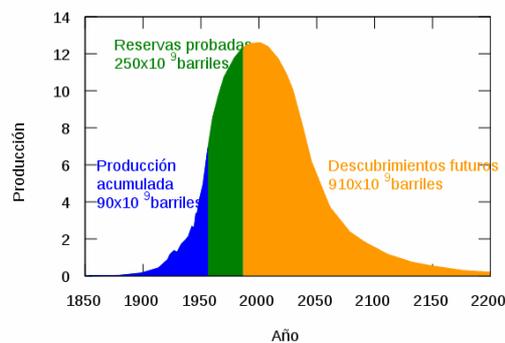


Figura 1. Evolución en la producción del petróleo

En los países desarrollados, el petróleo es crucial en la industria química, materiales industriales, agricultura y calefacción doméstica, por lo que las consecuencias de una carencia de este recurso, serían considerables.

Además, la extracción y producción tiene lugar en zonas muy concretas de la geografía, lo que permite que el control del consumo lo tengan una serie de países, los pertenecientes a la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP). Esto significa que el abastecimiento está gobernado por factores políticos, económicos y ecológicos. Uno de los factores causantes de la crisis financiera iniciada en el año 2008 estaría en los altos precios de las materias primas. En Enero de ese año, el barril de petróleo superó los \$100/barril, por primera vez en su historia, y en Julio del mismo año alcanzó los \$147/barril.

Teniendo en cuenta todo esto, se podría decir que en la situación actual confluyen tres temas importantes:

- El agotamiento de recursos (combustibles fósiles y minerales).
- El impacto ambiental (extracción y uso de recursos).
- Las perturbaciones financieras causadas por la incapacidad de nuestros sistemas monetarios, bancarios y de inversiones, para ajustarse tanto a la escasez de recursos como al aumento de los costos ambientales.

Una de las respuestas a la previsible crisis energética que se avecina es el uso de hidrógeno como vector energético y su transformación en electricidad a través de las denominadas pilas de combustible. El hidrógeno requiere pues de una fuente de energía primaria para producirlo, el objetivo es que con el paso del tiempo el principal sistema de producción sean las energías renovables. Ello conllevaría un desplazamiento de la actual “economía de los combustibles fósiles” por la denominada “economía del hidrógeno”, aunque lógicamente dicho cambio requiere de una transición.

Se puede producir hidrógeno partiendo de combustibles libres de carbono o bien, a partir de combustibles fósiles con un tratamiento de captura y almacenamiento del CO₂. El objetivo es conseguir que el proceso global sea rentable, es decir, que tanto la producción, como el almacenamiento sean eficientes.

La administración de Estados Unidos, en enero de 2003, propuso una inversión de 1.700 millones a lo largo de los siguientes cinco años (2004-2009) para el desarrollo de pilas de combustibles de hidrógeno, infraestructura para el hidrógeno y tecnologías avanzadas del automóvil, como respuesta a un programa decenal abogado por el Gobierno federal [2].

Por otra parte, Japón aborda también agresivamente la investigación y la demostración del hidrógeno y las pilas de combustible; el presupuesto para el año 2005 fue de 260 millones de euros [3]. En Europa, el apoyo público es muy bajo en comparación con el de Estados Unidos; para que se pueda competir en dicho mercado, es necesario coordinar bien la investigación, el desarrollo y el despliegue con el fin de conseguir una masa crítica suficiente y evitar repeticiones innecesarias.

La elevada inversión descrita anteriormente por parte de dichos países se centra en tres puntos clave:

- Elevada eficiencia energética: La energía química del hidrógeno puede ser convertida en electricidad de forma directa, sin emplear un ciclo termodinámico intermedio. La transformación se lleva a cabo en las pilas de combustible.
- Reducción de la dependencia energética: El hidrógeno puede ser producido a partir de una elevada variedad de fuentes de energía primaria y distintas tecnologías de producción.
- Ausencia de emisiones de CO₂: La producción de hidrógeno a partir de energías renovables o nuclear y su posterior uso en pilas de combustible no producen emisiones de CO₂, aunque depende de la materia prima que se utilice.

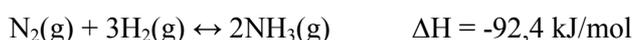
2.2. Aplicaciones del Hidrógeno

El consumo anual de hidrógeno está en torno a las 450Nm³, del que sólo una fracción se emplea para fines energéticos. Del total del hidrógeno producido, el 72% se destina a la industria química, el 9% a la electrónica, el 8% a la aeroespacial, el 3% a la metalúrgica y el resto a otras. La utilización actual del hidrógeno es equivalente al 3% del consumo de energía, aunque se estima que haya un incremento del 5-10% por año. Es importante tener en cuenta que el hidrógeno está presente en numerosos componentes, tanto líquidos, como sólidos, algunos ejemplos son el metanol, hidruros metálicos, metano e hidrocarburos ligeros. El mercado anual del hidrógeno supera los 40 billones de dólares; dónde la producción de amoníaco representa el 49%, de refinado de petróleo el 37%, de metanol el 8% y el 6% restante para otros usos [4].

2.2.1. Aplicaciones en Procesos Químicos

La principal aplicación del hidrógeno es para los procesos de refinería y en la síntesis de amoníaco.

- Síntesis de amoníaco (Proceso de Haber)



- Procesos de refinería: obtención de fracciones más ligeras de crudo a partir de fracciones pesadas. Del mismo modo, se pueden eliminar elementos indeseados, tales como azufre, nitrógeno y metales.
- Tratamiento de carbón: obtención de productos líquidos y/o gaseosos mediante diferentes procesos (hidrogenación, hidropirólisis, etc)
- Aprovechamiento del gas de síntesis (H₂ + CO), para uso como producto intermedio en la creación de hidrocarburos (gas natural sintético, metanol, amoníaco, etc)
- Síntesis orgánica e inorgánica, industria metalúrgica, llamas de alta temperatura, plasma de hidrógeno, producción de semiconductores, tratamiento de agua, etc.

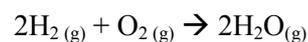
2.2.2. Aplicaciones energéticas

El hidrógeno, como se ha comentado anteriormente, presenta una serie de ventajas con respecto a la emisión de contaminantes al utilizarlo con fines energéticos. Por una parte, se tiene la ausencia de gases de efecto invernadero, como el CO₂, y por otra parte, la ausencia de NO_x, siempre y cuando se controle la temperatura para inhibir la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno atmosféricos [5].

A continuación se describen las principales aplicaciones energéticas de dicho compuesto.

- Combustión directa

El H₂ gaseoso es muy inflamable y arde en concentraciones muy bajas. La reacción que tiene lugar es:



Si el comburente es oxígeno puro, tal y como aparece en la reacción anterior, el producto es vapor de agua. Sin embargo, si el comburente empleado es aire atmosférico, la presencia de nitrógeno crearía problemas, pues a elevadas temperaturas, se podrían formar NO_x. Este riesgo existe, pues las temperaturas alcanzadas en la reacción son muy elevadas, en torno a 3.000°C [5].

La combustión directa del hidrógeno se puede emplear para la generación de electricidad y como combustible aeroespacial.

- i) El calor generado mediante la combustión puede ser aprovechado por un ciclo termodinámico para producir energía mecánica y, posteriormente, electricidad mediante un alternador.
- ii) Como combustible aeroespacial, el hidrógeno licuado (LH₂, a temperaturas próximas a -253,15°C) no presenta problemas de almacenamiento, ya que ocupa menor espacio que el hidrógeno en estado gaseoso a una temperatura normal.

2.2.3. Pilas de Combustible

Las pilas de combustible son dispositivos que generan electricidad y calor a partir de una reacción que aprovecha la energía química acumulada en el enlace H-H de la molécula H_2 . Se trata de un sistema abierto, donde el combustible y el oxidante se consumen de forma continua, dando lugar a un trabajo eléctrico. A diferencia de los motores convencionales, no se quema combustible para mover pistones o ejes, por lo que hay menos pérdidas de eficiencia, menos emisiones y ninguna pieza móvil.

Constan de cuatro componentes básicos, independientemente del tipo de pila: electrodos, electrolito, placas bipolares y celda.

En concreto, por cada celda hay dos electrodos, uno negativo (ánodo) y otro positivo (cátodo), donde tiene lugar la reacción por etapas. El electrolito se encarga del transporte de las partículas cargadas (OH^-), generadas en la reacción Red-Ox, de un electrodo a otro. Si electrones u otras sustancias fueran transportados por el electrolito, la reacción química se vería perturbada. Es decir, los electrones circulan por un circuito exterior creando un flujo de electricidad. Generalmente el combustible es el hidrógeno, que es alimentado al ánodo, siendo también necesaria la presencia de oxígeno (oxidante), que se alimenta al cátodo. El hidrógeno, activado por un catalizador, reacciona con los iones OH^- formando agua y liberando electrones libres [5,6].

Uno de los procedimientos que se sigue para la obtención de voltajes considerables es unir varias celdas en serie (placas bipolares) que permiten la unión de electrodos de signos opuestos y conducen el hidrógeno y oxígeno a los respectivos electrodos. Algunos de los requisitos son tener una elevada conductividad térmica y eléctrica, y alta resistencia a la corrosión. Es importante tener en cuenta que, cuando a través de una carga se permite el paso de corriente, de un electrodo a otro, el potencial se modifica debido a pequeñas irreversibilidades, como polarizaciones de activación y concentración [7].

A continuación, en la figura 2, se puede observar con detalle el proceso de funcionamiento de la pila de combustible:

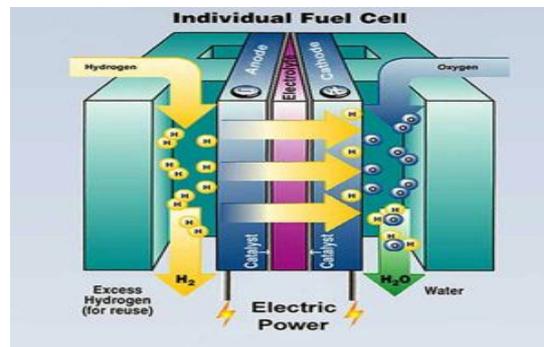
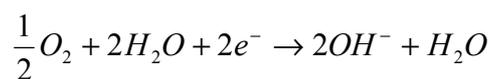


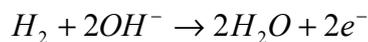
Figura 2. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible

Las reacciones que tienen lugar son:

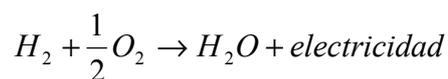
- Cátodo:



- Ánodo:



- Reacción Global:



La velocidad de reacción queda limitada por el tiempo que tardan las especies en difundirse entre los electrodos a través del electrolito y por la cinética de la reacción.

Para clasificar los diferentes tipos de pilas, se pueden seguir diferentes criterios, como son el rango de temperatura de trabajo, el tipo de electrolito, el tipo de combustible y oxidante, etc. El más empleado de ellos es el que tiene en cuenta el tipo de electrolito:

- Pilas de membrana de intercambio protónico (PEMFC): tienen como electrolito una matriz polimérica conductora de protones. Operan a temperaturas bajas.

- Pilas alcalinas (AFC): en este caso, la reacción viene dada por el transporte de los iones hidroxilo a través del electrolito, que es del tipo alcalino. Del mismo modo, el rango de temperatura de trabajo es bajo.
- Pilas de ácido fosfórico (PAFC): el electrolito es ácido fosfórico concentrado impregnado en una matriz (generalmente de carburo de silicio). En este caso, el rango de temperatura de trabajo sería medio, en torno a 200°C.
- Pilas de carbonatos fundidos (MCFC): el electrolito es una mezcla bifásica de carbonatos metálicos contenido en una matriz cerámica porosa de LiAlO_2 . El rango de temperatura de trabajo es alto, alrededor de los 650°C.
- Pilas de óxidos sólidos (SOFC): este tipo de pilas emplea un material cerámico como electrolito, debido a las elevadas temperaturas de trabajo. Suele ser un óxido metálico no poroso. El hidrógeno es el combustible más apropiado para su uso directo en este tipo de pilas, sin embargo, los problemas en el almacenamiento y transporte hacen que el empleo de otros combustibles, como metanol, sea una alternativa a tener en cuenta [8].

La elevada temperatura de operación de este tipo de pilas, en torno a los 900-1.000°C, es un factor limitante a la hora de seleccionar los componentes. Reduciendo la temperatura se reducirían costes, pero habría una disminución en la conductividad iónica. Aún así las pilas SOFC son una vía muy interesante para la generación de energía.

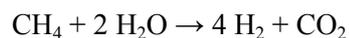
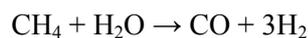
A continuación se resumen algunos de los requisitos que deben cumplir los componentes de este tipo de pilas [9]:

- Con el fin de evitar fases secundarias en las interfases, es necesario que no exista reacción alguna entre los componentes, en las condiciones de fabricación y operación.
- No debe haber modificaciones en la microestructura de la pila, mientras la temperatura sea la de operación.
- Es necesario que no se generen roturas, por lo que los componentes deben poseer un coeficiente de expansión mínimo.
- Para minimizar el coste, los componentes deben ser relativamente baratos.

2.3. Métodos de producción de hidrógeno

Es importante destacar que aproximadamente el 96% del hidrógeno producido en la actualidad, se obtiene de combustibles fósiles, principalmente a partir del reformado por vapor del gas natural, y el 95% de la producción de hidrógeno es cautiva, es decir, lo produce la misma instalación que lo va a consumir, sin necesidad de red de distribución a usuarios finales [4].

El reformado con vapor de gas natural (metano) requiere de una gran cantidad de energía. La reacción química que tiene lugar genera hidrógeno y dióxido de carbono, a altas temperaturas y presiones moderadas. En caso de que el gas natural contenga azufre, es necesario un pretratamiento para desulfurarlo.



Por otro lado, la producción de hidrógeno se puede llevar a cabo partiendo de otras materias primas, como la biomasa o el agua. En este caso son fuentes de energía renovables. Lógicamente el uso de estas fuentes para la producción de hidrógeno, supone el inicio de la sustitución de los combustibles fósiles.

2.3.1. Hidrógeno a partir del agua

Los primeros estudios acerca de la obtención de hidrógeno y oxígeno a partir del agua, datan de de 1890 [10]. Se pueden diferenciar claramente tres categorías, electrolisis, termolisis y fotolisis.

- Electrolisis

El modo más sencillo de romper la molécula del agua es haciendo pasar una corriente eléctrica a través de dos electrodos para obtener hidrógeno y oxígeno.

Los parques eólicos pueden destinar parte de su producción de energía, en la separación del agua en H_2 y O_2 . El H_2 así generado se puede emplear en la producción de energía eléctrica o para la creación de pilas de combustible para su uso en el transporte. La producción a partir de la electrólisis de baja temperatura conlleva una disminución en el rendimiento. Teniendo en cuenta el rendimiento del electrocatalizador y el de la pila de combustible, apenas se logra recuperar un 45% de la energía eléctrica producida por el generador eólico [11].

- Termolisis

La descomposición de la molécula del agua por calor sucede cuando se alcanzan los $2500^\circ C$ aproximadamente. Sin embargo, a estas temperaturas, hay pocos materiales que sean estables, por lo que se han llevado a cabo numerosos estudios, que han dado lugar a diferentes métodos de producción a temperaturas menores, pero con un incremento en la presión [12].

- Fotolisis

El empleo de microalgas y/o cianobacterias, para la conversión de agua y energía solar a hidrógeno y oxígeno, es un método fotobiológico sin emisiones de gases con efecto invernadero (aunque el vapor de agua lo sea), ni contaminación medioambiental. Por otro lado, es importante tener en cuenta que en algunos microorganismos los rendimientos de producción de H_2 se ven reducidos por la presencia de enzimas utilizadoras de H_2 [13].

Los materiales semiconductores empleados son similares a aquellos que se usan en la tecnología fotovoltaica, es decir, dos materiales semiconductores, tipo p y tipo n, que forman un empalme denominado p-n. A diferencia de la tecnología fotovoltaica, en este caso, el cátodo y ánodo están inmersos en un electrolito acuoso. Las ventajas de estos sistemas son que usan materiales de bajo coste, aunque la producción de hidrógeno está limitada debido a imperfecciones en la estructura cristalina, capacidad para que se lleven a cabo reacciones de descomposición del agua y resistencia de los materiales a la corrosión por electrolitos acuosos [12].

2.3.2. Hidrógeno a partir de biomasa

La biomasa es considerada como una de las formas de obtención de energía más sostenible. Las fuentes de energía más importantes de la biomasa son la madera, desechos de madera, cultivos de agricultura y sus desechos, residuos sólidos urbanos y residuos animales, plantas acuáticas y algas, y madera procedente del procesado de comida [4].

En base a la producción de hidrógeno a partir de la biomasa, se pueden considerar los métodos termoquímicos y biológicos.

2.3.2.1. Producción de hidrógeno biológico

La producción biológica de hidrógeno se lleva a cabo en un biorreactor basado en la producción de algas. Éstas producen hidrógeno bajo ciertas condiciones. Las tecnologías empleadas para la producción de hidrógeno son la producción fermentativa (mediante procesos anaeróbicos y fotoheterotróficos de materia orgánica), procesos foto-fermentativos y reacción de BWGS (Biological Water Gas Shift) [14].

A continuación, en la tabla 1, se muestra un resumen de las diferentes velocidades de producción de hidrógeno a partir de los distintos tipos de procesos, donde el volumen de biorreactor se tiene en cuenta para una potencia de 5kW en las PEMFC [12]:

Tabla 1. Datos estimados de los tamaños del reactor considerados en la producción de H₂.

Sistema Bio-H ₂	V.Síntesis H ₂ [mmolH ₂ /(1h)]	Vol.Biorreactor[m ³]
Fotólisis directa	0,07	1707
Fotólisis indirecta	0,355	337
Foto-fermentación	0,16	747
WGS	96	1,24
MEC	5,8	21

En la tabla 1, se compara la síntesis del hidrógeno a partir de diferentes tecnologías. En ella se recogen los datos estimados para los tamaños de reactor que se han considerado en la

producción de H₂. Uno de los retos más importantes para esta tecnología es la lenta producción de H₂.

2.3.2.2. Pirólisis de la biomasa

Se trata de la descomposición físico-química de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. Se obtienen fracciones de líquido, gas y residuos carbonosos, a una temperatura aproximada de 500°C. La reacción de pirólisis es endotérmica [14]:



Partiendo del reformado con vapor de la fracción de líquido, se obtiene hidrógeno. Del mismo modo, si se parte de la fracción de gases, eliminando el alquitrán presente para mejorar la calidad del producto, posteriormente puede ser empleado en la producción de H₂, con el uso de catalizadores y altas temperaturas [15].

Los principales productos de la pirólisis, y su utilización se pueden resumir en la figura 3:

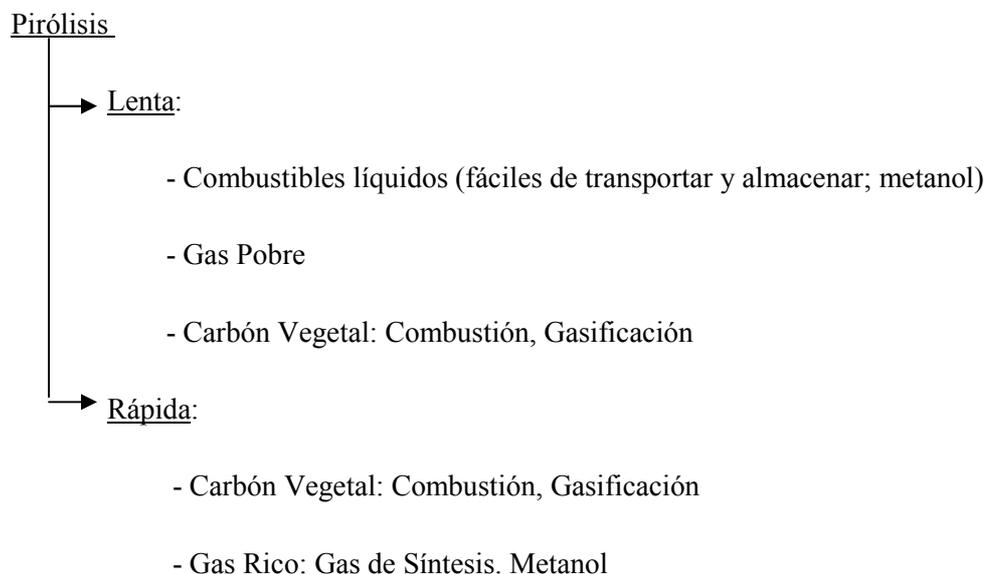
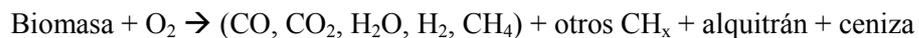


Figura 3. Principales productos de la pirólisis y su utilización [16]

2.3.2.3. Gasificación de la biomasa

Esta tecnología está ampliamente extendida en muchos procesos. Es una variación de la pirólisis, donde como resultado de una oxidación parcial, se obtiene un gas combustible formado por una mezcla de H₂, CH₄, CO, CO₂ y N₂. Tiene lugar a temperaturas elevadas, en torno a los 900-1.000°C y la reacción que tiene lugar es [4]:



Cuando la gasificación tiene lugar a elevadas temperaturas (800-1.000°C), en lo que se denomina como descomposición térmica, el incremento en el residuo y alquitrán es considerable [12]. En cambio, cuando se lleva a cabo el reformado con vapor, el contenido de gas obtenido se incrementa, y la cantidad de residuos disminuye. El efecto que causan los catalizadores en los productos obtenidos en la gasificación es muy importante. El rendimiento del gas no se modifica, sin embargo, la composición se ve claramente influenciada.

Se prevé que la gasificación sea la tecnología de producción de hidrógeno a partir de la biomasa más empleada. Ello es debido a que representa la vía más económica y rápida para la producción de hidrógeno renovable [17].

2.3.3. Obtención de hidrógeno a partir de bioalcoholes

Los alcoholes orgánicos están integrados por dos tipos fundamentales, el metanol y etanol.

La producción de metanol se puede llevar a cabo partiendo de fracciones orgánicas de RSU y RI, de los que a partir de un proceso de digestión, se obtiene un biogas (CH₄, CO₂, etc). Dicho biogas se somete a un reformado con agua, seguido de una reacción de WGS, para obtener un gas de síntesis. Dicho gas de síntesis sometido a un proceso de baja presión (50atm) y temperaturas de 250°C, con catalizadores de cobre, da lugar a metanol. Del mismo modo, partiendo de la pirólisis de la biomasa, a temperaturas superiores a 400°C, se pueden seguir dos caminos, reformado con agua o gasificación con O₂. Independientemente del camino, tras una reacción de WGS se obtiene un gas de síntesis, que tal y como se ha comentado anteriormente, tras ser sometido a un proceso de baja presión (50atm y T=250°C), se obtiene el metanol [18].

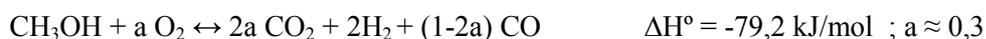
La fermentación alcohólica es un proceso biológico que se desarrolla en ausencia de oxígeno. Los productos finales son etanol, CO₂ y una molécula de ATP (adenosina trifosfato), obtenidos mediante la actividad de los microorganismos que procesan los hidratos de carbono. La materia prima del etanol son los cultivos vegetales ricos en almidón, celulosa o sacarosa. Se han llevado a cabo algunas modificaciones del proceso con el fin de aumentar la eficiencia química; mediante la fermentación alcohólica continua, se obtienen mayores cantidades de etanol [19].

El empleo de bioalcoholes para la producción de hidrógeno (en pilas de combustible) es más eficiente que su utilización directa como biocombustibles [20]

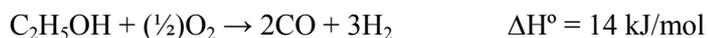
2.3.3.1. Oxidación Parcial (POX)

En este caso, el combustible reacciona con una cantidad de oxígeno suficiente para originar una combustión incompleta y de ahí obtener hidrógeno. La reacción es exotérmica y se desarrolla en una cámara de combustión con temperaturas de llama en torno a 1.300-1.500°C, para asegurar la conversión completa y para reducir la formación de carbón [21]. Los productos principales son el monóxido de carbono y el hidrógeno, lo que se denomina como gas de síntesis. A continuación se describen las reacciones, partiendo de metanol y etanol, respectivamente:

- Metanol:



- Etanol:



A diferencia del metanol, la oxidación parcial del etanol es ligeramente endotérmica, por lo que por sí misma, no produce el calor necesario para una operación autotérmica. De este modo, se requiere que parte del etanol se oxide totalmente, para generar el calor necesario en operaciones a 700-1.200°C, para una reacción rápida prolongada.

La temperatura de operación se puede reducir con la adición de catalizadores, sin embargo, resulta complejo regular la temperatura, debido a la formación de coque, como consecuencia de la naturaleza exotérmica de las reacciones [12]. Además esta reacción tiene una respuesta a la demanda rápida, lo que es muy importante en producción de H₂ integrada en el automóvil. Los catalizadores más activos son los que están basados en cobre. En cambio, los catalizadores más comúnmente empleados en el reformado oxidativo del etanol son el Ni, Co, Rh, Pt/Al₂O₃, ZnO.

Este proceso presenta una serie de ventajas como que emplea aire en lugar de vapor, y se trata de una reacción, como se ha dicho anteriormente, exotérmica, con lo que no se requiere de un aporte externo de energía.

2.3.3.2. Reformado con vapor

El reformado de alcoholes permite una producción de hidrógeno in situ, lo que resolvería el problema del transporte. Cuando se emplea esta técnica, se pueden utilizar disoluciones acuosas de alcoholes como precursores de hidrógeno. En comparación con el proceso anterior, en este caso, la reacción química es endotérmica, por lo que requiere de un aporte externo de energía. Por otro lado, se tiene una mayor producción de H₂.

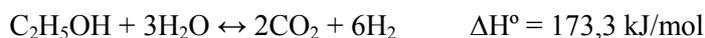
De los procesos descritos empleados para la producción de hidrógeno a partir de bioalcoholes, el reformado con vapor es el que mayor conversión presenta [20].

A continuación se describen las reacciones que tienen lugar, partiendo de metanol y etanol, respectivamente:

- Metanol:



- Etanol:



En ambos casos, el objetivo es reducir todas las reacciones que puedan dar lugar a productos secundarios, como dimetileter en el caso del reformado de metanol y etileno en el caso de etanol. A elevadas temperaturas y alta relación agua/alcohol, se reduce la formación de estos compuestos, así como de coque. Los catalizadores más activos en el reformado con vapor de metanol están basados en cobre dopados a ZnO, CeO₂, etc. El método de preparación afecta a la conversión y a la selectividad. Del mismo modo, a temperaturas superiores a 300°C, el catalizador PdZnO presenta buenas propiedades. En el reformado con vapor de etanol son los basados en níquel y cobalto. Aquellos que se basan en metales nobles (como es el caso de Rh) suelen requerir temperaturas más elevadas [20].

A continuación se describen algunas de las ventajas para la producción de H₂ a partir de metanol:

- La ausencia del enlace C-C permite operar a bajas temperaturas (200-300°C), en comparación con otros combustibles como el Metano, que es reformado a una temperatura de 500°C y el Etanol que tiene una temperatura de reformado de 400°C, aproximadamente [22].
- Tiene una relación H/C de 4:1, igual que el caso de metano. Es líquido a temperatura ambiente y presión atmosférica. El bajo punto de ebullición (65°C) le permite tener una vaporización semejante a la del agua [23].
- En cuestiones de impacto ambiental, el metanol es metabolizado por organismos en el ambiente, y como consecuencia de su miscibilidad con el agua, los derrames no se extienden por toda la zona, como ocurre con la gasolina, por ejemplo [23].

Además el etanol presenta una serie de desventajas en comparación con el metanol, y es que a bajas temperaturas se genera CO, y se producen múltiples mecanismos y subproductos. A continuación, en la tabla 2, se describe la comparación de los procesos catalíticos de metanol:

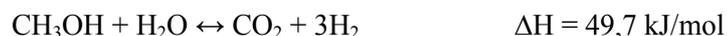
Tabla 2. Comparación de procesos catalíticos de metanol [20]

	Rendimiento H ₂	V.Espacial[m ³ H ₂ /h·L _{react}]	Resp.demanda	Condiciones
Reformado de metanol con vapor	Alto (75%)	8-12	Lenta	250-280°C
Oxidación parcial de metanol	Bajo (29,3%)	12-14	Rápida	250-300°C

Como se puede observar en la tabla 2, el rendimiento del hidrógeno para el reformado con vapor es considerablemente mayor que el correspondiente a la oxidación parcial, de ahí que el proceso más adecuado para la conversión de alcoholes sea el reformado. Es importante destacar que en el caso de la POM, el hecho de que la respuesta a la demanda sea rápida, permite que la producción de H₂ esté integrada en el automóvil, aunque no es necesario para las aplicaciones estacionarias.

2.4. Reformado con vapor de Metanol

A continuación se describe la reacción de reformado con vapor de metanol:



En el reformado de metanol con vapor el principal objetivo es la producción de hidrógeno, sin embargo es necesario considerar los componentes que en la reacción intervienen. Además del agua y metanol, la reacción está compuesta por hidrógeno, dióxido de carbono y cantidades de CO. Dicha cantidad deberá controlarse en función del tipo de pila, es decir, en la pilas PEM, la formación de CO debe minimizarse, incluso a valores por debajo de 10ppm (sino contaminaría el catalizador en el ánodo de las pilas de combustible de baja temperatura) sin embargo, en las pilas SOFC, no hace falta. Lo ideal sería que el catalizador presentara una alta selectividad, alta actividad y estabilidad térmica, con el objetivo de obtener a una mayor producción de H₂ y menor cantidad de CO. Los catalizadores más empleados en el reformado de metanol con vapor son los de cobre, debido a su elevada actividad y selectividad. Los catalizadores del grupo 8-10 presentan una estabilidad elevada y una selectividad similar a la de los anteriores catalizadores, sin embargo, producen menor cantidad de hidrógeno [22].

A continuación se describen con más detalle los dos grandes grupos de catalizadores, tanto los basados en cobre, como los pertenecientes al grupo 8-10.

2.4.1. Catalizadores basados en cobre

Se trata de los catalizadores más empleados en el reformado de metanol con vapor. Una de las vías para alcanzar una actividad alta de catalizadores es tener valores altos de dispersión y superficie del metal, unido al tamaño pequeño de las partículas.

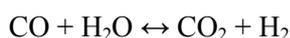
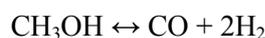
Los efectos del método de preparación en la superficie del catalizador han sido estudiados por Shen y Song [24]. Fue un estudio centrado en las técnicas de preparación de los precursores para los catalizadores de Cu/Zn/Al: impregnación, coprecipitación y síntesis hidrotérmica. Los resultados indicaron que la mayor conversión de metanol y la mayor superficie de catalizador, correspondía a la técnica de coprecipitación (en torno a un 46% mayor que para el caso de la impregnación húmeda). El objetivo de los promotores es mejorar el rendimiento de los catalizadores, tal y como se resume en la tabla 3, el efecto causado por la circonia reduce la selectividad de CO.

Tabla 3. Influencia del tipo de precursor para los diferentes catalizadores del Reformado con vapor de Metanol [22]

Catalizador	T [°C]	X _{MeOH} [%]	Actividad [$\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	y _{CO}	S _{CO} [%]
Cu/ZnO	260	75	-	0,0073	-
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	260	79	-	0,0073	-
Cu/Zn/Al	250	39	-	-	0,6
Cu/Zn/Zr/Al	250	61	-	-	0,4
Cu/SiO ₂	300	50	-	-	0,15
Cu/Zn/Al ₂ O ₃ (comercial)	300	57	-	-	1,1
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (comerc.)	270	59	-	-	-
Cu/Zn/Ce/Al	260	90	244	0,0006	-
Cu/Cr/Al ₂ O ₃	300	63	117	0,011	-
Cu-Cr ₂ O ₃	240	-	28	-	5
Cu-CoO	240	-	17	-	14
CuO/CeO ₂	250	80	75	-	-
CuO/CeO ₂ /ZrO ₂	250	-	97	-	-
Cu/CeO ₂	260	91	135	-	2,3
Cu/Al ₂ O ₃	260	22	32	-	0,4
Pd/CuZn	250	47	-	0,003	-

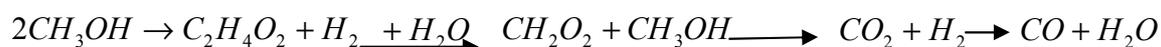
Por otra parte, la actividad de Cu/CeO₂ es mayor que en el caso de Cu/ZnO, Cu/Zn(Al)O y Cu/Al₂O₃, bajo las mismas condiciones. Se piensa que esta elevada actividad se debe a la alta dispersión de las partículas metálicas del cobre y la fuerte interacción entre el metal (Cu) y el soporte (CeO₂). La desactivación de los catalizadores generalmente está asociada a un cambio en el estado de oxidación, a la sinterización del catalizador o a la deposición de coque. La adición de oxígeno a la mezcla de alimentación ayuda a reducir la desactivación del catalizador porque el oxígeno reduce o incluso elimina la deposición de coque [22].

En un primer momento, se pensó que la producción de hidrógeno debía de generarse a partir de la descomposición de metanol, seguido de la reacción de WGS (water-gas-shift) [22]:



De acuerdo con las reacciones anteriores, la concentración de CO en los productos debería ser mayor que la correspondiente al equilibrio. Sin embargo, como resultado de estudios experimentales [22], se ha comprobado que los catalizadores basados en cobre generan concentraciones de CO menores que las de desequilibrio.

El camino de reacción que implica la formación de C₂H₄O₂ (formato de metilo) como intermedio, parece ser el más creíble, en cuanto a las cinéticas de la reacción de reformado de metanol con vapor. Están presentes dos centros definidos, uno para la adsorción del hidrógeno y otro para la adsorción del resto de intermedios. Es decir, el metanol se deshidrogena para genera formato de metilo e hidrógeno. Posteriormente, el formato de metilo se hidroliza para dar lugar a ácido fórmico y metanol, seguido de la descomposición del ácido fórmico para obtener CO₂. El CO no se forma a partir de la descomposición del metanol, por lo que se piensa que dicha formación se produce a partir de la reacción inversa de WGS [22]. A continuación se detalla el proceso que sigue:



2.4.2. Catalizadores del grupo 8-10

El catalizador más empleado dentro de este grupo es el Paladio soportado en óxido de cinc (Pd/ZnO).

Combinando los resultados de la difracción de rayos X y XPS, se ha comprobado que la función catalítica del paladio se veía modificada por la formación de la aleación de PdZn. A medida que la temperatura se incrementa, las partículas de Pd forman progresivamente la aleación con el Zn. Sin embargo, no se forma aleación en el caso de los catalizadores de Pd/ZrO₂ y Pd/SiO₂ [22].

Como puede observarse en la tabla 4, el catalizador Pd/ZnO presenta la menor selectividad y la mayor conversión. En el caso del catalizador Pt/ZnO presenta el valor más alto de rendimiento, pero la conversión es del orden del 28% inferior al caso del Paladio e incrementa la formación de CO.

Tabla 4. Resumen de catalizadores del grupo 8-10 para el Reformado con vapor de Metanol [22]

Catalizador	T [°C]	P.T. [°C]	Actividad [$\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	S _{CO} [%]	X _{MeOH} [%]	S _{metal} [m ² ·g ⁻¹]	Dispersión [%]
Pd	220	500	-	100	10,9	9,9	2,1
Pd/ZrO ₂	200	-	4	80	-	-	28,9
Pd/SiO ₂	200	-	0,13	100	-	-	7,2
Pd/Al ₂ O ₃	200	-	1,9	98,6	-	-	13,1
Pd/La ₂ O ₃	200	-	3,1	92	-	-	5
Pd/In ₂ O ₃	200	250	-	4,5	28,3	9,9	2,1
Pd/Ga ₂ O ₃	220	500	-	5,4	21,2	12,3	2,6
Pd/CeO ₂	220	500	-	77,3	62,4	170,6	36,2
Pd/ZnO	200	-	8,3	3	-	-	10,7
Pt	220	500	-	43,3	3	1,65	0,6
Pt/Ga ₂ O ₃	220	500	-	24,5	5,4	7,2	2,63
Pt/ZnO	220	500	-	4,6	27,6	7,1	2,58
Pt/SiO ₂	220	500	-	74,4	0,3	-	-
Ni/ZnO	220	500	-	95,3	15,7	-	-
Ni/SiO ₂	220	500	-	98,9	7,3	-	-
Ru//ZnO	220	500	-	96,2	9,5	-	-

En la reacción de reformado con vapor de metanol, el catalizador de paladio presenta una serie de ventajas a considerar. En la tabla 4, se puede observar como el porcentaje de conversión de metanol es bastante mayor que el que corresponde al platino. Además el precio del paladio es inferior a la mitad del coste en mercado de dicho metal.

2.5. Pilas de metanol directo (DMFC)

Como se ha comentado anteriormente, la producción de electricidad con pilas de combustible es una buena alternativa desde el punto de vista medioambiental, ya que las emisiones de gases son prácticamente nulas. Los hidruros metálicos pueden emplearse para el transporte de hidrógeno, combustible de las pilas. Son compuestos químicos que funcionan según el proceso de adsorción/desorción; en primer lugar el compuesto se carga de H_2 , para lo que disipa calor y reduce su temperatura, mientras que en la desorción se suministra calor al compuesto y se produce la liberación del H_2 , aumentando la temperatura [25].

Las pilas de metanol directo emplean una alimentación directa de metanol, lo que evita la etapa previa de reformado para producir H_2 . El rango de temperaturas de operación es muy amplio y depende del tipo de pila. El H_2 tiene buena densidad energética por volumen, pero mala comparada con la de los hidrocarburos, por lo tanto requiere de mayores espacios para ser almacenado. Por otro lado, el hidrógeno líquido requiere de almacenamiento criogénico. Es decir, almacenar hidrógeno es uno de los factores limitantes para su aplicación en el campo energético, especialmente en lo que se refiere al transporte y usos de tipo portátil. En este punto adquieren especial relevancia las pilas de combustible de metanol directo, donde en lugar de suministrar hidrógeno, se carga metanol, para que la pila lo emplee de forma directa. Del mismo modo, este tipo de pilas tiene su aplicación en el transporte. En este caso, en las estaciones de servicio habría puestos de reportaje de metanol en estado líquido y condiciones ambiente.

Las ventajas a destacar en las pilas DMFC son la facilidad en el transporte del metanol, la densidad energética es considerablemente estable en todos los ambientes y la ausencia de un complejo de operaciones de reformado con vapor, tal y como se ha comentado más arriba.

2.5.1. Pilas de metanol directo de membrana de intercambio protónico (DM-PEMFC)

Como se ha comentado anteriormente, este tipo de pilas emplea una matriz polimérica conductora de protones, como electrolito. El rango de temperatura de trabajo es bajo, entre 40-80°C, suficiente para mantener la humedad del electrolito. Una de las ventajas de este tipo de pila es que gracias a la temperatura de operación, el número de aplicaciones es elevado, ya sean estacionarias o portátiles. Como consecuencia de las temperaturas antes mencionadas, es necesario el empleo de metales preciosos como catalizadores, como son los casos de rutenio o platino [7]. El elevado precio del platino es una clara desventaja, ya que su precio en el mercado es aproximadamente el doble que el del paladio.

2.5.2. Pilas de metanol directo de óxidos sólidos (DM-SOFC)

Se ha comprobado que este tipo de pilas supone una alternativa limpia a la producción de energía. Su uso comercial se ha implantado en los países desarrollados [8].

Las pilas SOFC presentan una serie de ventajas como son la versatilidad en la elección del combustible y el aprovechamiento del calor que desprende la celda, para evaporar el agua, que a su vez podría transformarse en electricidad (sistemas de co-generación). La ventaja del metanol como combustible en este tipo de pila está, como se ha dicho anteriormente, en la ausencia de la etapa previa de reformado del combustible.

En función del rango de temperatura de trabajo, se pueden diferenciar entre pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC), cuando está por debajo de los 800°C, y pilas de combustible de alta temperatura (HT-SOFC), en caso contrario [7].

El níquel favorece la formación de carbón, por lo que la adición de paladio conllevaría una mejora en el reformado de metanol a hidrógeno [8].

En la figura 4, se puede observar un esquema del modo de operación de una pila SOFC, que emplea H₂ como combustible:

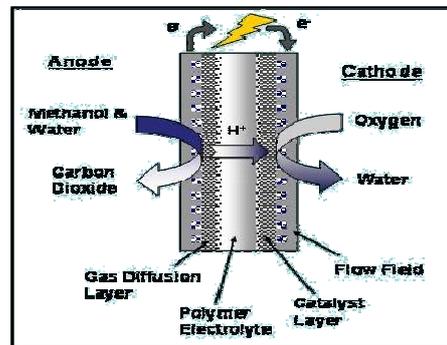


Figura 4. Esquema del modo de operación de una pila SOFC con H₂ como combustible [26]

Los diferentes componentes de la pila SOFC:

- Electrodos: los electrodos son porosos para permitir el transporte gaseoso a los centros de reacción. En el cátodo, los iones O²⁻ se forman como consecuencia de la reducción del oxígeno. Posteriormente, migran a través del electrolito al ánodo. Los metales nobles son los materiales empleados como cátodo.

En el ánodo, los iones O²⁻ generados en el cátodo oxidan las moléculas del combustible dando lugar a electrones, que regresan al cátodo a través de un circuito externo. El material empleado suele ser un cermet (materiales cerámico-metálicos) de níquel metálico en un esqueleto de circonia estabilizada que inhibe la sinterización de las partículas metálicas.

- Electrolito: se encuentra en contacto con los electrodos porosos, donde se lleva a cabo la reacción electroquímica. Es preciso que posea una elevada conductividad iónica en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno. Por otro lado, la conductividad electrónica debe ser nula, para de esta forma evitar que los electrones pasen a través del electrolito y provoquen una caída de tensión.

El material más efectivo, empleado como electrolito, es aquel que incorpora elementos aliovalentes a óxidos con estructura tipo fluorita, habitualmente ZrO₂ y CeO₂, donde se generan vacantes aniónicas que permiten el paso de iones. En el caso de ZrO₂ los más comunes son Y³⁺, Sc³⁺ o Ca²⁺, que aportan un incremento en la conductividad iónica, como

consecuencia de las vacantes aniónicas generadas en su estructura. A temperaturas inferiores, el óxido empleado es el CeO_2 . En este caso lo más común es la adición de elementos trivalentes, tales como, Y^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} y Nd^{3+} o elementos divalentes, como el Ca^{2+} y Ba^{2+} [7].

2.5.3. Catalizadores anódicos de pilas de óxidos sólidos

El mejor material para ser empleado como ánodo es el cermet Ni/YSZ, ya que presenta excelentes rendimientos y buena estabilidad en el H_2 . La presencia de YSZ inhibe la síntesis del Ni, lo que mejora considerablemente la estabilidad. El níquel presenta dos funciones principales en este tipo de ánodos, cataliza la oxidación del H_2 y conduce los electrones [27].

A pesar de las numerosas ventajas, se pueden distinguir las siguientes desventajas en el ánodo Ni/YSZ:

- Alta sensibilidad al envenenamiento por azufre. Esto sucede tras la exposición a 1.000°C , de combustibles que contienen al menos 1 ppm de H_2S . Por tanto, es necesaria una etapa previa de desulfuración. Del mismo modo, es importante considerar el envenenamiento que ocasiona el compuesto HCl.
- Inestabilidad mecánica debido a las Redox cíclicas, que generan cambios en las fases dando lugar a grietas en la estructura.
- Susceptibilidad para la formación de carbón

- Catalizadores de Pd soportados sobre $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

El empleo de metales nobles como catalizadores en procesos de reformado presentan un buen resultado. Los óxidos mixtos presentan un alto potencial como ánodos en las pilas de óxido sólido. A elevadas temperaturas, presentan conductividad iónica y electrónica, sin embargo, a temperaturas más bajas, en torno a los 700°C , son predominantemente conductores iónicos [28]. Su uso se centra en extender la zona de reacción en el ánodo, conforme decrece la temperatura.

Como resultado de una serie de estudios, se concluyó que la conductividad iónica del oxígeno era mayor en el caso en el que la proporción de los compuestos era $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,2}$ [28]. Además la adición de tierras raras, como es el caso de Sm_2O_3 , al catalizador, mejora considerablemente el rendimiento del reformado. Esto se debe principalmente a la basicidad del óxido que mejora la adsorción de los reactivos.

El empleo del catalizador $\text{Pd}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ en el reformado con vapor de metanol presenta un alto rendimiento en términos de producción de H_2 . Esto unido a la conductividad electrónica e iónica que presenta, hace que su empleo en pilas DM-SOFC sea muy apropiado. La mayor actividad que presenta, con respecto a la correspondiente a los óxidos de forma independiente, se debe a una mejor dispersión de las partículas de paladio en el soporte, que es resultado del método de preparación y la naturaleza de éste.

3. OBJETIVOS

Como consecuencia de la actual situación energética, con un agotamiento de los recursos y el consecuente impacto ambiental, el hidrógeno parece ser una de las respuestas a la previsible crisis energética.

El proyecto de investigación que se presenta a continuación tiene por objeto la producción de hidrógeno a partir del reformado de metanol con vapor de agua, empleando catalizadores de paladio soportados sobre un óxido mixto $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, material empleado como ánodo de pilas de combustible tipo SOFC, con intención de que sean alimentadas directamente con metanol.

Para ello se plantearon los siguientes objetivos parciales:

- Obtención de un soporte de ceria dopada con samario (SDC) como óxido mixto. Se empleará el método de complejación con citrato.

- Estudio de la influencia del método de incorporación de paladio al soporte en la actividad de los catalizadores en el reformado de metanol con vapor. Se emplearán tres métodos de síntesis: impregnación a humedad incipiente con disolución acuosa de H_2PdCl_4 ($\text{pH}<1$), impregnación a humedad incipiente con disolución acuosa de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y síntesis directa por complejación con citrato. Se efectuará una comparación entre dichos métodos, para seleccionar aquel que de lugar a catalizadores con la mayor producción de hidrógeno.

- Estudio de la influencia del contenido en samario en la actividad de los catalizadores. En cada serie habrá contenidos de dicho componente entre 10 y 30% en peso. Se trata de ver la influencia del samario en la producción de hidrógeno.

- En base a los estudios realizados se tratará de seleccionar el catalizador soportado en las condiciones de preparación más apropiadas para conseguir la mayor conversión de metanol y rendimiento de hidrógeno.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Síntesis de los soportes

El soporte empleado en el presente trabajo es ceria dopada a samario (SDC), un óxido mixto de composición $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$. Se sintetizaron tres composiciones distintas, con contenido creciente de samario, entre 10 y 30 %(p/p). La nomenclatura utilizada es “XSDC”, donde “X” representa el porcentaje nominal de óxido de samario.

Para su preparación, se disolvieron cantidades estequiométricas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99,5%), en agua desionizada, para obtener disoluciones 0,1M. Por otro lado, se realizó una disolución de ácido cítrico anhidro (Alfa Aesar, 99,5%) en agua, 0,2M y se añadió a la disolución catiónica, con una proporción de dos moles de citrato por mol de metales catiónicos totales. Tras la homogenización de la mezcla, la temperatura se incrementó a 80°C, manteniendo una agitación continua durante 12 horas. La eliminación de agua y gas, de forma simultánea, genera un incremento en la viscosidad de la mezcla. Así, el gel resultante se volvió transparente y fue aumentando su viscosidad con la formación de una espuma amarilla y burbujas marrón oscuro.

La descomposición térmica inicial del gel se llevó a cabo en un horno a 250°C, durante 2 horas. Los materiales resultantes fueron calcinados en aire estático a 500°C, durante 2 horas. En ambos casos, la velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 2,5°C/min y 5°C/min, respectivamente. Tras la calcinación, el material obtenido en forma de polvo se introdujo en un bote de nylon de 50cm³ y se sometió a molienda en seco, en un molino de bolas de circonia, operando a 400 rpm. Para la pulverización se emplearon bolas de circonia de 10mm de diámetro con una relación de 10:1. Este proceso se interrumpía cada 15 minutos para separar y sacar el polvo de las bolas.

4.2. Preparación de los catalizadores de paladio

Se prepararon tres series distintas de catalizadores, que se diferencian según el método de incorporación del paladio. En cada serie hay tres porcentajes diferentes de samario, coincidentes con los descritos durante la síntesis del soporte.

En todos los casos, el contenido nominal de paladio fue de un 2% (p/p). A continuación se describe de forma más detallada, las series estudiadas.

- Serie A

Los catalizadores se prepararon por impregnación a humedad incipiente de los soportes, preparados como se ha comentado anteriormente.

En este caso se han empleado disoluciones acuosas de H_2PdCl_4 ($\text{pH} < 1$). Tras la impregnación, los precursores de los catalizadores se secaron durante la noche a temperatura ambiente y a 120°C durante 2h. Posteriormente, fueron calcinados a 400°C durante 2h más, empleando una rampa de calentamiento de 100°C/h .

- Serie B

En este caso, los catalizadores se prepararon por impregnación a humedad incipiente, empleando disoluciones acuosas de nitrato de paladio comercial dihidratado ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La metodología empleada es la que se ha comentado anteriormente.

- Serie C

En la serie C, los catalizadores se preparan mediante un método directo, que consiste en la síntesis en un único paso. En este caso, se disolvieron cantidades

estequiométricas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99,5%), en agua desionizada, para obtener disoluciones 0,1M. Por otro lado, se realizó una disolución de ácido cítrico anhidro (Alfa Aesar, 99,5%) en agua, 0,4M y se añadió a la disolución catiónica, con una proporción de cuatro moles de citrato por mol de metales catiónicos totales. Posteriormente, se siguió el mismo procedimiento descrito en la síntesis de los soportes.

4.3. Técnicas de caracterización

Aunque existe una gran variedad de técnicas que son usadas para la caracterización de sólidos y superficies, en el presente estudio se han llevado a cabo las que a continuación se describen detalladamente. Un aspecto importante a tener en cuenta es que para una caracterización adecuada de los catalizadores, siempre se requiere el uso de varias técnicas complementarias si se quiere tener una apreciación más completa de sus características.

- Adsorción/desorción de N_2 a 77K

Esta técnica se basa en la absorción-desorción física de gases (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes). Cuando una cierta cantidad de adsorbente se pone en contacto con un volumen dado de una mezcla gaseosa que contiene el soluto a adsorber, se produce la retención de soluto en la superficie del sólido acompañada de una disminución de la concentración del mismo en la mezcla, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. El adsorbato retenido, puede ser posteriormente desorbido del adsorbente por una corriente de gas caliente o por reducción de presión. Si se mantiene constante la temperatura, la relación entre la cantidad de soluto adsorbida y la concentración en la disolución se denomina isoterma de adsorción-desorción. Dicha isoterma puede determinarse volumétricamente, calculando la cantidad adsorbida mediante la aplicación de las leyes de los gases a la presión y volumen de adsorbato, antes y después de la adsorción-desorción.

La estimación de la superficie específica se realiza utilizando el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) aplicado a la rama de adsorción de nitrógeno en el intervalo de presiones

parciales seleccionado para cada catalizador, de forma que no se produzca en ningún momento condensación capilar en mesoporos. Dicho parámetro expresa la relación entre la superficie total del catalizador y su peso [m^2/g]. Las isothermas de adsorción-desorción se obtienen a 77K. El análisis se llevó a cabo en un analizador de superficie Gemini 2360.

Las muestras se desgasificaron previamente, durante tres horas, a 300°C y a una presión residual de 10^{-3} Torr.

- Espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

Esta técnica permite determinar la composición química del material sintetizado. En concreto, se emplea para calcular el porcentaje de paladio incorporado en los catalizadores.

La espectroscopia de emisión atómica se basa en la excitación de los átomos metálicos mediante un plasma de argón, capaz de alcanzar 10.000K, asegurando la completa atomización de la muestra en estado líquido. Al cesar la excitación, tiene lugar la emisión de radiación por parte del metal para volver al estado energético fundamental. La intensidad de dicha emisión permite cuantificar la concentración del elemento ya que depende de la cantidad de átomos del mismo. Mediante un espectrómetro se detectan las emisiones que, por comparación con rectas de calibrado, determinan la composición de la muestra.

La ventaja principal del plasma es la alta temperatura alcanzable, que asegura la completa atomización de la muestra cuando se sitúa en el plasma. El equipo empleado fue un VARIAN, modelo Vista-Pro Ax.

- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se emplea para el análisis de la superficie de los materiales, en este caso de los catalizadores. Con una resolución de baja energía, aporta información cuantitativa y cualitativa de los elementos presentes.

En cambio, cuando la resolución es de alta energía, la información que aporta es la del estado químico y los vínculos existentes en los elementos. Las muestras pueden ser sometidas a distintos tratamientos dentro del sistema espectroscópico, previo al análisis, tales como calentamiento, enfriamiento, reducciones, etc. El objetivo es la determinación de la energía cinética del electrón que sale de la superficie de la muestra, para posteriormente relacionarlo con la energía de enlace de dicho electrón en el átomo. Para ello, la técnica más empleada es el cambio de dirección de los electrones mediante analizadores electrostáticos, que miden energías del orden de 1keV. Cuando se produce la interacción de la radiación X sobre la materia, hay electrones que no son emitidos por el átomo, debido a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. A medida que se incrementa la energía del fotón, se comienza a observar la fotoemisión de los electrones del átomo. Solo los electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Como consecuencia de ello, la técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra).

El análisis de un espectro de XPS requiere previamente el conocimiento de las características del mismo. Se lleva a cabo realizando espectros locales de alta resolución sobre cada una de las zonas características encontradas en un primer espectro de barrido amplio, cubriendo un rango de unos 1.000eV, corroborando toda la información que sea obtenida. Cuando se incrementa la energía de enlace, después de cada fenómeno de fotoemisión, existe una señal acumulativa de ruido de fondo asociada con fotoelectrones que han perdido energía debido a colisiones inelásticas en el sólido, pero que todavía tienen energía suficiente para escapar. El espectro representa la intensidad o cuentas medidas, frente a los valores de la energía de enlace. La escala de dicha energía se calibra poniendo la transición de C 1s a 284,6eV, con una exactitud de $\pm 0,1\text{eV}$. Es decir, como referencia interna se usa C 1s. Es importante saber que en los desplazamientos químicos dentro de un espectro, la energía de ligadura depende del elemento, el estado de oxidación y la coordinación. Cuanto mayor sea la densidad electrónica, menor será dicha energía. Para la obtención de los análisis cuantitativos, es necesario un estudio de la relación de áreas encerradas bajo cada pico para los diferentes elementos. Los análisis efectuados se llevaron a cabo con una radiación $K\alpha$ del aluminio (1.486,6 eV), y el equipo que se utilizó fue un espectrómetro multicanal VG Sigma Probe. El equipo está equipado con una pistola de inundación para reducir la carga de la muestra.

4.4. Test catalítico

El proceso consta de una reacción de reformado de vapor y un posterior análisis de los productos de salida del reactor, mediante un cromatógrafo. La reacción transcurre en una unidad MICROACTIVITY-PRO (PID Eng&Tech. S.L.). El equipo consiste en un reactor tubular de acero inoxidable (diámetro interior = 9,2mm y longitud = 300mm), que se encuentra localizado en el interior de un horno eléctrico, donde se alcanzan las temperaturas deseadas. Es importante evitar gradientes de temperatura y pérdidas de calor, por lo que los dispositivos anteriores se encuentran dentro de una caja caliente, aislada térmicamente. Para el control de la temperatura de reacción en el lecho catalítico, se dispone de un termopar de tipo k. Del mismo modo, la temperatura del trazado se controla mediante un termopar adicional.

Un software denominado Adkir, permite tener un control del proceso. Esto es posible gracias a que todos los sistemas de control están centralizados en un autómata que envía la señal eléctrica al software. Mediante sesiones programadas, lleva a cabo la reducción del catalizador, habiendo introducido una cantidad aproximada de 100mg depositada sobre lana de vidrio en el interior del reactor tubular, y posterior reacción. En la figura 5, se puede observar, el panel de control de lecho fijo, cuando se está llevando a cabo la reacción:

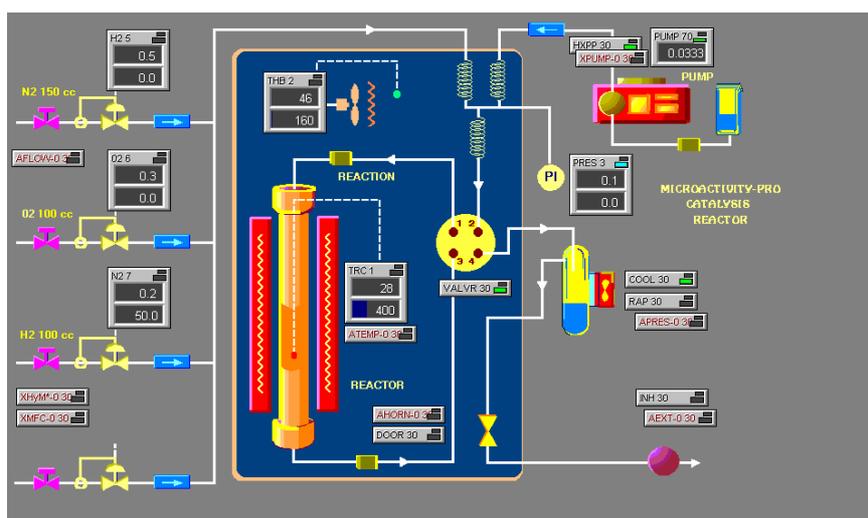


Figura 5. Panel de control del reactor de lecho fijo, en modo reacción

La alimentación al reactor es una mezcla líquida agua/metanol con relación molar 1,2, ligeramente superior a la estequiométrica para el reformado de metanol con vapor, que se introduce mediante el uso de una bomba de pistón GILSON 307. Dicha alimentación se introduce junto con el gas portador (N_2).

Previamente a la entrada de la alimentación en el reactor, la mezcla agua/metanol se vaporiza mediante el uso de un precalentador en espiral. Por otro lado, el gas de N_2 que proviene de los manorreductores de la instalación del laboratorio, se calienta con un precalentador en espiral, similar al caso anterior. El caudal de dicho gas se regula a partir de los controladores de flujo másico (Hi-Tech Bronkhorst). De esta forma se evita la condensación de los productos volátiles en los conductos de la instalación. El mezclador del equipo se encarga de combinar la alimentación de agua/metanol vaporizada y el gas calientes. A su salida, se conecta a una válvula de seis vías VICI, cuya función principal es conectar directamente el flujo de gases al reactor o ponerlo en disposición by-pass. A la salida del reactor, una unidad termoeléctrica se emplea para separar los vapores condensables, mediante el efecto Peltier. La corriente del producto gaseoso se analiza online usando un cromatógrafo de gases Varian CP-3380, equipado de una válvula de muestreo, dos columnas (6m Hayesep Q y 1m Molecular Sieve 13X) y un detector de conductividad térmica. En concreto, mediante un control del soporte informático Star, se inyecta la muestra con un loop de 250 μ l, obteniéndose un análisis cuantitativo de los efluentes de salida del reactor. Sin embargo, los reactivos no convertidos se condensan y se recogen, para posteriormente ser introducidos manualmente en el cromatógrafo, con ayuda de una micro-jeringa, en concreto se toma una muestra de 1 μ l. La corriente líquida está constituida por agua y metanol, mientras que la corriente gaseosa está formada por H_2 , CH_4 , CO_2 y CO .

En la figura 6, se puede observar el cromatograma obtenido para la corriente de productos gaseosos.

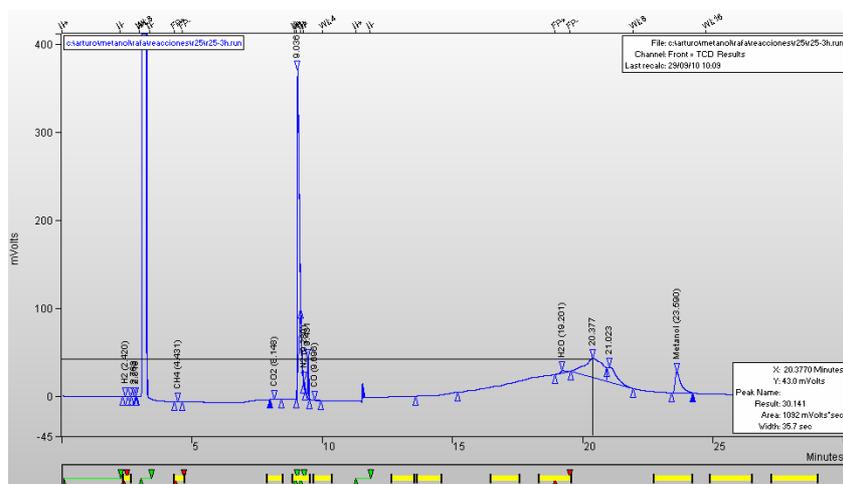


Figura 6. Cromatograma de corriente de productos no condensables

Como puede comprobarse en la figura 6, los compuestos mayoritarios obtenidos son el hidrógeno, metano, dióxido de carbono y monóxido de carbono, aunque también hay una pequeña cantidad de agua y metanol.

Por otro lado, el cromatograma obtenido en el caso de la corriente de productos líquidos, se muestra en la figura 7:

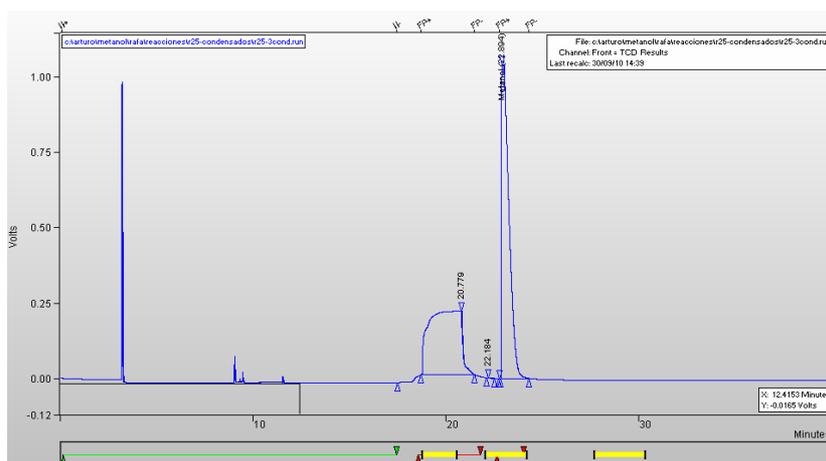


Figura 7. Cromatograma de corriente de productos condensables

El equipo de reacción, junto con el cromatógrafo Varian, se pueden observar en la figura 8:

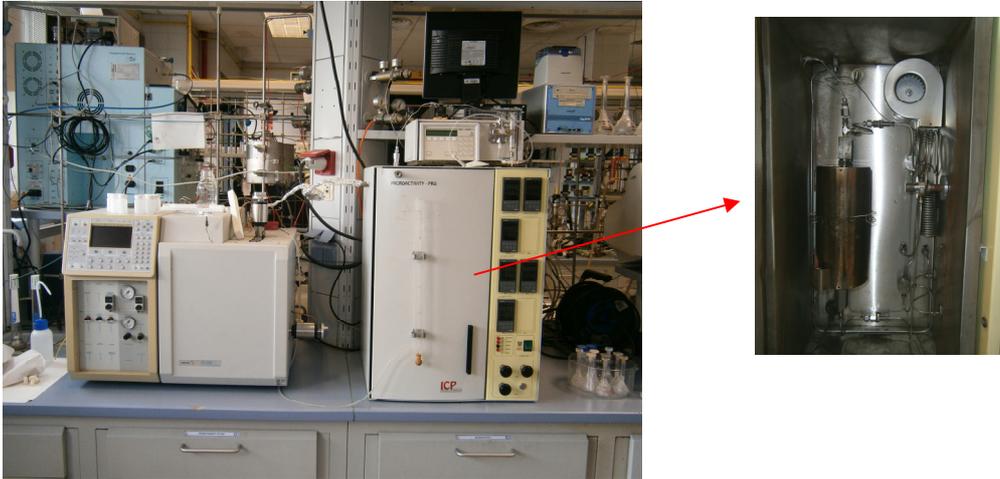


Figura 8. Ilustración de reacción Microactivity Pro y cromatógrafo Varian CP-3380

El estudio del reformado con vapor se lleva a cabo en unas determinadas condiciones de operación, fijadas a fin de obtener resultados comparables. A continuación se pueden observar los valores de dichos parámetros:

- Relación molar agua/metanol = 1,2
- $Q_{\text{Alimento}} = 2 \text{ mL/h} = 0,033 \text{ mL/min}$
- $M_{\text{catalizador}} = 100\text{mg}$
- Temperatura de activación = 500°C
- Temperatura de reacción = 400°C

$$\bullet \quad \textit{Tiempo espacial} = \frac{\textit{masa}_{\textit{catalizador}}[\textit{g}]}{Q_{\textit{Alimento}}[\textit{mL} / \textit{h}] \cdot \rho_{\textit{mezcla}}} = \frac{0,1}{2 \cdot 0,8866} = 0,056\textit{h} = 3,38 \textit{min}$$

- Velocidad másica referida a metanol:

$$\text{Velocidad másica} = \frac{Q_{\text{MeOH}}}{\text{masa}_{\text{catalizador}}} = \frac{Q_{\text{Alimento}} [\text{ml} / \text{h}] \cdot \rho_{\text{mezcla}} [\text{g} / \text{mL}] \cdot \%(\text{p} / \text{p})_{\text{MeOH}}}{\text{masa}_{\text{catalizador}} [\text{g}]}$$

↓

$$\text{Velocidad másica} = \frac{2 \cdot 0,8866 \cdot 0,597}{0,1} = 10,586 [\text{h}^{-1}]$$

Para la preparación de la disolución metanol/agua, se parten de las siguientes cantidades de reactivos, resumidas en la tabla 5:

Tabla 5. Valores de los parámetros necesarios para preparación de alimentación

	Metanol	Agua
Pureza [%]	99,98	grado Milli-Q
Densidad [g/mL]	0,79	0,99
P.Molecular [g/mol]	32,04	18,01
moles	1,23	1,48

La reducción del catalizador se lleva a cabo a 500°C. En primer lugar la temperatura se incrementa de 25°C a 500°C, con un rampa de calentamiento de 3°C/min. El caudal de la mezcla de gases es de 50mL/min, con un 20% en peso de H₂/N₂. El tiempo de duración de este paso es de 220 minutos y la temperatura del trazado de 160°C. Por otro lado, la reacción se desarrolla a 400°C en modo isoterma, a presión atmosférica.

La reacción comienza en el momento en el que la temperatura se encuentre estabilizada en 400°C. Dicha temperatura disminuye bajo corriente de N₂. El tiempo de reacción es de 5 horas, durante las cuales se toman condensados y se miden los productos no condensables en el cromatógrafo. De los condensados recogidos, se pesa su contenido y se inyecta en el cromatógrafo, de forma manual, con ayuda de una micro-jeringa de líquidos. Es importante decir que, a la salida del cromatógrafo, se conecta un caudalímetro de burbuja, con el fin de determinar el caudal de gas a lo largo del tiempo de reacción.

Transcurrido la etapa de reacción, es necesario que antes de retirar el catalizador del reactor tubular, para su caracterización, se refrigeren los equipos de operación. Para ello, se cierra el flujo de líquidos y se desconecta el aporte calorífico en el reactor; únicamente circula gas portador, para acelerar el enfriamiento. Una vez retirado el catalizador, se procede a la limpieza del reactor y de los equipos, para su posterior uso.

Los parámetros característicos de la actividad catalítica son:

- Conversión del metanol:

$$X_{MeOH} = \frac{F_{MeOH,entrada} - F_{MeOH,salida}}{F_{MeOH,entrada}}$$

Donde:

$F_{MeOH,entrada}$ = Caudal molar de metanol a la entrada

$F_{MeOH,salida}$ = Caudal molar de metanol a la salida

- Producción de hidrógeno:

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2,salida}}{F_{MeOH,entrada}}$$

Donde:

$F_{MeOH,entrada}$ = Caudal molar de metanol a la entrada

$F_{H_2,salida}$ = Caudal molar de hidrógeno a la salida

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente trabajo, como se ha dicho anteriormente, se desarrolla empleando tres series distintas de catalizadores tipo $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$, diferenciados en función del método de incorporación del paladio, pudiéndose distinguir entre método directo (un único paso), impregnación con nitrato de paladio e impregnación con una disolución de H_2PdCl_4 . Dentro de cada serie, hay tres catalizadores con diferente porcentaje de samario.

Las técnicas que se llevaron a cabo para el análisis de los diferentes catalizadores son las que a continuación pasan a describirse.

5.1. Espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) y adsorción/desorción de N_2 a 77K

Como se ha dicho anteriormente, a partir de la técnica ICP-AES se determina el contenido de paladio en los diferentes catalizadores utilizados. Por otro lado, la técnica de adsorción/desorción de N_2 a 77K permite determinar propiedades texturales del material. En este caso, se ha obtenido el área BET, es decir, la superficie específica, tanto para los soportes, como para los catalizadores.

A continuación se presenta la tabla 6, que recoge los resultados del análisis ICP-AES, así como los valores de área BET.

Tabla 6. Valores obtenidos mediante el empleo de las técnicas ICP-AES y Adsorción/desorción de N₂

Muestra	Método de síntesis	%Pd	Sup.Específica BET [m ² ·g ⁻¹]
10 SDC	Complejación con Citrato	-	30,2
20 SDC		-	32,7
30 SDC		-	21,8
Pd/10 SDC-A	Impregnación a humedad incipiente H ₂ PdCl ₄	1,9	48,3
Pd/20 SDC-A		2,0	30,6
Pd/30 SDC-A		1,9	22,4
Pd/10 SDC-B	Impregnación a humedad incipiente Pd(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	2,0	42,2
Pd/20 SDC-B		1,9	35,3
Pd/30 SDC-B		2,1	26,7
Pd/10 SDC-C	Síntesis Directa (en un paso)	1,9	69,4
Pd/20 SDC-C		1,9	66,5
Pd/30 SDC-C		2,0	54,1

Como puede comprobarse en la tabla 6, todos los catalizadores poseen un contenido de paladio próximo al 2% que se había tomado como valor nominal.

Se puede comprobar cómo en los catalizadores, dentro de una misma serie, la superficie específica disminuye a medida que se incrementa el contenido en samario. Ello se debe a que el material de Sm₂O₃ es poco poroso, de tal forma que al incrementar su contenido, disminuye la superficie específica. Es decir, la adición de Sm₂O₃ disminuye la porosidad media del conjunto, con la consecuente reducción en el área específica [29]. Del mismo modo, el área BET de los catalizadores es mayor que en el caso de los soportes. Las dos series en las que el paladio se incorpora por impregnación, presentan valores similares, es decir, no hay diferencia entre los catalizadores impregnados. En cambio, la serie de catalizadores preparados por síntesis directa presentan los valores más elevados de área BET. En comparación con los soportes, se observa como la adición de paladio incrementa la superficie específica de forma considerable.

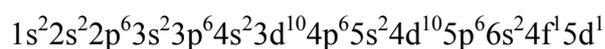
5.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

A continuación se describen los análisis de los espectros obtenidos mediante la técnica XPS del soporte de ceria dopada con samario, y la fase activa (paladio). Del mismo modo, se analizan los resultados obtenidos en lo que se refiere a concentración atómica de cada especie en la superficie.

5.2.1. Análisis del soporte de ceria dopada en samario

- Espectros de Ce 3d a nivel de núcleo:

Para el análisis, es importante conocer la configuración electrónica de dicha especie:



En la figura 9, se pueden observar los espectros correspondientes a las tres series en estudio del Ce 3d. En todos ellos, se observan los picos típicos de especies de Ce^{4+} , indicando que este metal se encuentra mayoritariamente con CeO_2 .

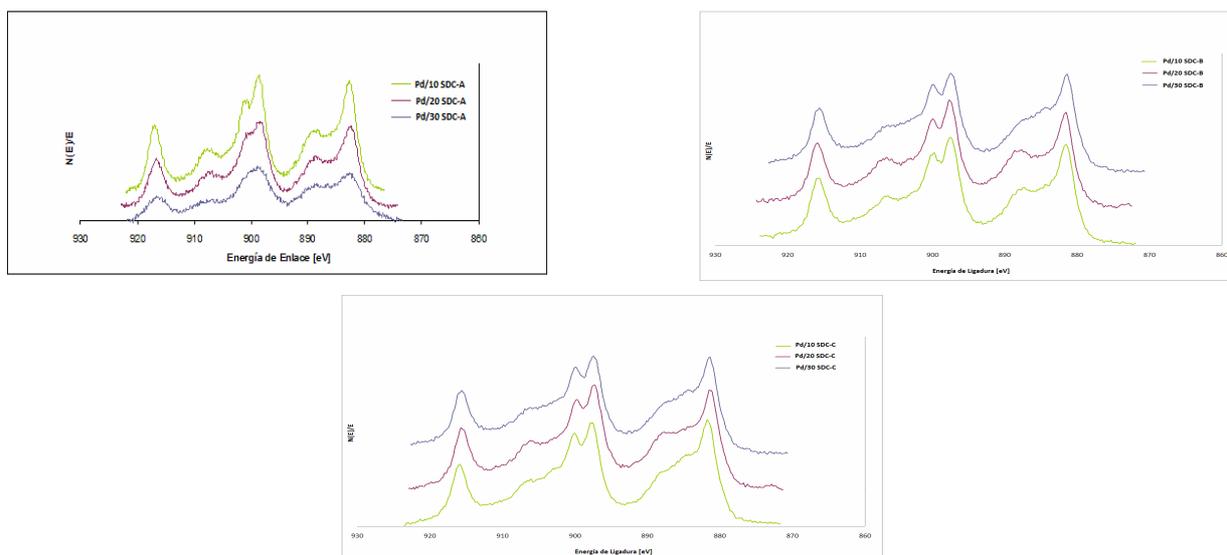


Figura 9. Espectros del Ce 3d correspondientes a las tres series estudiadas

En general, el espectro de CeO_2 está compuesto por dos multipletes, que corresponden a los estados $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$. Cada una de ellas compuesta a la vez por tres secuencias, es decir, tal y como puede observarse en la figura 9, el espectro presenta un total de seis picos. El rango de energía de enlace, para las tres series en estudio, al que se encuentran localizadas las transiciones anteriores es [881-898 eV] para $\text{Ce } 3d_{5/2}$, y [899-915 eV] para $\text{Ce } 3d_{3/2}$.

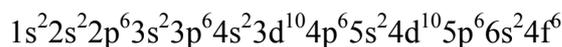
Los picos con mayor energía de enlace, para cada uno de los dos estados, son el resultado de un estado final del $\text{Ce } 3d^9 4f^0 \text{ O } 2p^6$. Concretamente, el pico localizado a una energía de $915 \pm 0,1$ eV es característico de la presencia de los iones Ce^{4+} . Por otro lado, el resto de transiciones, a energía de enlace más baja, se corresponden con los estados finales $\text{Ce } 3d^9 4f^2 \text{ O } 2p^4$ y $3d^9 4f^1 \text{ O } 2p^5$ [30].

En las series A y B, donde el paladio se incorpora por impregnación a humedad incipiente, se observa cómo a medida que se incrementa el contenido de samario, aumenta la energía de enlace. Sin embargo, en la serie C, donde los catalizadores se preparan por síntesis directa, ocurre lo contrario, es decir, la energía de enlace disminuye conforme aumenta el contenido de samario. Esto podría ser debido al estado de oxidación, lo que indica que a menores energías de enlace, predomina la especie Ce^{3+} de CeO_2 .

Por último, se puede observar cómo el área bajo la curva de la serie A es algo mayor que el de la serie C, lo cual implica mayor proporción de Ce en la superficie exterior.

- Espectro de Sm 3d a nivel de núcleo:

Del mismo modo, que en el caso del Ce, es importante conocer la configuración electrónica de dicha especie (Sm):



En la figura 10, se puede observar el espectro correspondiente a Sm 3d, de las diferentes series estudiadas.

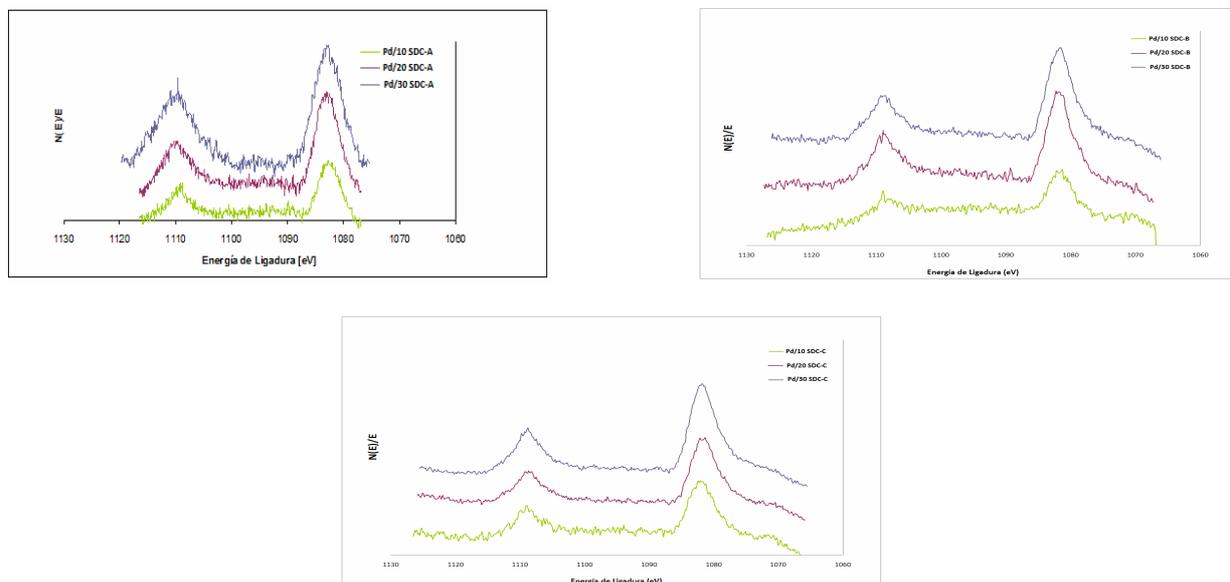


Figura 10. Espectros del Sm 3d correspondiente a las tres series estudiadas

Como se puede observar en la figura 10, el espectro de Sm 3d presenta dos bandas de transición, Sm 3d_{5/2} y Sm 3d_{3/2}. Para las tres series, la energía de enlace, a la que se encuentran localizadas dichas bandas es 1081 y 1108 ±0,1 eV, lo que corresponde al enlace Sm-O. Esto indica que el samario se encuentra como Sm₂O₃. No es necesario hacer una deconvolución del pico que corresponde a Sm 3d_{5/2}, ya que éste ya se encuentra bien definido. La forma de ambos picos es muy similar, y además, en todos los casos, la distancia entre las bandas de transición se mantiene. Se puede observar, cómo a medida que se incrementa el contenido en Sm, el área bajo la curva va aumentando progresivamente.

Otro factor importante es el satélite que puede observarse a aproximadamente 10eV menos del pico correspondiente a 3d_{5/2}. Esto es consecuencia de la línea Kα_{3,4} de la fuente de fotones. Del mismo modo, la forma que se observa en la zona de baja energía de enlace es probablemente consecuencia del efecto de la fuerte transferencia de carga de los electrones impares del orbital 4f en el Sm₂O₃ [31].

El método de preparación del catalizador, tal y como se puede comprobar en la figura 10, influye en la energía de ligadura de las diferentes transiciones.

De este modo, se verifica cómo en la serie A y B, preparadas por impregnación, a medida que se incrementa el contenido de samario, aumenta la energía de ligadura. Sin embargo, en la serie C, donde los catalizadores se preparan por síntesis directa, ocurre lo contrario, es decir, la energía de ligadura disminuye conforme aumenta el contenido de samario.

5.2.2. Análisis del Paladio

A continuación, se pueden observar los espectros del Pd 3d a nivel de núcleo, de las tres series estudiadas. Se pueden distinguir tres gráficos por serie, correspondientes a las distintas cantidades de samario agregado. Es importante considerar, que se trata de los catalizadores calcinados sin reducir.

- Serie A (Impregnación a humedad incipiente con disolución de H_2PdCl_4)

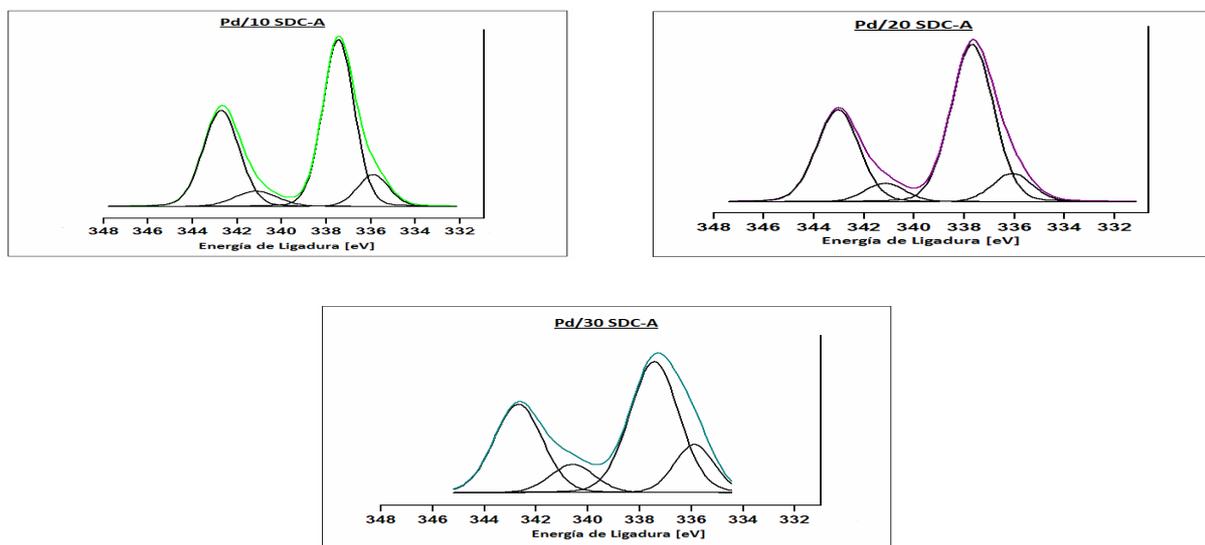


Figura 11. Espectro del Pd 3d correspondiente a la serie A

- Serie B (Impregnación a humedad incipiente con disolución de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

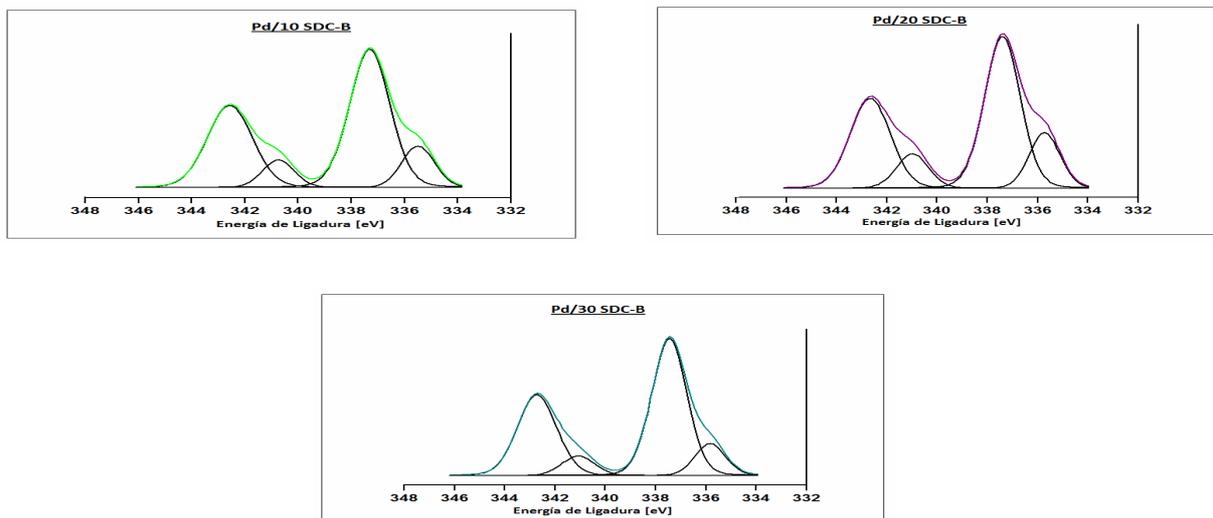


Figura 12. Espectro del Pd 3d correspondiente a la serie B

- Serie C (Síntesis directa en un paso)

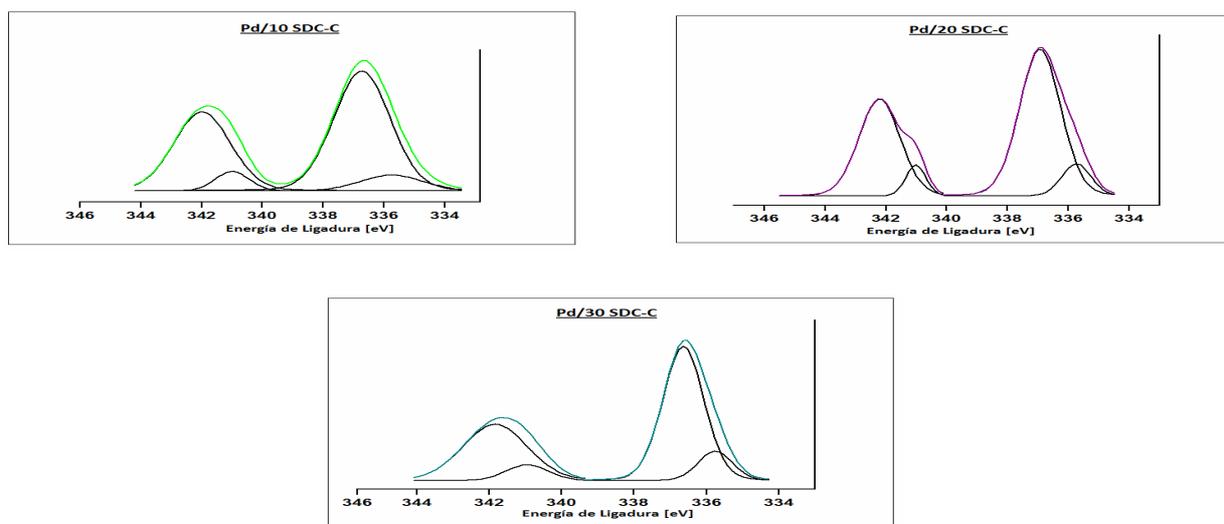


Figura 13. Espectro del Pd 3d correspondiente a la serie C

Como puede observarse, en todos los casos, el Pd 3d presenta dos bandas de transición, Pd 3d_{3/2} y Pd 3d_{5/2}. Realizando un análisis más preciso, mediante deconvolución de los picos, para la determinación de los componentes que forman dichas transiciones, se obtuvo que cada una de las bandas antes comentadas, está formada por dos especies de paladio con diferente estado de oxidación (Pd⁰ y Pdⁿ⁺). El estado de oxidación de una especie está relacionado con la energía de enlace, de tal forma que a mayor estado de oxidación, mayor es la energía de enlace [32]. Esto es de gran utilidad para diferenciar especies químicas en el análisis del espectro, es decir, Pdⁿ⁺ presenta mayor energía que Pd⁰, en todas las transiciones. Las energías de enlace correspondientes a dichas especies en cada una de las dos transiciones son:

- 335,6 eV para el estado 3d_{5/2} del Pd⁰
- 337,0 eV para el estado 3d_{5/2} del Pdⁿ⁺
- 341,0 eV para el estado 3d_{3/2} del Pd⁰
- 342,6 eV para el estado 3d_{3/2} del Pdⁿ⁺

Por otro lado, se tiene que en todos los casos, el área bajo la curva de Pdⁿ⁺ es mayor que la correspondiente a Pd⁰. Esto indica que la proporción de especies oxidadas es mayor tanto en la transición Pd 3d_{3/2}, como en la Pd 3d_{5/2}, lo cual es lógico considerando que se trata de las muestras calcinadas. No obstante, la presencia de Pd⁰ indica la reducción de parte del paladio durante el propio proceso de síntesis.

De forma comparativa, considerando las tres series estudiadas, se puede comprobar cómo el área bajo la curva del pico correspondiente a Pd metálico (el de menor energía de ligadura en todas las transiciones), es algo menor en la serie C. Esto indica que la proporción de paladio metálico es menor, lo que puede ser debido a la mayor interacción del Pd con el soporte que inhibe su tendencia a la reducción. Además, esto se puede relacionar con la energía de enlace, es decir, al haber menor proporción de Pd metálico en la serie C, la energía también será algo menor que en el caso de las otras dos series. En cuanto a las series A y B, en esta última, el área bajo la curva de Pd metálico, en todas las transiciones, es algo mayor, lo cual puede ser debido a que la interacción del Pd con el soporte es menor.

A continuación, en la tabla 7, se muestran las proporciones de cada especie de paladio en los distintos catalizadores.

Tabla 7. Proporción de especies de Pd

Catalizador	Pd ⁰ (%)	Pd ⁿ⁺ (%)
Pd/10 SDC-A	16,10	83,90
Pd/20 SDC-A	15,07	84,93
Pd/30 SDC-A	22,96	77,04
Pd/10 SDC-B	19,36	80,64
Pd/20 SDC-B	23,75	76,25
Pd/30 SDC-B	17,08	82,91
Pd/10 SDC-C	12,85	87,15
Pd/20 SDC-C	13,41	86,59
Pd/30 SDC-C	15,64	84,36

Se puede comprobar cómo el porcentaje de la especie oxidada es mayor en todos los catalizadores, lo cual es lógico, pues dichos resultados se han obtenido para el análisis de los catalizadores calcinados sin reducir.

5.2.3. Concentración atómica

A continuación, en la tabla 8, se resumen las concentraciones atómicas de cada especie, así como la relación Sm/Ce y Pd/Ce.

Tabla 8. Concentración atómica de cada una de las especies

	%O(1s)	%Ce(3d)	%Sm(3d)	%Pd(3d)	Sm/Ce	Pd/Ce
SDC-10	73,44	22,85	3,71	0	16,25	0
SDC-20	73,66	20,98	5,36	0	25,54	0
SDC-30	73,59	18,26	8,15	0	44,6	0
Pd/10 SDC-A	65,59	29,62	3,06	1,73	10,34	0,06
Pd/20 SDC-A	64,92	26,30	6,85	1,93	26,03	0,07
Pd/30 SDC-A	61,02	22,55	14,85	1,58	65,87	0,07
Pd/10 SDC-B	74,13	21,64	1,26	2,97	5,83	0,14
Pd/20 SDC-B	73,06	19,35	4,87	2,72	25,17	0,14
Pd/30 SDC-B	75,41	16,40	5,57	2,62	33,97	0,16
Pd/10 SDC-C	70,59	25,54	3,57	0,29	13,99	0,01
Pd/20 SDC-C	72,07	22,02	5,64	0,27	25,62	0,01
Pd/30 SDC-C	74,25	18,14	7,48	0,13	41,23	0,01

La relación atómica medida con la técnica XPS debe coincidir con la relación nominal de CeO_2 y Sm_2O_3 en el catalizador. Si CeO_2 y Sm_2O_3 estuvieran uniformemente distribuidos en el soporte, habría la misma relación tanto en el interior, como en la superficie externa. En cualquier caso, una diferencia en dicho parámetro, indica segregación de las fases que contienen Ce y Sm.

Teniendo en cuenta que se parte de un 2% en peso de Pd, y observando los valores de concentración atómica de cada especie, en función de los distintos catalizadores (tabla 8), se puede hacer el siguiente análisis.

- Serie A:

En la tabla 8, se puede comprobar cómo los porcentajes de paladio son algo inferiores al 2% en peso, añadido en un principio.

El paladio se incorpora por impregnación a humedad incipiente con H_2PdCl_4 , a pH muy bajo ($\text{pH} < 1$), lo que provoca que parte del Sm^{3+} se disuelva y posteriormente reprecipite en forma de partículas pequeñas, que cubren parcialmente el paladio superficial, lo que hace que dicho porcentaje sea menor del 2% [31]. Además el porcentaje de Sm/Ce es mayor que el obtenido para los soportes, lo cual es lógico, ya que el Sm reprecipitado en la superficie incrementa dicha relación. Se puede concluir que, a tenor de los resultados obtenidos, hay un enriquecimiento de Sm_2O_3 en los catalizadores, tras la impregnación.

- Serie B:

En este caso, se tiene que el paladio se incorpora por impregnación a humedad incipiente con nitrato de paladio dihidratado. Como puede observarse en la tabla 8, los porcentajes de paladio son superiores al 2% en peso, añadido en un principio, llegando al 2,97% Pd en el caso de Pd/10 SDC-B. Esto indica que el paladio se ha depositado preferentemente en la superficie del catalizador durante la impregnación.

Por otro lado, se tiene que el porcentaje de Sm/Ce en esta serie es menor que la correspondiente a los soportes, ya que el Sm queda parcialmente recubierto por el paladio superficial.

- Serie C:

En esta serie el paladio se incorpora de forma directa al soporte. Si se observan los valores del porcentaje de Pd, se puede comprobar que están lejos del 2% de partida, en torno a 0,2% en las tres muestras. Esto puede ser debido a que como consecuencia de mezcla de las especies de Pd, Ce y Sm, durante la síntesis, parte del paladio añadido se encuentra en el interior de las partículas. De ahí, que no se detecte el 2% añadido en la superficie.

El porcentaje de Sm/Ce en esta serie es muy similar al de los soportes, ya que en este caso, no hay enriquecimiento de Sm_2O_3 en los catalizadores.

5.3. Resultados Catalíticos

Los catalizadores preparados, así como los soportes de SDC, fueron evaluados en la reacción de reformado de metanol con vapor a 400°C. Los resultados catalíticos obtenidos pasan a describirse a continuación:

(i) Conversión de Metanol

En la figura 14, se muestran las conversiones de metanol obtenidas en la reacción de reformado con vapor.

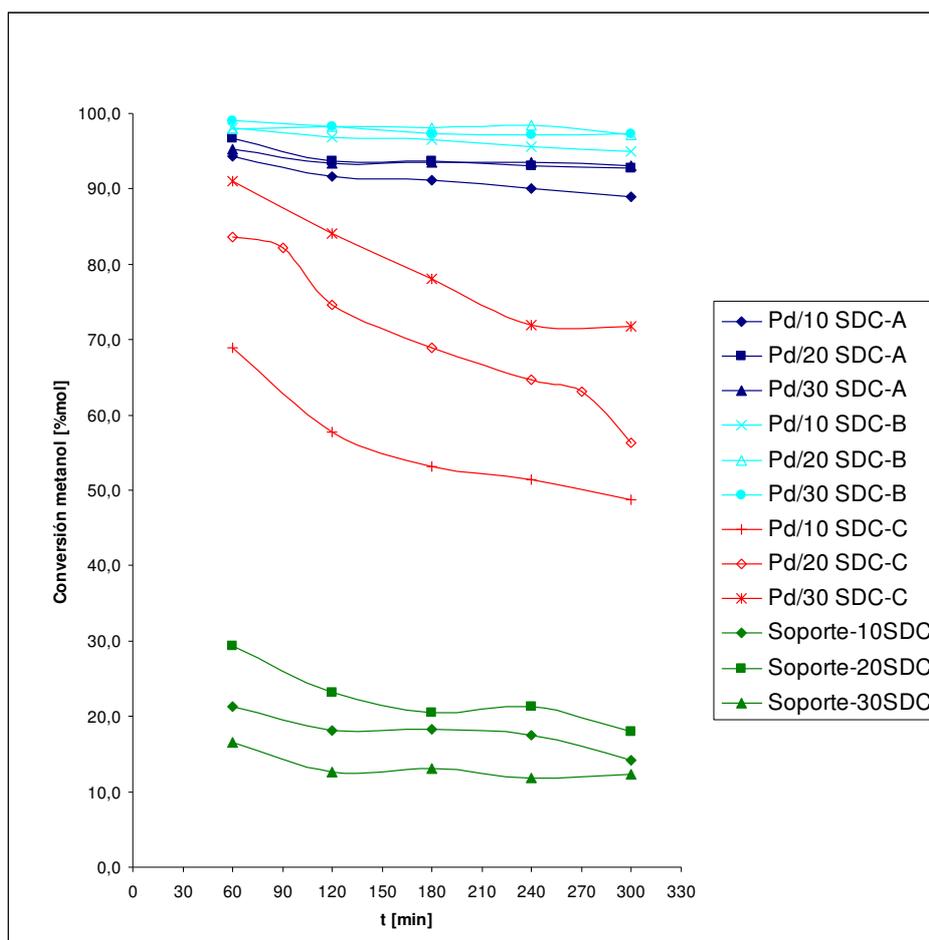


Figura 14. Conversión del metanol durante el tiempo de reacción

Como puede observarse las conversiones de metanol más bajas obtenidas, son las que corresponden a los soportes, como era de esperar (no contienen Pd, que es el catalizador). En todos ellos, los valores obtenidos son inferiores al 30%mol. El hecho de que los soportes tengan conversión se debe a la contribución de la reacción en fase homogénea (no catalítica) y el posible papel del soporte óxido en la descomposición de metanol y/o agua (lo que representa los pasos iniciales del reformado de metanol con vapor) [33].

El soporte 20SDC es el que presenta mayor conversión de metanol, a lo largo de todo el transcurso de operación. Esto puede ser debido a la mayor superficie específica de dicho soporte, sin embargo, es necesario realizar más estudio de caracterización de soporte, pues la descomposición de metanol sobre CeO_2 es sensible a la estructura [34]. Por otro lado, el que presenta menor conversión es el que mayor contenido en Sm contiene, es decir, el soporte-30SDC, debido posiblemente, tal y como se ha comentado anteriormente, a la menor superficie específica [34].

La tendencia de las curvas es descendente, es decir, la conversión disminuye a medida que transcurre la reacción. El descenso es de aproximadamente el 10%mol para todos los casos. Ello se debe a la desactivación que tiene lugar, como consecuencia de una baja estabilidad térmica.

La incorporación de paladio da lugar a un aumento muy significativo de la conversión de metanol, lo que indica que el paladio es un metal muy activo en el proceso global de reformado de metanol con vapor. Considerando las tres series estudiadas, se puede observar claramente cómo la serie B es la que mayor conversión presenta para el metanol.

Sin embargo los catalizadores de la serie C, son los que menor conversión presentan, debido a que durante la incorporación del Pd por síntesis directa, parte de las partículas quedan en el interior del catalizador soportado. Se puede observar en la figura 14, como la conversión disminuye con el transcurso del proceso, existiendo una diferencia de aproximadamente del 20%mol. Esto se debe a la desactivación que tiene lugar, debido a una baja estabilidad térmica.

Se puede observar como a medida que se incrementa el contenido de samario, aumenta la conversión de metanol. Ello se debe a que el Sm_2O_3 provee centros básicos activos en los alrededores de las partículas de paladio, lo que promueve la adsorción de los reactivos y favorece la difusión superficial de los intermedios de reacción [28].

Además se puede comprobar cómo, tanto la serie A como más concretamente la serie B, son las que mejor resultados catalíticos presentan, debido a que en la serie C, el paladio no está expuesto en la superficie. La diferencia en las conversiones de la serie A y la serie B, se debe a que en la primera, tras la impregnación con la disolución de H_2PdCl_4 , las partículas de Sm reprecipitan sobre los granos de la fase activa (Pd), dificultando e incluso impidiendo el contacto con los reactivos. De ahí que la conversión de la serie A sea algo menor que la de la serie B, ya que conforme disminuye la cantidad de paladio en la superficie, significa que hay mayor porcentaje de éste en el interior, o en este caso bajo las partículas de Sm, lo que consecuentemente dificulta el acceso de los reactivos para alcanzar la fase activa (Pd).

Considerando la serie A, se puede observar cómo al contrario de lo que se comentaba para la serie C, la evolución de la conversión en el tiempo no es claramente descendente, sino que se mantiene más o menos constante. Este mismo efecto tiene lugar en la serie B, dónde se puede ver cómo las curvas de conversión se mantienen más o menos en torno a los mismos valores, lo que indica que dichos catalizadores presentan una alta estabilidad térmica.

Los resultados en las series A y B son prácticamente iguales para contenidos del 20% y 30%Sm. En el caso del contenido de 10%Sm se obtiene la menor conversión. Conforme se incrementa el contenido de samario, la superficie específica disminuye, así como la concentración de paladio en la superficie, sin embargo, se incrementan los centros básicos activos en los alrededores de las partículas de paladio. Como consecuencia de la suma de estos efectos contrapuestos, se obtienen los resultados comentados.

(ii) Rendimiento de Hidrógeno

En la reacción que se lleva a cabo, partiendo de metanol se obtiene hidrógeno como producto.

El rendimiento estudiado permite conocer la relación de producción de dicha especie, con respecto a los reactivos de partida, para todos los catalizadores y soportes. En la figura 15, se puede observar la evolución del rendimiento de hidrógeno, a lo largo de la reacción, tanto para las tres series de catalizadores, como para los soportes.

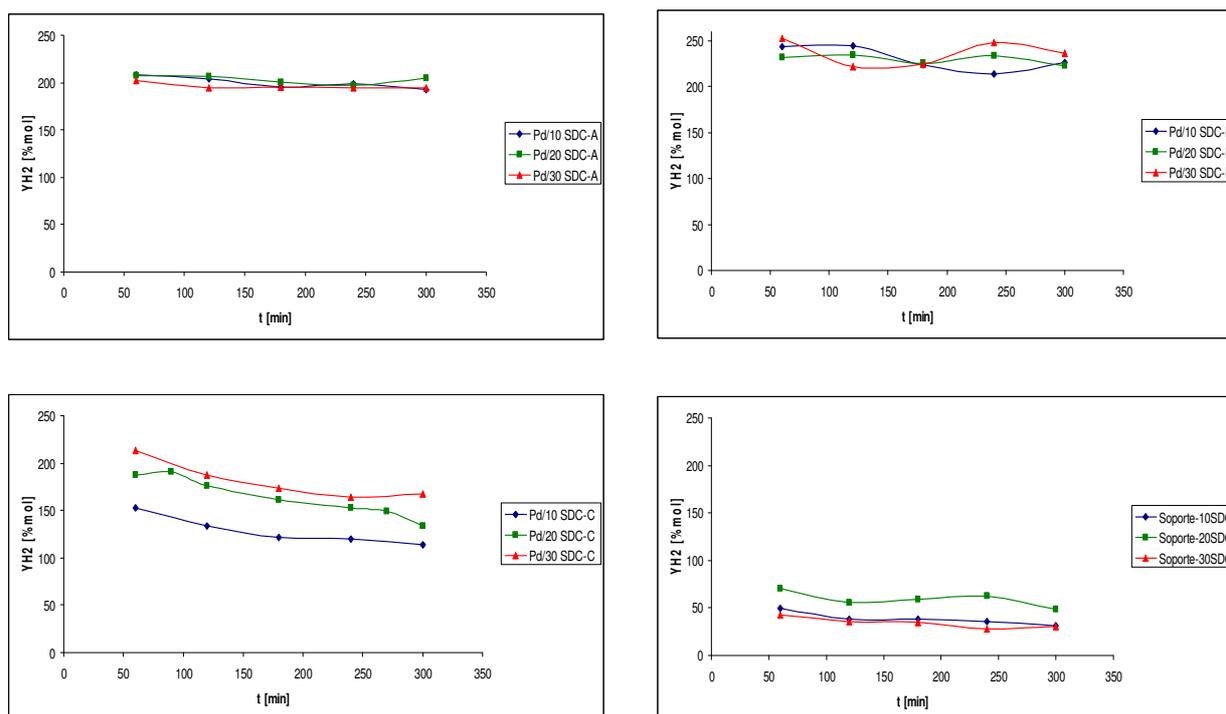


Figura 15. Representación de la evolución del rendimiento de H₂ de las tres series de catalizadores y los soportes.

Del mismo modo que en el caso anterior, los rendimientos de hidrógeno más bajos obtenidos son las que corresponden a los soportes, con valores inferiores al 100%mol. Se puede comprobar cómo el soporte de 20SDC es el que mayor rendimiento presenta, lo que puede deberse a la mayor superficie específica. Es importante tener en cuenta que a mayor superficie específica del CeO₂, mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno, lo que puede promover la actividad en la reacción WGS, con el consecuente incremento en la producción de H₂.

Sin embargo, el que presenta menor rendimiento de H_2 es el soporte 30SDC, que es el que menor superficie específica presenta.

Del mismo modo, la incorporación de paladio da lugar a un incremento significativo del rendimiento de H_2 , es decir, indica que el Pd es un metal muy activo en el proceso global de reformado de metanol con vapor. Los resultados obtenidos para el rendimiento de H_2 son similares a los de la conversión de metanol. Es decir, se tiene que en el caso de las series estudiadas, la que presenta mayor rendimiento de hidrógeno es la serie B, mientras que la serie C, presenta los valores más bajos de rendimiento. En los catalizadores de la serie C, se puede observar la evolución descendente de las curvas, debido a la desactivación del catalizador, por una baja estabilidad térmica. En las series A y B, sin embargo, las curvas evolucionan de forma prácticamente constante, dentro de unos parámetros, sin apenas variación, debido a la alta estabilidad térmica que presentan ambas series. Del mismo modo, los mejores resultados son los correspondientes a las series A y B, debido a que en la serie C, el Pd no se encuentra expuesto en la superficie.

La adición de tierras raras, como es el caso de Sm_2O_3 , al catalizador, mejora considerablemente el rendimiento del reformado. Esto se debe principalmente a la basicidad del óxido que mejora la adsorción de los reactivos. En la serie C, se puede comprobar, como a medida que se incrementa el contenido en samario, se incrementa el rendimiento de H_2 . En el caso de las series A y B, incrementos de samario, dan lugar a menores áreas BET, menor contenido de Pd en la superficie y mayor número de centros básicos activos. La suma de esta serie de efectos contrapuestos, da lugar a los resultados que se observan en la figura 15.

(iii) Distribución de productos C1

En este punto se analiza la distribución de los productos que contienen carbono, generados en la reacción de reformado de metanol con vapor, así como la relación entre el CO_2 y CO . Únicamente se detectaron productos con un átomo de carbono. A continuación se resumen dichos valores en la tabla 9.

Tabla 9. Distribución de productos de la reacción de reformado con vapor

	CH ₄ [%mol]	CO ₂ [%mol]	CO [%mol]	RCO ₂ /CO
Soporte-10SDC	15,2	11,7	73,1	0,16
Soporte-20SDC	2,0	53,4	44,6	1,20
Soporte-30SDC	7,5	35,7	56,7	0,63
Pd/10 SDC-A	0,5	19,4	80,1	0,24
Pd/20 SDC-A	0,3	16,2	83,6	0,19
Pd/30 SDC-A	0,3	8,8	91	0,16
Pd/10 SDC-B	1,4	38,0	60,6	0,63
Pd/20 SDC-B	0,3	34,5	65,2	0,53
Pd/30 SDC-B	0,3	42,6	57,1	0,75
Pd/10 SDC-C	0,5	29,6	69,9	0,42
Pd/20 SDC-C	0,3	33,2	66,5	0,50
Pd/30 SDC-C	0,3	28,1	71,7	0,39

Como puede observarse, el porcentaje de metano en las tres series estudiadas es bastante bajo en comparación con el obtenido para los soportes. El que los soportes presenten los valores más elevados de metano, respecto a los catalizadores, puede deberse a la incorporación de paladio, que a la vez está relacionado con la conversión de metanol y rendimiento de H₂. Es decir, el paladio es un metal muy activo en el proceso global de reformado de metanol con vapor. El metano es un producto secundario que se obtiene de reacciones poco comunes en el reformado de metanol, como la hidrogenación del CO₂, por lo que, los soportes al no disponer de la fase activa, tienden a la formación de dicho compuesto.

En la reacción de reformado de metanol con vapor, los productos principales son H₂ y CO₂, sin embargo, la alta selectividad del CO obtenido, tal y como puede observarse en la tabla 9, con los catalizadores y soportes, indica que la descomposición del metanol y la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS, Water-Gas-Shift) tienen una presencia relevante, bajo las condiciones de trabajo empleadas. A continuación pueden observarse las reacciones en detalle:



Teniendo en cuenta las tres series de catalizadores, la que mayor concentración de CO presenta es la serie A. En dicha serie se puede comprobar cómo existe una diferencia relativamente elevada entre la concentración de CO y CO₂, siendo esta última menor. Esto quiere decir que apenas existe transformación de parte del CO formado a CO₂, mediante la reacción WGS. La consecuencia de ello es una menor concentración de H₂. Comparativamente, la serie B presenta la mayor concentración de CO₂ y la menor de CO, y además, la diferencia de concentraciones entre ambas especies es la más baja. Esto quiere decir que parte del CO se ha transformado en CO₂, liberando H₂, lo cual puede relacionarse con el elevado rendimiento de hidrógeno que presentaba dicha serie en el punto anterior.

Es importante conocer la relación CO₂/CO, ya que aporta información acerca de la formación de hidrógeno. Del mismo modo, está íntimamente relacionada con el rendimiento (Y_{H2}) y contribuye a su variación. En primer lugar, considerando los tres soportes, se puede decir que el mayor promedio de dicha relación lo presenta el soporte-20SDC, seguido del de mayor contenido en Sm (soporte-30SDC). Dicho crecimiento se debe a que parte del CO se transforma en CO₂, y a la vez, libera H₂. Es decir, es doblemente positivo, ya que se elimina un compuesto no deseado, como es el caso del CO, y a la vez se incrementa la producción de H₂. El mayor promedio de dicha relación se da en la serie B, mientras que la serie A, presenta los valores más bajos. Como se ha comentado anteriormente, conforme se incrementa la relación CO₂/CO, significa que parte del CO se transforma por la vía WGS en CO₂, liberando H₂. Por tanto, la reacción WGS se ve más favorecida en los catalizadores de la serie B.

6. CONCLUSIONES

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

- En función del método de síntesis, las series de catalizadores preparadas por impregnación a humedad incipiente, presentan mayor concentración de paladio en la superficie. Cuando la disolución acuosa empleada es de H_2PdCl_4 , debido al medio ácido ($\text{pH} < 1$), parte del Sm^{3+} se disuelve y reprecipita cubriendo parte del paladio en la superficie. Sin embargo, cuando la disolución es de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, este proceso no tiene lugar, lo que hace que haya una mayor concentración atómica de paladio en la superficie del catalizador. Por otro lado, los catalizadores obtenidos por síntesis directa, presentan contenidos bajos de paladio en superficie, como consecuencia de la co-precipitación de las especies de Pd, Ce y Sm, que provocan que parte del paladio añadido se encuentre en el interior de las partículas.

La mayor concentración de paladio en superficie se traduce en un incremento en la actividad del catalizador, ya que de esa forma, la fase activa estaría en contacto directo con los reactivos. Por ello, los catalizadores preparados por impregnación con $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan lugar a una mayor conversión de metanol y rendimiento a hidrógeno durante el reformado de metanol con vapor.

- Teniendo en cuenta la diferente cantidad de samario añadida en cada una de las series, se puede concluir que la influencia de dicho contenido en la actividad catalítica es función del método de síntesis. Cuando el paladio se incorpora por síntesis directa, un incremento en samario, incrementa la conversión de metanol, ya que el Sm_2O_3 , provee centros básicos activos en los alrededores de las partículas de paladio, lo que promueve la adsorción de los reactivos y favorece la difusión superficial de los intermedios de reacción. Cuando el paladio se incorpora por impregnación a humedad incipiente, aumentos en el contenido en samario, dan lugar a una menor área BET y menor porcentaje de paladio en la superficie, pero un incremento en los centros básicos activos. Como consecuencia de la suma de

estos efectos contrapuestos, no se encuentran diferencias significativas entre contenidos del 20 y 30% Sm.

- Los mejores resultados catalíticos se obtuvieron para la serie B. Como se puede comprobar en los resultados obtenidos tras el estudio, la conversión de metanol y rendimiento de hidrógeno, al finalizar la reacción de reformado de metanol con vapor (5h), son 97,4 y 236,17 %mol, respectivamente, considerando el catalizador Pd/30 SDC-B.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jeremy Rifkin. La economía del hidrógeno. La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la tierra. (2002)
- [2] Comisión Europea. “La Energía del Hidrógeno y las Pilas de Combustible. Una visión para nuestro futuro”, Dirección General de Investigación. Dirección General de Energía y Transportes. EUR 20719 ES. (2003)
- [3] Antonio González García-Conde. Hidrógeno: combustible para vehículos. El Escorial, (23 de Julio de 2007)
- [4] Havva Balat, Elif Kirtay. Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. (2010)
- [5] G. San Miguel, J.Dufour, J. A. Calles, J. A. Botas. La Economía del Hidrógeno. Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible.
- [6] 2008 Smithsonian Institution
- [7] José Ignacio Linares Hurtado y Beatriz Yolanda Moratilla Soria. El hidrógeno y la energía. Cátedra Rafael Mariño. Nuevas Tecnologías Energéticas. Universidad Pontificia Comillas. (2007)
- [8] Mingfei Liu, Ranran Peng, Dehua Dong, Jianfeng Gao, Xingqin Liu, Guangyao Meng. Direct liquid methanol-fueled solid oxide fuel cell. Journal of Power Sources (2008)
- [9] An. Químico. (2006), 102 (4), 5-14

- [10] J.M.Norbeck, J.W.Heffel, T.D.Durbin,B.Tabbara,J.M.Bowden,M.C.Montani, Hydrogen Fuel for Surface Transportation. Society of automotive Engineers Inc. Warrendale,PA,(1996), p.458.
- [11] C.Koroneos, A.Dompros, G.Roumbas, N.Moussiopoulos, International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 1443-1450
- [12] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang. An overview of hydrogen production technologies. (2008)
- [13] Orlando Jorquera C, José Hdez P, Leandro Herrera Z. Producción Biofotolítica de Hidrógeno. Dpto.de Ing.Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.
- [14] Yildiz Kalinci, Arif Hepbasli, Ibrahim Dincer. Biomass-based hydrogen production: A review and analysis. (2009)
- [15] Saxena RC, Seal D, Kumar S, Goyal HB. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review. Renewable and sustainable energy reviews (2008); 12:1909-27
- [16] Dr.Ing. PT René Lesme Jaén. Pirólisis de Biomasa. Experiencia y aplicaciones. CEEFE.
- [17] Boerrigter H, Rauch R. Review of applications of gases from biomass gasification. In: Knoef HAM, editor. Handbook biomass gasification. The Netherlands: Biomass Technology Group (BTG); (2005). p. 211-30

[18] Gregorio Marbán, Teresa Valdés-Solís. Producción de Hidrógeno a partir de Bioalcoholes. Grupo de Materiales Porosos Funcionales. Instituto Nacional del Carbón, CSIC (2006).

[19] Justin O.Neway, Marcel Dekker. Fermentation Process Development of Industrial Organisms. (1989)

[20] Teresa Valdés-Solís. Producción de Hidrógeno a partir de alcoholes. Instituto Nacional del Carbón. University of Oxford. (2009)

[21] J.Rostrup-Nielsen, in:I.T.Horvath (Ed), Encyclopedia of Catalysis, Wiley Inter Science (2003)

[22] Sandra Sá, Hugo Silva, Lúcia Brandao, José M.Sousa, Adélio Mendes. Catalysts for methanol steam reforming. (2010)

[23] Robert A.Dagle and Jamie D.Holladay. Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production. (2007)

[24] J.-P. Shen, C. Song. Catalysis Today 77 (2002) 89-98.

[25] G.A. Olah, A.Goeppert, G.K.S.Prakash, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, 2nd ed., WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim (2006)

[26] <http://química-urjc-biología.wikispaces.com>

- [27] Massimiliano Cimenti and Josephine M.Hill. Direct Utilization of Liquids fuels in SOFC for Portable Applications: Challenges for the selection of Alternative Anodes. (2009)
- [28] L.M.Gómez-Sainero, R.T.Baker, I.S.Metcalf, M.Sahibzada, P.Concepción, J.M.López-Nieto. Investigation of Sm_2O_3 - CeO_2 -supported palladium catalysts for the reforming of methanol: The role of the support. *Applied Catalysis A:General* 294 (2005) 177-187
- [29] Yusheng She, Qi Zheng, Lei Li, Yingying Zhan, Chongqi Chen, Yuanhui Zheng, Xingyi Lin. Rare earth oxide modified CuO/CeO_2 catalysts for the water-gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. (2009) pag.8932
- [30] Eric Bêche, Patrice Charvin, Danielle Perarnau, Stéphane Abanades and Gilles Flamant. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTiyO_z). (2008)
- [31] Luisa M.Gómez-Sainero, Richard T.Baker, Arturo J.Vizcaino, Stephen M.Francis, José A.Calles, Ian S.Metcalf and Juan J.Rodríguez. Steam Reforming of Methanol with Sm_2O_3 - CeO_2 -Supported Palladium Catalysts: Influence of the Thermal Treatments of Catalyst and Support. (2009)
- [32] Miguel A. Peña. XPS en el estudio de materiales inorgánicos. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC.
- [33] Gregory K.Smith, Sen Lin, Wenzhen Lai, Abhaya Datye, Daiqian Xie, Hua Guo. Initial steps in methanol steam reforming on PdZn and ZnO surfaces: Density functional theory studies. *Surface Science*. (2011) 750-759

- [34] Nan Yi, Rui Si, Howard Saltsburg, Maria Flytzani-Stephanopoulos. Steam reforming of methanol over ceria and gold-ceria nanoshapes. *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 87-92