

## Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

## Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

# Catalizadores bimetálicos basados en Ir para producción de hidrógeno mediante el reformado en fase acuosa de glicerol

Tesis que presenta:

## M. en C. Francisco Javier Espinosa Moreno

En opción al título de Doctor en Ciencias en Energía Renovable

Mérida, Yucatán. 30 de noviembre de 2018

#### AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT, por otorgarme la beca no. 389165 para la realización de mis estudios de doctorado, y al proyecto 254667 "Consolidación del Laboratorio de Energía Renovable del Sureste (LENERSE)" y al proyecto 253986.

A mi asesor, Dr. Juan Carlos Chavarría, por confiar en mí y el apoyo en el desarrollo de este proyecto.

A los integrantes del Comité Tutoral: Dra. Beatriz Escobar Morales y Dra. Adriana Reyes

A los revisores, Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega y Dr. Miguel Ángel Ruiz Gómez.

Al Dalian Institute of Chemical Physics ubicado en Dalian, China y al Dr. Wenjie Shen, por las facilidades otorgadas para caracterización de los catalizadores desarrollados.

Al Dr. Putrakumar Ballar por su apoyo en los análisis en TPD y TPR.

A la M. en C. Anel Ivón Castillo Escobedo, por el soporte en los análisis de fisisorción y en las reacciones catalíticas.

A la I.Q. Cintya Marisol Gómez Cáceres y M.C. Jorge Arturo Dominguez Maldonado, por el apoyo en los análisis de cromatografía de masas.

A la Q.I. Tanit Toledano Thompson por el apoyo técnico para la obtención de micrografías SEM y EDX.

A Santiago Duarte por el apoyo en la medición con el analizador de gases.

A Wilian Cauich (LANNBIO CINVESTAV) por las mediciones de XPS

A la Unidad de Energía Renovable y de Materiales Poliméricos por las instalaciones, equipos y materiales prestados durante la duración del proyecto.

A mis compañeros del Posgrado en Energía Renovable, a todos y cada uno por su apoyo y comentarios que me ayudaron a superarme como estudiante y persona.

A mi mamá Carmen Moreno, por criarme y enseñarme valores

A mis padres Silvia Moreno Pérez y José Espinosa Álvarez, por darme la vida y apoyarme

A mi hermano Ricardo Daniel Espinosa Moreno, por estar en todo momento

A mi tía María del Carmen Hernández Moreno, por cuidarme como su hijo

## ÍNDICE GENERAL

LISTADO DE TABLAS
LISTADO DE FIGURAS
RESUMENv
ABSTRACTvi
INTRODUCCIÓN1
CAPÍTULO I ANTECEDENTES
1.1 Glicerol
1.2 Métodos de producción de hidrógeno a partir de glicerol4
1.2.1 Reformado en fase acuosa6
1.3 Estado del arte de la producción de H₂ usando glicerol
1.4 Iridio como catalizador en la producción de H <sub>2</sub> 11
HIPÓTESIS
OBJETIVO GENERAL
OBJETIVOS PARTICULARES15
CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS
2.1 Materiales
2.2 Síntesis de catalizadores
2.2.1 Evaluación de volumen de poro21
2.2.2 Impregnación incipiente
22 22 22 22
23 23 23 23 23 23 23 23 23 23 23 23 23 2
23.2.3.1 Fisisorción de nitrógeno
23.2 Difracción de rayos X (DRX)
2.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)
2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)
2.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR)
2.3.6 Desorción a temperatura programada (TPD)
26 2.4 Actividad catalítica
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de catalizadores	
3.2 Caracterización de catalizadores	
3.2.1 Propiedades texturales	
3.2.2 Difracción de rayos X	
3.2.3 Espectroscopía de energía dispersiva	
3.2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	
3.2.5 Reducción a temperatura programada	
3.2.6 Desorción a temperatura programada (CO <sub>2</sub> )	53
3.3 Actividad catalítica	
CONCLUSIONES	
PERSPECTIVAS	
ANEXO I. CÁLCULOS	
BIBLIOGRAFÍA	¡Error! Marcador no definido.

### LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades físicas del glicerol	2
Tabla 2.1 Materiales	20
Tabla 2.2 Relación de catalizadores sintetizados	21
Tabla 2.3 Condiciones de operación para cada reacción	27
Tabla 3.1 Volumen de poro de CeO <sub>2</sub>	31
Tabla 3.2 Volumen de poro de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31
Tabla 3.3 Propiedades físicas de los catalizadores	34
Tabla 3.4 Relación de peso de los metales en los catalizadores (%)	40
Tabla 3 5 Relación de peso de los metales en los catalizadores modificados con Ca	(% en
peso)	46
Tabla 3.6 Desempeño de los catalizadores a 270°C y 58 bar. Promedio de seis horas	s de
reacción	59
Tabla 3.7 Desempeño de los catalizadores modificados con Ca a 270°C y 58 bar.	
Promedio 6 h de reacción	63

### LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1 Proceso de obtención de biodiesel y glicerol	3
Figura 1.2 Áreas de aplicación del glicerol	4
Figura 1.3 Tasas relativas de la reacción del rompimiento de enlace C-C (blanco),	
reacción de desplazamiento de agua-gas (gris), reacción de metanación (negro)	12
Figura 2.1 Caja de guantes	20
Figura 2.2 Soluciones de los precursores de: a) Cu, b) Ni y c) Ir	22
Figura 2.3 Sistema de calcinación	23
Figura 2.4 Pastilla de catalizador	25
Figura 2.5 Materiales de análisis a temperatura programada	25
Figura 2.6 Reactor de lecho fijo	26
Figura 3.1 Mezcla de solución precursora Ir-Ni y soporte CeO2	32
Figura 3.2 Residuo de IrCl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O en solución de etanol	33
Figura 3.3 Mezcla de solución precursora IrCu y soporte CeO2	33
Figura 3.4 Difractograma de Ir/CeO2	36
Figura 3.5 Difractograma de IrNi/CeO <sub>2</sub>	36
Figura 3.6 Difractograma de IrCu/CeO <sub>2</sub>	37
Figura 3.7 Difractogramas de catalizadores soportados en CeO2 (intensidad en escala	a
logarítmica)	37
Figura 3.8 Difractogramas de catalizadores soportados en La2O3	38
Figura 3.9 Difractogramas de catalizadores soportados en CeO <sub>2</sub> modificados con Ca	
(intensidad en escala logarítmica)	39
Figura 3.10 Difractogramas de catalizadores soportados en La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> modificados con Ca	a.39
Figura 3.11 Mapeo EDX: a) Ir/CeO <sub>2</sub> , b) Ir/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40
Figura 3.12 Mapeo EDX IrCu/CeO <sub>2</sub>	41
Figura 3.13 Mapeo EDX IrCu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41
Figura 3.14 Mapeo EDX IrNi/CeO <sub>2</sub>	42
Figura 3.15 Mapeo EDX IrNi/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42
Figura 3.16 Mapeo EDX Ir/CeO <sub>2</sub> (Ca)	43
Figura 3.17 Mapeo EDX IrCu/CeO <sub>2</sub> (Ca)	44
Figura 3.18 Mapeo EDX IrNi/CeO <sub>2</sub> (Ca)	45
Figura 3.19 Componentes Ir 4f de los catalizadores	47
Figura 3.20 Componentes Ir 4f de los catalizadores modificados con Ca	48
Figura 3.21 Perfil de reducción de Ir/CeO <sub>2</sub> e Ir/CeO <sub>2</sub> (Ca)	49
Figura 3.22 Perfil de reducción de IrNi/CeO <sub>2</sub> e IrNi/CeO <sub>2</sub> (Ca)	50
Figura 3.23 Perfil de reducción de IrCu/CeO <sub>2</sub> e IrCu/CeO <sub>2</sub> (Ca)	50
Figura 3.24 Perfil de reducción de Ir/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Ir/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ca)	51
Figura 3.25 Perfil de reducción de IrNi/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e IrNi/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ca)	52
Figura 3.26 Perfil de reducción de IrCu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e IrCu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ca)	53
Figura 3.27 Perfil de desorción de CO <sub>2</sub> de Ir/CeO <sub>2</sub> e Ir/CeO <sub>2</sub> (Ca)	53
Figura 3.28 Perfil de desorción de CO <sub>2</sub> de IrNi/CeO <sub>2</sub> e IrNi/CeO <sub>2</sub> (Ca)	54

Figura	3.29 Perfil de desorción de CO <sub>2</sub> de IrCu/CeO <sub>2</sub> e IrCu/CeO <sub>2</sub> (Ca)	54
Figura	3.30 Perfil de desorción de CO <sub>2</sub> de Ir/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Ir/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ca)	55
Figura	3.31 Perfil de desorción de CO2 de IrNi/La2O3 e IrNi/La2O3(Ca)	56
Figura	3.32 Perfil de desorción de CO <sub>2</sub> de IrCu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e IrCu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ca)	56
Figura	3.33 Producción de H <sub>2</sub> de los catalizadores	57
Figura	3.34 Selectividad a H <sub>2</sub> de los catalizadores	57
Figura	3.35 Conversión de C a gas de los catalizadores r	58
Figura	3.36 Producción de H <sub>2</sub> de los catalizadores modificados con Ca	61
Figura	3.37 Selectividad a H <sub>2</sub> de los catalizadores modificados con Ca	61
Figura	3.38 Conversión de C a gas de los catalizadores modificados con Ca	62

#### RESUMEN

El reformado en fase acuosa de glicerol es un método de producción de hidrógeno que presenta ventajas como la eliminación de la vaporización del sustrato y la reducción de CO en los gases obtenidos. Para maximizar la producción de H<sub>2</sub>, se necesitan catalizadores activos en la escisión de enlaces C-C y en la reacción de desplazamiento agua-gas, pero que actúen como inhibidores en la reacción de la metanación.

En este trabajo se propone el desarrollo de catalizadores bimetálicos, usando iridio como metal principal, y níquel o cobre como metal secundario.

Los catalizadores se sintetizaron mediante el método de impregnación incipiente, realizando un goteo de la solución acuosa de las sales precursoras (IrCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) sobre los soportes correspondientes (CeO<sub>2</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo mediante Difracción de Rayos X, Reducción a Temperatura Programada, Desorción a Temperatura Programada, Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X y análisis textural mediante fisisorción de N<sub>2</sub>. La actividad catalítica se evaluó en un reactor de lecho fijo en ausencia de aire, alimentando una solución acuosa de glicerol al 10% en peso a 270°C y 58 bar.

También se evaluaron catalizadores con soportes fueron modificados con Ca, con la finalidad de aumentar la basicidad.

Con esta investigación, se estudiaron las propiedades del Iridio en la producción de H<sub>2</sub> a través del reformado en fase acuosa del glicerol y se analizó el efecto sinérgico al adicionar un metal secundario.

#### ABSTRACT

Glycerol aqueous phase reforming is a promising hydrogen production method due to its many advantages compared to steam reforming such as elimination of the vaporization of the substrate and the reduction of CO in the gases obtained. To maximize the production of  $H_2$ , active catalysts are needed in the cleavage of C-C bonds and in the water-gas displacement reaction, but they act as inhibitors in the reaction of methanation, since it consumes hydrogen.

In this work, the development of bimetallic catalysts is proposed, using iridium as the main metal, and nickel or copper as the secondary metal.

The catalysts were synthesized by the incipient impregnation method, dripping the aqueous solution of the precursor salts (IrCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) onto the corresponding supports (CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The characterization of the catalysts was carried out by X-Ray Diffraction, H<sub>2</sub>-Temperature Programmed Reduction, CO<sub>2</sub>-Temperature Programmed Desorption, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, X-Ray energy dispersion spectroscopy and textural analysis by N<sub>2</sub> physisorption. The catalytic activity was evaluated in a fixed-bed reactor in the absence of air, feeding an aqueous glycerol solution at 10% by weight at 270 ° C and 58 bar.

Subsequently, catalysts were evaluated whose supports were modified by impregnating Ca, with the purpose of increasing the basicity.

With this research, the properties of Iridium in the production of H<sub>2</sub> through the reformation in aqueous phase of glycerol were studied and the synergic effect was analyzed by adding a secondary metal.

#### INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles han sido la principal fuente energética utilizada en el mundo para solventar las necesidades de la sociedad, con una contribución en el consumo de energía primaria mundial del 67% en 2015 [1]. Sin embargo, existen múltiples cuestiones negativas de las que se ya se ha hablado ampliamente como la reducción de las reservas de crudo o los efectos nocivos al ambiente y seres vivos debido a la contaminación por emisiones [2-6]. Por ello se han buscado alternativas que disminuyan el uso del petróleo hasta, tal vez, reemplazarlo completamente como fuente energética. Una de dichas alternativas es la energía renovable, siendo una de las principales ramas la energía del hidrógeno que, si bien no es una fuente de energía como tal sino un vector energético, se puede aprovechar a través de su uso en celdas de combustible [7-9]. Uno de los inconvenientes del hidrógeno es que se tiene que extraer o producir a partir de otros compuestos. Diversos métodos de obtención se han estudiado como la pirólisis, electrólisis, procesos bioquímicos con bacterias y algas, así como el reformado de gases, alcoholes y aceites, entre otros [10-14]. Una opción sobresaliente es el Reformado en Fase Acuosa, proceso donde reacciona un sustrato a temperaturas bajas-medias en presencia de un catalizador, dividiendo las moléculas y obteniendo hidrógeno y dióxido de carbono [15]. De los sustratos aprovechables para la producción de hidrógeno, destaca el glicerol, considerado subproducto en la elaboración de biodiesel. De dicho proceso, aproximadamente un 10% en peso de los aceites y grasas usados se convierten en glicerol. A pesar de sus múltiples usos en áreas como la medicina y cosmética, el merado es limitado y permite una búsqueda de otros usos o aplicaciones que resulten en un valor agregado [16-18].

## CAPÍTULO I ANTECEDENTES

#### 1.1 Glicerol

El glicerol, también llamado 1, 2, 3 –propanotriol, alcohol glicérico, propanotriol, trihidroxipropano y comúnmente glicerina, es un líquido incoloro e inodoro, viscoso y soluble en agua debido a sus grupos hidroxilos con fórmula molecular enunciada como  $C_3H_5(OH)_3$  o  $C_3H_8O_3$  [19]. Las propiedades fisicoquímicas del glicerol se enlistan en la tabla 1.1 [20].

Propiedad	Valor	
Masa molar (g/mol)	92.09	
Densidad relativa (kg/m <sup>3</sup> )	1260	
Viscosidad (Pa.s)	1.41	
Punto de fusión (°C)	18	
Punto de ebullición a 101.3 kPa (°C)	290	
Punto de inflamabilidad (°C)	177	
Calor específico (kJ/kg)	2435 (25°C)	
Calor de vaporización (kJ/k-mol)	82.12	
Conductividad térmica (W/m.K)	0.28	
Calor de formación (kJ/mol)	667.80	
рН	63.40	

Tabla 1.1 Propiedades físicas del glicerol

El glicerol se puede obtener a partir del propileno de manera sintética, de fermentación microbiana y mediante la producción de jabón o biodiesel, donde es considerado un subproducto [19-21]. El biodiesel, descrito por la ASTM (American Society for Testing and Material Standard) es un combustible compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, obtenidos de grasas animales o aceites vegetales. El biodiesel se produce comúnmente mediante la transesterificación y en la figura 1.1 se presenta un esquema de los pasos de reacción involucrados en la transesterificación de triglicéridos, dando como productos finales biodiesel y glicerol [22]. En dicho proceso, se produce glicerol aproximadamente en un 10% en peso del biodiesel obtenido. [16-20]. Las principales áreas de uso son la industria cosmética y alimenticia con más del 60% del

consumo total, como se observa en la figura 1.2 [20]. Por ejemplo, en los cosméticos se utiliza como humectante. En la industria farmacéutica se utiliza en medicamentos para infecciones óticas, jarabes de tos, anestésicos, entre otros.



Figura 1.1 Proceso de obtención de biodiesel y glicerol



Figura 1.2 Áreas de aplicación del glicerol

El consumo de aceites y grasas se distribuía entre industria, comida y alimentación animal con un aporte de 14%, 6% y 80%, respectivamente; pero se estima que la contribución industrial incrementará a 26% en 2020 a causa de la producción de biodiesel [23]. En el 2017, solo en Norteamérica se produjeron cerca de 5.7 millones de toneladas de biodiesel [24], es decir, 57 mil toneladas de glicerol. Con esta tendencia de crecimiento surgen oportunidades para el aprovechamiento de glicerol que incrementan la viabilidad de la producción de biodiesel. La conversión de glicerol a compuestos químicos y combustibles mediante oxidación, deshidratación, pirólisis, entre otros es un campo relevante. Por ejemplo, la esterificación y transesterificación de glicerol producen ésteres poliglicéridos y monoglicéridos, que pueden ser usados en la industria cosmética, farmacéutica y alimenticia [25]. Otros compuestos obtenibles a partir del glicerol son ácido láctico, acroleína, propilenglicol, propanol, ácido acrílico, ácido cítrico, ácido propiónico, 1,3-propanediol, dihidroxiacetona, entre otros [16, 17, 26-28]. También se pueden producir combustibles a partir de glicerol, un aspecto importante para el sector energético.

#### 1.2 Métodos de producción de hidrógeno a partir de glicerol

El glicerol puede ser reformado para la producción de hidrógeno mediante diversos procesos, entre los que se encuentran la oxidación parcial, el reformado de vapor, el reformado autotérmico y el reformado en fase acuosa. Este último será el método empleado en este proyecto de investigación y se analizará con mayor profundidad en la sección **1.2.1**.

i) Reformado de vapor. Es el proceso que más se ha estudiado, y es un método en donde se produce H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> cuando el sustrato reacciona con vapor de agua en presencia de un catalizador, de acuerdo a la ecuación 1.1 [29]. La ecuación 1.2 es la reacción completa del reformado con vapor de agua usando glicerol como sustrato. En las ecuaciones 1.3 y 1.4 se presentan las reacciones involucradas en el proceso. Sin embargo, una posible reacción presente es la metanación, indeseable dado que consume hidrógeno, reduciendo su rendimiento (ecuación 1.5) [30].

sustrato 
$$(C_n H_m O_p)$$
 + vapor  $\rightarrow$  óxidos de carbón + hidrógeno (1.1)

$$C_3H_8O_3(g) + 3H_2O(g) \to 3CO_2(g) + 7H_2(g)$$
 (1.2)

Descomposición de glicerol: 
$$C_3 H_8 O_3 \xrightarrow{H_2 O} 3CO_2 + 4H_2$$
 (1.3)

Desplazamiento agua-gas  $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$  (1.4)

Metanación: 
$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$
 (1.5)

Se lleva a cabo a altas temperaturas y bajas presiones. Sin embargo, la reacción de desplazamiento agua-gas se inhibe a elevadas temperaturas.

 ii) Oxidación parcial. En este proceso, que puede llevarse a cabo sin catalizador, el sustrato reacciona en relaciones sub-estequiométricas con oxígeno. La reacción resulta en la generación de calor y temperaturas elevadas [31].

$$C_n H_m O_p + aire \rightarrow \acute{o}xidos \ de \ carbono + hidrógeno + nitrógeno$$
(1.6)

 iii) El reformado autotérmico, por otro lado, es un proceso que se lleva a cabo en presencia de un catalizador y puede considerarse como la unión del reformado de vapor y la oxidación parcial, pues ingresa aire, agua y combustible [31].

$$C_n H_m O_p$$
 + aire + vapor  $\rightarrow$  óxidos de carbono + hidrógeno + nitrógeno (1.7)

#### 1.2.1 Reformado en fase acuosa

La producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos está regida por las condiciones termodinámicas del reformado de vapor de alcanos, proceso que es favorecido a temperaturas mayores a 400°C (mayores a 620°C para metano). Por otro lado, el reformado de vapor de hidrocarburos oxigenados es termodinámicamente favorable a temperaturas menores que las requeridas por alcanos con la misma cantidad de átomos de carbono. Además, la reacción de desplazamiento de agua-gas también es más favorable a menores temperaturas. Sin embargo, el reformado de vapor de hidrocarburos oxigenados está limitado debido a la presión de vapor. Con esto se establece que al realizarse el reformado de hidrocarburos oxigenados, pero en fase acuosa, se podrían aprovechar compuestos con volatilidades limitadas.

El reformado en fase acuosa fue identificado por primera vez por Dumesic en el 2002 [32]. Las reacciones presentes en el reformado en fase acuosa de glicerol son similares a las que ocurren en el reformado de vapor (ecuación 1.2), sin embargo, con las condiciones utilizadas el agua permanece en estado líquido, siendo la reacción global la ecuación siguiente:

$$C_3H_8O_3(g) + 3H_2O(I) \to 3CO_2(g) + 7H_2(g)$$
 (1.8)

Este proceso presenta múltiples ventajas, entre las que pueden destacarse las siguientes, de acuerdo a Davda y col. [33]:

- se elimina la necesidad de vaporizar, reduciendo la energía utilizada en el proceso
- existe baja formación de CO debido a que el proceso ocurre a temperaturas que hacen termodinámicamente favorable la reacción de desplazamiento agua-gas (T<450 °C),</li>

- iii) se minimizan las reacciones de descomposición que ocurren comúnmente cuando los carbohidratos se calientan a temperaturas elevadas, como la deshidratación y caramelización [34].
- iv) Los sustratos usados (compuestos oxigenados) no son inflamables ni tóxicos
- v) Se puede producir H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en un proceso de baja temperatura y en un solo paso

De acuerdo con Cortright [32] y Shabaker [35], el proceso de producción de H<sub>2</sub> a partir de glicerol mediante el reformado en fase acuosa comprende el rompimiento de enlaces C-C y C-H para formar especies CO en la superficie del catalizador, donde posteriormente reaccionan con agua obteniéndose como productos H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a través de la reacción de desplazamiento agua-gas. De lo anterior se deduce que para el reformado en fase acuosa se requiere de un catalizador que sea activo en el rompimiento de enlaces C-C y en la reacción de desplazamiento agua-gas. Sin embargo, se busca que el catalizador inhiba o sea poco activo en el rompimiento de enlaces C-O y la metanación.

#### 1.3 Estado del arte de la producción de H<sub>2</sub> usando glicerol

Muchos de los trabajos relacionados con el uso de glicerol para producción de hidrógeno han sido realizados mediante el reformado en fase vapor. A continuación, se presentan brevemente algunos de ellos.

Hirai y col. [30] utilizaron múltiples metales soportados en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acuerdo a sus resultados, el orden de la actividad obtenida descendía Ru≈Rh>Ni>Ir>Co>Pt>Pd>Fe. Posteriormente, evaluaron Ru soportado en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo, con temperatura de 500-600°C y presión atmosférica. La mayor conversión de glicerol fue alcanzada a 600°C usando Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Soares y col. [36] investigaron el uso de Pt como catalizador para la producción de gas de síntesis a partir de glicerol. Usaron como soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, MgO/ZrO<sub>2</sub> y C, obteniendo la mayor estabilidad en el transcurso de 30 h para este último.

Slinn y col. [37] compararon el uso de glicerol puro y glicerol obtenido como subproducto de la producción de biodiesel verde. Estudiaron el efecto de la temperatura y de la velocidad de flujo, usando un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> además de una SOFC para evaluar la deposición de carbono. Realizaron un análisis termodinámico y encontraron las condiciones óptimas de reformado a 880°C con flujo de 0.12 mol/min de glicerol. Para el caso del glicerol subproducto, el rendimiento fue del 70% del obtenido por el glicerol puro.

Adhikari y col. [38] realizaron el reformado de vapor con glicerol utilizando Ni soportado en MgO, CeO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>. Obtuvieron la mejor selectividad hacia H<sub>2</sub> y el mejor rendimiento de H<sub>2</sub> con los catalizadores de Ni/MgO a 650°C.

Por otro lado, dentro de las investigaciones más relevantes en torno al reformado en fase acuosa se encuentran las siguientes:

Özgür y col. [18] estudiaron las condiciones del proceso para obtener el mayor rendimiento de H<sub>2</sub>. Utilizaron un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en dos sistemas: un reactor batch y uno de lecho fijo. El efecto de la temperatura (160-280°C) se investigó en el sistema batch con una solución acuosa de glicerol al 80%, y observaron que a partir de 240°C aproximadamente, se incrementa la producción de alcanos indeseables. A temperaturas superiores a 280°C, incrementan las reacciones que resultan en componentes tóxicos. También determinaron que a temperaturas debajo de 230°C se llevan a cabo reacciones indeseables, pero a niveles tolerables. Sin embargo, también bajo 230°C la conversión disminuye. El efecto de la concentración y flujo de alimentación se estudió en el reactor de lecho fijo a 230°C, con flujo de alimentación entre 0.01 y 0.5 ml/min, con concentraciones entre 5 y 80% en peso de glicerol en agua. Observaron que la mayor tasa de flujo de gas producto se obtuvo con un flujo de alimentación de 0.1 ml/min, debido a la reducción de transferencia de masas. No obstante, a valores superiores de 0.1 ml/min, el tiempo de residencia disminuye y la velocidad de reacción no fue suficientemente alta. Por otro lado, la tasa de flujo del gas producto incrementa con la disminución de la concentración de glicerol en la solución, debido que a concentraciones muy elevadas de glicerol no hay suficiente agua para que se lleve a cabo la conversión completa de éste.

Wen y col. [39] analizaron el efecto del metal (Pt, Ni, Co y Cu soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en las actividades y selectividades del reformado acuoso de glicerol; de igual manera, estudiaron el efecto del soporte en catalizadores de Pt utilizando, además de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbón activado

8

(AC), SiO<sub>2</sub>, MgO, HUSY (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4.8) y SAPO-11 (Si<sub>0.129</sub>Al<sub>0.499</sub>P<sub>0.397</sub>O<sub>2</sub>). Al comparar al Pt, Ni, Co y Cu soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtuvieron mayor conversión con Pt y menor conversión con Cu; tasa de rendimiento de producción de hidrógeno similar para ambos metales y una composición de H<sub>2</sub> en el gas producto de 69.7 y 94.5 mol%, respectivamente. De estos catalizadores, el cobre presentó la menor conversión a alcanos (0%), mientras que el Ni, Pt y Co obtuvieron 18, 5.8 y 5.6 mol%. Sin embargo, en el lapso de operación de 240 min, la tendencia de los diferentes metales varió considerablemente, siendo el Pt el único que mantuvo una estabilidad con poca variación en la tasa de producción de hidrógeno; la tasa de los demás metales disminuvó considerablemente, mostrando una desactivación notable. En el aspecto del soporte, la conversión a gas de mayor a menor fue de HUSY, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AC, MgO, SAPO-11 y SiO<sub>2</sub>. La mayor producción de H<sub>2</sub> se obtuvo con MgO. Sin embargo, con HUSY se obtuvo mayor concentración de alcanos (6.8 mol%), mientras que MgO tuvo la menor concentración (1.9 mol%). La mayor tasa de producción de H<sub>2</sub> fue nuevamente para el Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y el segundo fue MgO. Se observó una tendencia más estable durante 240 min utilizando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, con Ac y HUSY la tasa de producción fue incrementando, mientras que con MgO y SAPO-11 disminuyó. Los autores concluyeron que la naturaleza del metal, así como la acidez-basicidad y la estabilidad térmica del soporte afectan la actividad y estabilidad para la producción de hidrógeno a partir de glicerol mediante reformado en fase acuosa, además de determinar la composición de los gases producidos. El platino con soporte básico dio una mayor concentración molar de hidrógeno, y el soporte ácido tiende a incrementar la formación de alcanos.

Menezes y col. [40] evaluaron Pt con diversos soportes: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO. El reformado de glicerol se llevó a cabo en un reactor batch PARR a 225°C y presión autógena. Aunque determinaron que el Pt/ZrO<sub>2</sub> fue el sistema más activo con mayor velocidad de reacción y una conversión al doble que la alcanzada por el Pt/CeO<sub>2</sub> (26 vs 13%), se observó que, en la composición molar, existía mayor cantidad de hidrógeno para el CeO<sub>2</sub> que para el ZrO<sub>2</sub>.

Guo y col. [41] llevaron a cabo un análisis del efecto de las propiedades básicas del soporte en la producción de hidrógeno mediante APR de glicerol y la correlación entre WGS y APR. Utilizaron Pt soportado en MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>. Realizaron las pruebas de actividad catalítica en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable. El reformado se llevó a cabo a 225°C y 2.76 MPa. Por otro lado, la reacción de desplazamiento agua-gas se realizó en un reactor de lecho fijo a 225°C y presión atmosférica. La mayor velocidad de producción de hidrógeno la alcanzó el catalizador Pt/MgO a 25 h. Sin embargo, el reactor se bloqueó debido a la baja estabilidad hidrotérmica del MgO, lo que hace imposible que se utilice por tiempos prolongados.

Manfro y col. [42] evaluaron la producción de hidrógeno de catalizadores de níquel soportados en CeO<sub>2</sub> a través del reformado en fase acuosa de glicerol. El punto de estudio fue la variación del método de síntesis: impregnación húmeda, co-precipitación y combustión. Las pruebas catalíticas se realizaron usando 200 mg de catalizador y una solución acuosa de 1 o 10% en peso de glicerol, en un reactor batch autoclave. Obtuvieron una conversión máxima del 30% a 270 °C con solución acuosa de 1% en peso de glicerol, con fracción molar de hidrógeno mayor al 70%, y una menor formación de metano al comparar con catalizadores de níquel soportados en alúmina.

Shabaker y col. [35] evaluaron el reformado en fase acuosa de hidrocarburos oxigenados (sorbitol, glicerol y etilenglicol) con catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Raney-Ni y Raney-NiSn a 225 y 265 °C (presiones de 25.8 y 51.3 bar, respectivamente) en un reactor batch de acero inoxidable. Las soluciones acuosas contenían 1 o 5% en peso del hidrocarburo oxigenado, y se alimentaron a velocidades entre 0.06 y 0.40 cm<sup>3</sup>/min durante 6 h. La selectividad hacia hidrógeno varió, de 75 (Pt) a 81% (NiSn) a 225 °C y de 51 (Pt) a 75% (NiSn) a 265 °C, con menor selectividad hacia alcanos del NiSn para ambas temperaturas.

Luo y col. [43] estudiaron el efecto de la composición del catalizador y las condiciones de reacción en el reformado en fase acuosa usando catalizadores de Pt. Los catalizadores fueron sintetizados mediante impregnación incipiente en soporte de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y probados catalíticamente en un reactor de lecho fijo. En el aspecto de la carga metálica y su efecto en el desempeño del catalizador, probaron cantidades equivalentes al 0.3, 0.6, 0.9 y 1.2% en peso (220°C, 2.50 MPa, 5% en peso de glicerol en agua, 0.05 ml/min, 1 g de catalizador). Los catalizadores con carga de 0.9% en peso obtuvieron los mejores resultados de rendimiento de hidrógeno y conversión de carbón a gas, aunque la selectividad hacia hidrógeno y metano fueron muy similares en todas las cargas, con excepción del catalizador con 0.3% en peso. En el análisis del efecto de la temperatura y presión, evaluaron 180, 200 y 220 °C con presiones correspondientes 1.14, 1.71 y 2.50 MPa, respectivamente, obteniendo los mejores resultados a 220 °C.

King y col. [44] investigaron el reformado en fase acuosa del glicerol con catalizadores de Pt-Re soportados en carbón, sintetizados por impregnación incipiente. Las pruebas

10

catalíticas se realizaron en un microreactor de un canal. Suministraron una solución acuosa de 10% en peso de glicerol usando una bomba digital HPLC. La temperatura fue de 225°C, presión de 420 Psi y WHSV 5/h. La adición de Re tuvo un impacto significativo en la conversión pasando de 5.3% (3%Pt/C) a 52.4% (3%Pt-1%Re/C) y 88.7% (3%Pt-3%Re/C), incluso cuando la selectividad hacia H<sub>2</sub> disminuyó (56.5, 30.8 y 24.5%, respectivamente) favoreciendo la selectividad hacia alcanos. Otro efecto que estudiaron fue la adición de KOH a la solución acuosa, en donde incrementaron la conversión del glicerol (5.3 a 41.5%, 52.4 a 77.2% y 88.7 a 89.4% para 3%Pt/C, 3%Pt-1%Re/C y 3%Pt-3%Re/C, respectivamente).

#### 1.4 Iridio como catalizador en la producción de H<sub>2</sub>

A pesar de que el níquel ha sido utilizado ampliamente debido a su bajo costo y a que exhibe buena actividad para el rompimiento de enlaces C-C, se ha visto que también se presenta el proceso de metanación de manera significativa cuando es utilizado. Por ello, se han estudiado diversos materiales para determinar la viabilidad de uso como catalizador en la producción de hidrógeno mediante el reformado de carbohidratos. Uno de los materiales que menos se han estudiado es el iridio.

Se han realizado investigaciones usando Ir en el reformado con vapor. Zhang y col. [45] evaluaron catalizadores de Ir, Ni y Co soportados en CeO<sub>2</sub> usando etanol y glicerol. Reportaron una mayor selectividad para el H<sub>2</sub> con catalizadores de Ir, comparado con Ni. Los autores concluyeron que existió un contacto íntimo entre las partículas de Ir con el CeO<sub>2</sub>, debido a procesos redox mediados por la ceria. En otra investigación de Zhang [46] evaluaron nuevamente Ir/CeO<sub>2</sub> utilizando etanol en el reformado en fase vapor, determinando los mecanismos de la reacción y la estabilidad del catalizador. Además de la actividad significativa del Ir/CeO<sub>2</sub> en el reformado de etanol a temperaturas superiores a 400°C, los autores concluyeron que el CeO<sub>2</sub> previene la sinterización de las partículas de Ir y facilita la gasificación de coque. Otra investigación con Ir/CeO<sub>2</sub> fue la llevada a cabo en el 2011 por Wang y col. [47] en donde analizaron el aumento de la estabilidad catalítica con un promotor de PrOx en el reformado de etanol con vapor.

Uno de los estudios pioneros en el reformado en fase acuosa, es el desarrollado por Davda y col. [48] en el que evaluaron Ni, Pd, Pt, Ru, Rh e Ir soportados en sílica en reformado en

fase acuosa de etilenglicol a 210 y 225 °C. Los catalizadores fueron sintetizados por diferentes métodos (Ru y Ni, deposición por evaporación; Pd y Pt, por intercambio iónico; Rh e Ir, por impregnación incipiente). El Ru obtuvo la conversión más alta de los metales utilizados. Sin embargo, en el análisis de TOF de H<sub>2</sub>, obtuvo valores muy bajos (5 y 20 x10<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) comparados con el Pt, que obtuvo 75 y 275x10<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (con conversión de 8.6 y 21%, respectivamente). Entre los aspectos importantes en este trabajo, se encuentran las consideraciones termodinámicas, de selectividad y cinéticas que determinaron del proceso de reformado en fase acuosa. Respecto a las consideraciones cinéticas, establecieron una comparación de las tasas relativas de las reacciones importantes del proceso (rompimiento de enlaces C-C, desplazamiento de agua-gas y metanación) en un gráfico donde se reunía información recabada de las tres reacciones llevadas a cabo por autores diferentes de manera independiente. En la figura 1.4 (la tasa de una reacción en particular es comparable entre los metales, pero las tasas de diferentes reacciones de un metal en específico no se pueden comparar entre sí). Se observa el gráfico presentado por Davda, en donde se reúnen los resultados de investigaciones de Sinfelt [49], Grenoble [50] y Vannice [51] referentes al rompimiento de enlaces C-C, desplazamiento de agua-gas y metanación respectivamente. Se denota que el iridio es el segundo metal con menor tasa de metanación y el tercero con mayor actividad en el rompimiento de enlaces C-C. No obstante, exhibe una baja actividad en la reacción de desplazamiento agua-gas, lo que puede derivar en envenenamiento del catalizador por CO.



Figura 1.3 Tasas relativas de la reacción del rompimiento de enlace C-C (blanco), reacción de desplazamiento de agua-gas (gris), reacción de metanación (negro)

La reacción de desplazamiento agua-gas es un paso muy importante en el reformado en fase acuosa, dado que, como ya se ha mencionado, teóricamente obtendríamos 3 moléculas más de hidrógeno además de las 4 moléculas obtenidas por el simple rompimiento de enlaces C-C del glicerol.

Por lo tanto, la idea de adicionar un segundo metal o promotor para mejorar el desempeño en este aspecto ha originado diversas investigaciones.

Por ejemplo, Miyao y col. [52] investigaron el reformado en fase acuosa de metanol con catalizadores de Ir-Re soportados en MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> sintetizados por impregnación. La reacción se realizó en una autoclave a 378 K y 0.30 MPa. Como la frecuencia de transformación de H<sub>2</sub> del Ir/SiO<sub>2</sub> fue la más baja, decidieron estudiar el efecto de Re, Ru, Ce, Mn, Mo, W y Sn como aditivos. De una tasa de producción de H<sub>2</sub> de 33.9 µmol/h g del Ir/SiO<sub>2</sub>, se incrementó a 119.8 µmol/h-g con el catalizador de Ir-Re/SiO<sub>2</sub>, con Ru, Ce, Mn y Mo la tasa incrementó a 61.7, 59.2, 49.1 y 43.5 µmol/h g, mientras que, para W y Sn, disminuyó a 26.1 y 16.2 µmol/h g, respectivamente. Posteriormente analizaron el efecto de la carga de Re en el catalizador de Ir, y notaron que conforme incrementa el porcentaje en peso de Re, también incrementa la tasa de producción de H<sub>2</sub>. Por último, analizaron el efecto del soporte con Ir-Re. La tasa de producción más alta fue del ZrO<sub>2</sub>, con 158 µmol/h g, aunque su frecuencia de transformación fue de 1.03x10<sup>-3</sup> /s. Por otro lado, la segunda tasa más alta fue la de CeO<sub>2</sub> con 100 µmol/h g, y tuvo la más alta frecuencia de transformación con 2.76x10<sup>-3</sup> /s. Los autores concluyeron que la alta actividad catalítica del CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> se debe a la buena interacción con las especies de Ir.

Recientemente Nozawa y col. [53] evaluaron el efecto de la adición de Re en catalizadores de Rh, Ir, Ru y Pt soportados en TiO<sub>2</sub>, para el reformado en fase acuosa de etanol. De acuerdo a sus resultados, la actividad de los catalizadores monometálicos, determinada por la cantidad de H<sub>2</sub> producida, disminuyó en el orden Rh>Ir>Ru>Pt, mientras que la conversión de etanol fue Ru>Rh>Ir>Pt. Cuando adicionaron Re a los catalizadores, notaron que incrementó la cantidad de H<sub>2</sub> en la fase gaseosa y hubo una reducción en la producción de metano (a excepción del Rh, en el cuál se duplicó). Para el caso del Ir, al adicionar Re la concentración de H<sub>2</sub> en la fase gaseosa incrementó de 40.9 a 86.6 mmolg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, la concentración de CO disminuyó de 6.2 a 5.6 mmolg<sub>cat</sub><sup>-1</sup> y la conversión de etanol incrementó de 5.9 a 14.7%. Se distingue al Ir entre los catalizadores por la relación H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. El Pt tuvo

bajas concentraciones de H<sub>2</sub> y la conversión incrementó ligeramente de 4.3 a 5.5% con la adición de Re.

Se han desarrollado catalizadores bimetálicos de iridio y níquel en trabajos como el de Nakagawa y col. [54] donde analizaron la transformación de metano en gas de síntesis mediante oxidación parcial, y buscaron disminuir las cantidades de ambos metales al mismo tiempo de evitar la deposición de carbón en el níquel. Como soportes usaron La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO y SiO<sub>2</sub>, obteniendo la mejor actividad catalítica con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, He y col. [55] también emplearon Ni-Ir con la finalidad de producir H<sub>2</sub> a partir de la descomposición de hidracina hidratada (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), incrementando la selectividad de H<sub>2</sub> de 93% usando Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 99% usando Nilr<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Yang y col. [56] investigaron catalizadores Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para producción de H<sub>2</sub> a partir de reformado de vapor oxidativo de glicerol, con el agregado de usar dopantes (Mg, Ca, Na). Resaltan la importancia del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte debido a que puede estabilizar las partículas de metal mediante disolución y exsolución del Ir en el soporte para evitar la sinterización térmica. Además, se previene la deposición de coque mediante las siguientes reacciones:

$$La_2O_3 + CO_2 \leftrightarrow La_2O_2CO_3 \tag{1.9}$$

$$La_2O_2CO_3 + C \rightarrow La_2O_3 + 2CO \tag{1.10}$$

Con la adición de Ca como promotor se obtuvo una mayor estabilidad a lo largo del tiempo de reacción, manteniendo la conversión y concentración de gases constante durante un período de 100 h de trabajo.

#### JUSTIFICACIÓN

Una décima parte del peso de los aceites y grasas usadas en la producción de biodiesel termina transformada en glicerol. Aunque el glicerol es utilizado en diversos productos, es a veces considerado como residuo de poco valor. Para dar un valor agregado y aprovechar

al máximo los materiales usados en la producción de biodiesel, el glicerol puede ser utilizado en la producción de H<sub>2</sub> a través de su reformado. Aunque diversos catalizadores han sido estudiados, el Iridio es un material que se ha analizado escasamente y ha demostrado poseer gran actividad y selectividad hacia la producción de H<sub>2</sub>. Sin embargo, una de sus desventajas es la baja actividad en la reacción de desplazamiento de agua-gas, paso fundamental en la obtención de un mayor rendimiento de H<sub>2</sub>. Por lo tanto, es necesario realizar un estudio en donde se busque superar esa barrera para maximizar la producción de H<sub>2</sub>, de modo que se aproveche de la mejor manera un residuo con gran potencial. El uso de Ni en el catalizador bimetálico favorecerá la actividad del rompimiento de enlaces C-C y en la reacción de desplazamiento agua-gas, sin embargo, presenta actividad en el proceso de metanación. Por otro lado, el Cu presenta alta actividad en la reacción de desplazamiento de agua-gas y nula metanación, pero tampoco posee actividad en el rompimiento de enlaces C-C. La unión de las propiedades de estos materiales sugiere un mejoramiento en el desempeño del reformado de glicerol para obtención de hidrógeno.

#### **HIPÓTESIS**

La adición de metales activos en el rompimiento de enlaces C-C (Ni) y en la reacción de desplazamiento de agua-gas (Cu) en catalizadores de iridio depositados en soportes básicos (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub>), producirá hidrógeno en el reformado en fase acuosa de glicerol obteniendo bajas cantidades de CO y CH<sub>4</sub>. El incremento de la basicidad de los soportes mediante la adición de Ca mejorará el desempeño de los catalizadores.

#### **OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar catalizadores Ir-M (M=Ni, Cu) para la producción de H<sub>2</sub> a través del reformado en fase acuosa del glicerol.

#### **OBJETIVOS PARTICULARES**

- ✓ Sintetizar catalizadores bimetálicos basados en iridio utilizando Ni y Cu con diferentes soportes (CeO₂ y La₂O₃)
- ✓ Evaluar el efecto del Ca como promotor de basicidad en el catalizador.

- ✓ Evaluar la actividad de los catalizadores en la producción de H₂.
- ✓ Analizar el efecto de la temperatura en la selectividad, rendimiento y conversión

## CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS

#### 2.1 Materiales

En la tabla 2.1 se presentan los materiales usados y su función en el desarrollo del proyecto.

Material	Función
IrCl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	Precursor metálico
$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Precursor metálico
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	Precursor metálico
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Promotor
CeO <sub>2</sub>	Soporte
$La_2O_3$	Soporte
Glicerol	Sustrato

Tabla	2.1	Materiales

#### 2.2 Síntesis de catalizadores

En esta sección se describen los pasos para el desarrollo de los catalizadores. Las restricciones que se encontraron en la síntesis, así como las soluciones elegidas, se detallan en la sección de resultados.



Figura 2.1 Caja de guantes

#### 2.2.1 Evaluación de volumen de poro

Se realizó la evaluación del volumen de poro de los soportes (CeO<sub>2</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para determinar el volumen de la solución acuosa de sales precursoras a impregnar. Se tomaron muestras de cada soporte dentro de una caja de guantes (figura 2.1) con atmósfera inerte y se extrajeron para pesarse. Se goteó etanol con una micropipeta hasta que el soporte se mostró húmedo y se determinó el volumen absorbido.

#### 2.2.2 Impregnación incipiente

Una vez que se determinó el volumen de poro de los soportes, en viales se agregaron volúmenes equivalentes de etanol donde se depositaron las sales precursoras y se agitaron hasta tener una solución homogénea (figura 2.2). La cantidad de las sales fue calculada considerando una carga de 3% en peso en el soporte de cada metal. En la tabla 2.2 se presentan los catalizadores sintetizados durante el proyecto.

Número de Catalizador	Metal(es)	Soporte	Promotor
1	lr	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
2	IrNi	$La_2O_3$	
3	IrCu	$La_2O_3$	
4	lr	$La_2O_3$	Ca
5	IrNi	$La_2O_3$	Ca
6	IrCu	$La_2O_3$	Ca
7	lr	CeO <sub>2</sub>	
8	IrNi	CeO <sub>2</sub>	
9	IrCu	CeO <sub>2</sub>	
10	lr	CeO <sub>2</sub>	Ca
11	IrNi	CeO <sub>2</sub>	Ca
12	IrCu	CeO <sub>2</sub>	Ca

Tabla 2.2 Relación de catalizadores sintetizados



Figura 2.2 Soluciones de los precursores de: a) Cu, b) Ni y c) Ir

- Los catalizadores monometálicos de Ir se realizaron mediante impregnación de una solución acuosa de iridio (IrCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) en los soportes (CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- Para los catalizadores bimetálicos, se llevó a cabo la impregnación sucesiva de soluciones acuosas de IrCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O y posteriormente la solución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O o Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O en el soporte.
- En el caso de los catalizadores con Ca como promotor, se siguió un método de dos pasos de impregnación. Primero se introdujo en el soporte por impregnación con solución de nitratos, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, se secó y calcinó. Posteriormente, se agregó el Ir y Ni o Cu, y después se calcinó nuevamente [53].

#### 2.2.3 Calcinación

Una vez impregnados los soportes, se secaron durante 12 h a 110°C.

- Los catalizadores monometálicos y bimetálicos sin promotor se calcinaron en un horno vertical (figura 2.3) a 550°C con flujo de oxígeno a 60 ml/min durante 4 h, con una rampa de calentamiento de 3°C/min [39, 40, 42, 54, 56].
- Los catalizadores con Ca como promotor se secaron y calcinaron a 550°C con flujo de oxígeno a 60 ml/min durante 4 h, con una rampa de calentamiento de 3°C/min

[40]. Después se agregó la segunda solución de precursores y se volvió a calcinar con las mismas condiciones.



Figura 2.3 Sistema de calcinación

#### 2.3 Caracterización de catalizadores

#### 2.3.1 Fisisorción de nitrógeno

Se usó un equipo Quantachrome Instruments NOVA 2200e, en modo de medición estática. Las muestras fueron sometidas a un desgasificado durante 16 h a 300°C y desorción a 77 K. Se determinaron las propiedades texturales de los catalizadores, como área superficial específica mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (S<sub>BET</sub>), volumen de poros (Vp) y diámetro promedio de poro (Dp).

#### 2.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un difractómetro D/MAX-2500/PC (Rigaku) operado a 40 kV y 200 mA, usando una fuente de radiación CuK $\alpha$ , tiempo de paso 3 s, tamaño de paso 0.02°, con escaneo en un ángulo 20 de 10 a 80°. Con esta técnica se determinaron los materiales presentes en el catalizador mediante la identificación de las reflexiones de sus planos.

#### 2.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (espectroscopía XPS o ESCA) es una técnica para análisis que permite determinar la composición superficial, tanto cualitativa como cuantitativa, así como el estado químico de los elementos presentes en el soporte. Se utilizó un espectrofotómetro K-Alpha Thermo Scientific, con fuente monocromática de rayos X de Al K- $\alpha$  de 1486.6 eV a 12 kV y 40 Watts de potencia. El área analizada fue de 400  $\mu$ m usando un ángulo incidente relativo de 30°. Antes del análisis, las superficies de las muestras fueron limpiadas mediante erosión con argón por 30 s a 3kV y 30 kW. El espectro de reconocimiento fue obtenido de 0 a 1350 eV usando 1 eV/paso, mientras que el espectro de alta resolución fue realizado a 0-1 eV/paso.

#### 2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

Esta técnica nos permite identificar la morfología de los catalizadores sintetizados. Se usó un microscopio JEOL-JSM6360LV con un voltaje de aceleración de 20 kV, y con un sistema de espectrometría de energía dispersiva EDS acoplado al microscopio. Con EDS se realizó un mapeo para observar la distribución física de una sección del catalizador, y se obtiene el porcentaje atómico y en peso de los elementos.

#### 2.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Se utilizó un equipo AutoChem II 2920 Automated Catalyst Characterization System (Micromeritics) con un detector de conducción térmica (TCD). Previo al análisis, se redujo el tamaño de partícula de los catalizadores utilizando un pastillero, agregando una determinada cantidad y sometiendo los catalizadores a 10 MPa durante dos minutos. Posteriormente se retiró la pastilla (figura 2.4), se molió usando un mortero, y se tamizó para obtener tamaño de partícula 40-60 mesh.



Figura 2.4 Pastilla de catalizador

Se pesaron 100 mg de la muestra y se empaquetaron entre dos piezas de fibra de vidrio/cuarzo dentro de un tubo de cuarzo en forma de U usado como celda de reducción. El tubo fue colocado en el equipo dentro de un horno que fue conectado a un CryoCooler para reducir la temperatura rápidamente. Antes de los experimentos de H<sub>2</sub>-TPR, 100 mg de catalizador fresco fueron pretratados en una mezcla 20% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> a 300°C durante 60 min. Posteriormente, en presencia de argón (30 cm<sup>3</sup>/min) se redujo la temperatura. Después el perfil TPR se midió de 50 a 800°C con una rampa de temperatura de 10°C/min bajo flujo de 5%H<sub>2</sub>/He.



Figura 2.5 Materiales de análisis a temperatura programada, a) tubo de cuarzo tipo U, b) equipo de medición, c) CryoCooler

#### 2.3.6 Desorción a temperatura programada (TPD)

La desorción a temperatura programada también fue realizada en el equipo Autochem 2920. Antes de los experimentos de CO<sub>2</sub>-TPR, 100 mg de catalizador fresco fueron pretratados en N<sub>2</sub> a 200°C durante 60 min para remover humedad de la superficie. Posteriormente, se redujo la temperatura a 30°C y se suministró una mezcla de 10% CO<sub>2</sub>-He durante 50 min con un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min. Al finalizar, se suministró un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub> durante 30 min para remover CO<sub>2</sub> adsorbido físicamente en la superficie. El perfil TPD se midió de 30 a 600°C con una rampa de temperatura de 10°C/min.

#### 2.4 Actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo Microactivity Reference (figura 2.6). Las condiciones de operación se engloban en la tabla 2.3 y solamente se varió la temperatura con su presión correspondiente.



Figura 2.6 Reactor de lecho fijo

Condiciones	Valor
Temperatura / Presión	270°C / 58 bar
Concentración de sustrato	10% en peso de glicerol en agua
Alimentación de solución acuosa WHSV	0.25 mL/min 2.5
Tiempo de reacción	6 h
Masa de catalizador	0.612 g
Porcentaje en peso de Ir	3.0

Tabla 2.3 Condiciones de operación para cada reacción

Previo a la reacción catalítica, se llevó a cabo una reducción con flujo de hidrógeno de 50 ml/min y una rampa de calentamiento de 5°C/min durante 1.5 h. Cabe mencionar que para los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub> la temperatura de reducción fue 450°C y para los catalizadores soportados en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 500°C [34, 40].

Los productos de reacción se separaron los gases del efluente y se recolectó el producto gaseoso mediante bolsas de muestreo. Las muestras se analizaron con un Analizador de Syngas Portátil MCA 100 Syn-P. Los productos líquidos fueron almacenados en botellas ámbar de 20 ml, y analizados posteriormente en un cromatógrafo de gases Young Lin GC-6500 usando un detector selectivo de masas, equipado con una columna MEGA-Wax (diámetro interno = 0.32 mm, longitud 25 m). El método empleado inicia con una temperatura de 31°C durante 3 min, posteriormente una rampa de calentamiento de 15 °C/min a 200°C.

Los datos adquiridos se procesaron de acuerdo a las definiciones establecidas en trabajos de Luo [43], Yang [56] y Guo [57]:

$$Conversión = \frac{moles \ de \ glicerol \ alimentado - moles \ de \ glicerol \ en \ el \ líquido}{moles \ de \ glicerol \ alimentado} x100\%$$
(2.1)

La selectividad se calculó a través de las siguientes ecuaciones:

$$S_{H_2} = \frac{moléculas \ de \ hidrógeno \ producido}{\acute{atomos} \ de \ carbono \ en \ el \ gas \ producto} \ x \frac{1}{R} \ x100\%$$
(2.2)
donde *R* es la relación de reformado  $H_2/CO_2$  para glicerol (7/3);

$$S_{i} = \left(\frac{\text{moles de especies i producidos experimentalmente}}{\text{moles C en los productos gaseosos}}\right) \times 100\%$$
(2.3)

donde *i* indica  $CH_4$ , CO or  $CO_2$ 

Conversión C a gas = 
$$\left(\frac{C \text{ en producto gaseoso}}{C \text{ alimentado en el reactor}}\right) \times 100\%$$
 (2.4)

# CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Síntesis de catalizadores

El promedio del volumen de poro de cada soporte, calculado por absorción de etanol, se presenta en las tablas 3.1 y 3.2. Esta diferencia en el volumen de poro nos da indicios de que los precursores en la solución acuosa se dispersarían de mejor manera en los catalizadores con  $La_2O_3$  debido a que tienen mayor espacio, es decir, habría menor aglomeración. Debido a esto, es más probable que ocurra una sinterización de metales en los catalizadores de CeO<sub>2</sub> durante la reacción y esto conlleve a menor producción de hidrógeno.

Tabla 3.1 Volumen de poro de CeO<sub>2</sub>

No.	Peso material (g)	Volumen máximo agregado de solución (µl)	Vp (cm³)	Promedio (cm³/g)	Volumen para 3 g (ml)	
1	2.0596	700	0.3398	0.3683	1.1049	
2	2.4353	970	0.3983			
3	2.0987	770	0.3668			

Tabla 3.2 Volumen de poro de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

No.	Peso material (g)	Volumen máximo agregado de solución (μl)	Vp (cm³)	Promedio (cm³/g)	Volumen para 3 g (ml)
1	1.3819	1070	0.7742	0.7190	2.157
2	1.4194	1000	0.7045		
3	1.7684	1200	0.6785		

A pesar de haber determinado el volumen de poro, en las pruebas preliminares de muestras de soporte impregnadas se tuvieron algunas dificultades: i) la hidrofobia de los soportes evita que se absorba agua, por lo que se tuvo que cambiar el solvente de la solución a etanol; ii) en la solución precursora se presentaban mínimas partículas de una de las sales

precursoras (generalmente de IrCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O); iii) al impregnar la solución se formaban gotas que en vez de absorberse en el soporte, éstas integraban el soporte dentro de ellas, formando sectores rígidos o aglomerados pequeños, iv) el volumen agregado excedió la cantidad absorbible del soporte, las "rocas" formadas se desmoronaron y se formó una pasta, que se presenta en la figura 3.1.



Figura 3.1 Mezcla de solución precursora Ir-Ni y soporte CeO2; a) impregnada, b) secada

Posteriormente, se realizó un segundo método de síntesis para asegurar que no se formara una pasta. Para los catalizadores sintetizados de esta manera, se utilizó una caja de Petri para distribuir más el soporte. Se colocaron 3 g del soporte y se realizó un goteo lento de etanol pues demostró ser absorbido por ambos soportes y así evitar la formación de aglomerados. Sin embargo, al fondo del vial con la solución de IrCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O se observó residuo de la sal precursora sin disolver (figura 3.2), así que después de tomar la parte líquida (etanol con la sal disuelta), se agregó nuevamente etanol al vial para disolver el compuesto en la mayor medida posible. Se completó la impregnación y el secado de la muestra IrCu/CeO<sub>2</sub>.



Figura 3.2 Residuo de IrCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O en solución de etanol

En la figura 3.3 se observa el proceso de impregnación de este catalizador. En a) se observa un color café-blanco heterogéneo al impregnar por primera vez el soporte; en b) se presenta el color grisáceo homogéneo en impregnaciones posteriores y en c) se presenta la última impregnación, donde se percibe residuo de la sal precursora (polvo de color negro encerrado en círculos rojos). Se decidió descartar este método debido a que, al no disolverse la sal precursora, ocasionaría que el metal no se distribuyera adecuadamente en el soporte.



Figura 3.3 Mezcla de solución precursora IrCu y soporte CeO2

Por último, se llevó a cabo un tercer método de síntesis para solucionar la disolución de la sal precursora en etanol, en donde se optó por llevar a cabo una impregnación segmentada. Se vertieron 10 ml de etanol en un vaso de precipitados y se agregó la cantidad correspondiente de la sal precursora de iridio. En el caso los catalizadores bimetálicos, se prepararon soluciones de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, agregando las cantidades

correspondientes de la sal en un vial con 1 ml de etanol, se agitaron y posteriormente se vertieron al vaso de precipitados. La solución EtOH-sales de precursores se agitó y se agregó al soporte un volumen correspondiente al volumen de poro calculado. Primero se impregnó una parte de la solución (~1ml para CeO<sub>2</sub> y ~2ml para La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y, al ver que el soporte estaba en su límite de absorción, se puso a secar durante 10 min a 100 °C. Posteriormente se terminó de agregar el resto de la solución siguiendo el mismo procedimiento.

#### 3.2 Caracterización de catalizadores

#### 3.2.1 Propiedades texturales

En la tabla 3.3 se enlistan las propiedades físicas de los catalizadores después de su calcinación. Se aprecia que: i) los catalizadores de los dos tipos de soporte presentan áreas superficiales pequeñas, mostrando poca diferencia entre; ii) el volumen de poro de las muestras con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte, como había sido observado anteriormente en el cálculo del volumen de etanol absorbido, es mayor al doble que las muestras con CeO<sub>2</sub> como soporte, es decir, el espacio vacío disponible es mayor en los catalizadores de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, generando una mejor dispersión en el bulk.

Catalizador	S <sub>вет</sub> (m²g⁻¹)	V <sub>₽</sub> (cm³g⁻¹)	Tamaño de poro (radio promedio/ Å)			
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.83	2.49x10 <sup>-2</sup>	5.54x10 <sup>+01</sup>			
Ir/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.16	2.16x10 <sup>-2</sup>	4.25x10 <sup>+01</sup>			
IrCu/La₂O₃	6.67	1.31x10 <sup>-2</sup>	3.92x10 <sup>+01</sup>			
IrNi/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.14	2.39x10 <sup>-2</sup>	4.70x10 <sup>+01</sup>			
CeO <sub>2</sub>	7.67	2.75x10 <sup>-2</sup>	6.78x10 <sup>+01</sup>			
Ir/CeO <sub>2</sub>	4.15	6.67x10 <sup>-3</sup>	3.21x10 <sup>+01</sup>			
IrCu/CeO <sub>2</sub>	5.30	7.89x10 <sup>-3</sup>	2.98x10 <sup>+01</sup>			
IrNi/CeO <sub>2</sub>	4.77	8.52x10 <sup>-3</sup>	3.57x10 <sup>+01</sup>			
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ca)	6.44	1.923x10 <sup>-2</sup>	4.015x10 <sup>+01</sup>			
Ir/La₂O₃(Ca)	12.16	2.572x10 <sup>-2</sup>	4.227x10 <sup>+01</sup>			
IrCu/La₂O₃(Ca)	6.07	1.036x10 <sup>-2</sup>	3.408x10 <sup>+01</sup>			
IrNi/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ca)	9.04	1.609x10 <sup>-2</sup>	3.558x10 <sup>+01</sup>			

Tabla 3.3 Propiedades físicas de los catalizadores

El La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un material higroscópico que cambia de fase por la exposición al aire formando La(OH)<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [58]. A pesar de la presencia de otras fases, los catalizadores con ese soporte son nombrados en este proyecto como La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por simplicidad En los catalizadores de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ocurre un ligero incremento en el área superficial al depositar los metales lr y Ni. Se ha observado que puede ocurrir un incremento en el área superficial del catalizador debido a una difusión de especies metálicas en el soporte y la formación de nuevos poros, como lo propuso Said y col. [59]. Thyssen y col. [60] también reportaron incrementos en el área superficial al incorporar Ni a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, al depositar Cu en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sí ocurre una reducción del área superficial atribuida a la posible sinterización de dicho metal, bloqueando los poros del soporte y, por ello mismo, el volumen de poro en este catalizador también disminuye. Comparando con los catalizadores modificados con Ca, no se notaron grandes diferencias y se observó la misma tendencia.

En los catalizadores de CeO<sub>2</sub> y los modificados, la deposición metálica causó una disminución del área superficial y redujo el volumen de poro en un orden de magnitud. La inserción de Ca en el soporte también generó una reducción del área superficial.

#### 3.2.2 Difracción de rayos X

En las figuras 3.4 - 3.6 se presentan los difractogramas de los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub>. En todos los casos, los metales (Ir, Ni, Cu) fueron apenas observados en forma de óxidos, posiblemente debido a la baja concentración de los materiales o a su dispersión en el soporte. En la figura 3.7 se presentan los difractogramas de los tres catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub>, en escala logarítmica. De esta manera fue posible observar mayor cantidad de picos de difracción [61]. Los picos característicos de la fase cúbica del CeO<sub>2</sub> fueron observados claramente en todos los catalizadores (JCPDS 34-0394) [62].



Figura 3.5 Difractograma de IrNi/CeO2



Figura 3.7 Difractogramas de catalizadores soportados en CeO2 (intensidad en escala logarítmica)

En la figura 3.8 se presentan los difractogramas obtenidos de los catalizadores soportados sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Debido a la naturaleza básica e higroscópica del material, para ninguno de los tres catalizadores se observan los patrones de difracción de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en su lugar se encontraron los patrones característicos de La(OH)<sub>3</sub> (hexagonal, JCPDS 832034) y La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (hexagonal, JCPDS 832034) [56], y ocurrió por la exposición al medio ambiente

en momentos previos y durante la caracterización. Por otro lado, en ninguno de los catalizadores se pueden apreciar difracciones propias de los metales soportados con claridad, principalmente por la gran cantidad de picos característicos de las tres fases del soporte, sobreponiéndose y enmascarando posiblemente las difracciones del iridio, níquel y cobre. Sin embargo, se observa un pico que no coincide con ninguna de las fases del soporte, por lo que es atribuible al  $IrO_2$  [63]. Hay que considerar también la sensibilidad del equipo, la baja concentración de los metales y su dispersión en el soporte. La presencia de los metales en el soporte se corroboró mediante el análisis de EDS y XPS (Tablas 3.4 y 3.5, Figuras 3.11-3.18).



Figura 3.8 Difractogramas de catalizadores soportados en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los difractogramas de los catalizadores modificados con Ca para CeO<sub>2</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestran en las figuras 3.9 y 3.10, respectivamente. Para todos los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub>, no se pudieron apreciar los metales en los difractogramas, por lo que se optó por presentarlos en escala logarítmica. Fue posible observar picos correspondientes a Ca(OH)<sub>2</sub>, así como algunas difracciones de los óxidos metálicos de Cu y Ni. La ausencia de más difracciones relacionadas con Ca se puede deber a que, como tal, está ocurriendo una sustitución de los iones Ce<sup>4+</sup> por iones Ca<sup>2+</sup> [64]. En el caso de los catalizadores de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con Ca, ocurrió un incremento en la intensidad de las difracciones correspondientes a la fase hexagonal de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dado que, como se explica más adelante, la adición de Ca da propiedades más básicas al soporte, siendo más fácil interactuar con el CO<sub>2</sub> del ambiente.



Figura 3.9 Difractogramas de catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub> modificados con Ca (intensidad en escala logarítmica)



Figura 3.10 Difractogramas de catalizadores soportados en La2O3 modificados con Ca

## 3.2.3 Espectroscopía de energía dispersiva

En la tabla 3.4 se presenta la relación de los porcentajes en peso de los metales en cada catalizador. El porcentaje en peso objetivo de los metales a sintetizar en los catalizadores fue 3%. En la figura 3.11, se presenta el mapeo obtenido de la superficie de los catalizadores Ir/CeO<sub>2</sub> e Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En las figuras 3.12-3.15 se presentan los mapeos obtenidos de la dispersión superficial de ambos metales de los demás catalizadores. De manera general, se observa en cada micrografía una dispersión homogénea de los metales en la superficie de cada soporte, sin presentarse aglomeraciones prominentes.

Table 2.4 Delegión de nego de los motoles en los estalizadares (9)

Tabla 3.4 Relacion de peso de los melales en los calalizadores (70)						
Catalizador	lr	Ni	Cu			
Ir/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3	-	-			
IrCu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	-	2.5			
IrNi/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	2.2	-			
Ir/CeO <sub>2</sub>	3.4	-	-			
IrCu/CeO₂	2.4	-	2.7			
IrNi/CeO <sub>2</sub>	3.4	2	-			



Figura 3.11 Mapeo EDX: a) Ir/CeO2, b) Ir/La2O3

En la figura 3.16, se presenta el mapeo obtenido de la superficie de los catalizadores  $Ir/CeO_2$  e  $Ir/La_2O_3$  modificados con Ca. En las figuras 3.17 y 3.18 se presentan los mapeos

obtenidos de la dispersión superficial de ambos metales de los demás catalizadores. En todas las micrografías se puede apreciar una amplia dispersión de los metales (Ir, Ni, Cu y Ca), no se aprecian grandes aglomeraciones incluso con baja área superficial de los soportes.



Figura 3.12 Mapeo EDX IrCu/CeO2: a) Ir, b) Cu



Figura 3.13 Mapeo EDX IrCu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a) Ir, b) Cu



Figura 3.14 Mapeo EDX IrNi/CeO<sub>2</sub>: a) Ir, b) Ni



Figura 3.15 Mapeo EDX IrNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a) Ir, b) Ni)



Figura 3.16 Mapeo EDX Ir/CeO<sub>2</sub>(Ca): a) Ir, b) Ca); Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ca): c) Ir, d) Ca



Figura 3.17 Mapeo EDX IrCu/CeO<sub>2</sub>(Ca): a) Ir, b) Cu, c) Ca; IrCu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ca): d) Ir, e) Cu, f) Ca



Figura 3.18 Mapeo EDX IrNi/CeO<sub>2</sub>(Ca): a) Ir, b) Ni, c) Ca; IrNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ca): d) Ir, e) Ni, f) Ca

En la tabla 3.5 se presenta la relación de los porcentajes en peso de los metales en cada catalizador.

Catalizador	Ir	Ni	Cu	Са
Ir/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.99	-	-	2.19
IrCu/La₂O₃	3.43	-	4.87	2.05
IrNi/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.09	2.65	-	2.24
Ir/CeO <sub>2</sub>	3.05	-	-	2.29
IrCu/CeO <sub>2</sub>	3.39	-	3.78	2.19
IrNi/CeO <sub>2</sub>	3.54	3.1	-	2.38

Tabla 3 5 Relación de peso de los metales en los catalizadores modificados con Ca (% en peso)

### 3.2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Mediante el análisis XPS se confirmó la deposición de Ir en los soportes utilizados. El Ir, en su estado de oxidación +4 presenta un doblete de los componentes 4f 7/2 con energía de enlace reportados entre 61.1 y 62 eV; y 4f 5/2 con energía de enlace entre 64.9 y 65.9 eV con una diferencia en la energía de enlace de 2.9 eV [56]. En la figura 3.19 se presentan las deconvoluciones de los espectros obtenidos para los catalizadores soportados en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub>. Los resultados confirman la presencia del iridio en los catalizadores con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte con un estado de oxidación +4. El espectro obtenido para el Cu 2p cuenta con muy poca intensidad y aunque se notan los picos correspondientes para los componentes 3/2 en 933 eV y  $\frac{1}{2}$  en 953 eV equivalentes al estado de oxidación 1+ del cobre, puede confundirse con ruido del equipo. Por otro lado, no se observaron picos correspondientes a ningún estado de oxidación del Ni, posiblemente debido a un solapamiento con el resto del espectro o a la dispersión del material en el soporte.

De igual manera, en la figura 3.20 se presentan las deconvoluciones de los espectros obtenidos para los catalizadores modificados con Ca. Se observa la presencia de Ir con estado de oxidación +4. Sin embargo, en el caso de los catalizadores con Ni, se aprecia un pico a mayor energía de enlace, significando la presencia de especies de Ir con mayor estado de oxidación.



Figura 3.19 Componentes Ir 4f de los catalizadores: a) Ir/CeO<sub>2</sub>, b) IrCu/CeO<sub>2</sub>, c) IrNi/CeO<sub>2</sub>, d) Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e) IrCu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, f) IrNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,



Figura 3.20 Componentes Ir 4f de los catalizadores modificados con Ca: a) Ir/CeO<sub>2</sub>, b) IrCu/CeO<sub>2</sub>, c) IrNi/CeO<sub>2</sub>, d) Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e) IrCu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, f) IrNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.2.5 Reducción a temperatura programada

En las figuras 3.21-3.23 se presentan los perfiles de reducción de los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub> y sus homólogos modificados con Ca. Para Ir/CeO<sub>2</sub> se observa un pico en 180°C correspondiente a la reducción del IrO<sub>2</sub> en el bulk del soporte con un hombro en el intervalo de 100-140°C, indicando presencia de especies  $IrO_2$  en la superficie. Típicamente, el perfil de reducción de CeO<sub>2</sub> muestra dos picos, uno cercano a 550 °C y otro de mayor consumo de hidrógeno a 800°C que están relacionados a la reducción en la superficie y en el bulk, respectivamente [65]. La adición de metales nobles promueve la reducción de las especies oxígeno en la superficie del CeO<sub>2</sub> a temperaturas a las que se reduce el óxido del metal noble. Esto es causado por el efecto de spillover [66]. Por ello, solo se observa un pico ancho a partir de 600°C, debido a la reducción de Ce(IV) en el bulk

[67]. Al adicionar Ca en el catalizador, se puede observar el consumo de hidrógeno alrededor de los 500°C propio de la reducción superficial de CeO<sub>2</sub>, atribuible al incremento de la movilidad de oxígeno [68]. Para IrNi/CeO<sub>2</sub>, además del pico y hombro en el intervalo 100-200°C correspondientes a la reducción de IrO<sub>2</sub>, se observa un segundo pico entre 200 y 300°C, propio de la contribución de la reducción de especies NiO en la superficie y en el bulk [69]. La adición de Ca mejora la interacción entre el Ir y el soporte, pues incrementa su temperatura de reducción. Sin embargo, la temperatura de reducción del Ni no incrementa significativamente y solo muestra un hombro en el intervalo de 300 a 400°C, posiblemente causado por la reducción de especies CeO<sub>2</sub> en la cercanía de las partículas metálicas. Para el catalizador IrCu/CeO<sub>2</sub>, el primer pico cercano a 130°C es correspondiente a la reducción de la reducción de la reducción de IrO<sub>2</sub> y CuO en el bulk del soporte, con un hombro pronunciado desde 200 a 400°C [69].



Figura 3.21 Perfil de reducción de Ir/CeO2 e Ir/CeO2(Ca)



Figura 3.22 Perfil de reducción de IrNi/CeO2 e IrNi/CeO2(Ca)



Figura 3.23 Perfil de reducción de IrCu/CeO2 e IrCu/CeO2(Ca)

En las figuras 3.24-3.26 se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y su comparación con sus homólogos modificados con Ca. A diferencia de lo observado en los perfiles TPR con CeO<sub>2</sub> como soporte, la interacción entre el Ir y el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es bastante compleja. En la figura 3.24 se presenta el catalizador monometálico y su homólogo modificado. Se observan un par de picos en el

intervalo de 100 a 280 °C, que corresponden a la reducción de óxidos de iridio, siendo el primero para las especies expuestas en la superficie mientras que el segundo está relacionado con las especies en el bulk del soporte. En el intervalo a partir de 460 hasta 650 °C se detecta un pico ancho atribuible a la descomposición de La(OH)<sub>3</sub> [70]. El efecto de la adición de Ca en el soporte en la interacción Ir-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es notable al presenciar el desplazamiento de los picos de reducción de los óxidos de iridio a temperaturas mayores, a partir de 240 °C hasta 350 °C, aunque en este caso todavía se observa un ligero hombro alrededor de los 150 °C, perteneciente a las especies superficiales. El desplazamiento del pico de reducción del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también se debe a la influencia de la adición del Ca, dada la reducción de CaO a temperaturas superiores a 600 °C [71].



Figura 3.24 Perfil de reducción de Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ca)

En la figura 3.25 se comparan los perfiles de reducción de los catalizadores bimetálicos IrNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y su homólogo modificado con Ca. El primer pico es atribuido a la reducción de óxido de iridio en la superficie. El segundo y tercer, entre 200 y 300 °C, son una contribución de la reducción de óxido de iridio en el bulk del soporte y la reducción de especies NiO. El ligero desplazamiento de la temperatura de reducción para el iridio a temperaturas mayores y la reducción a menor temperatura para el Ni sugiere la interacción metal-metal directa con el Ni, pues el NiO se reduce entre 350 y 400 °C [70, 72]. Los picos en el intervalo de 400 a 550°C son atribuibles una interacción más fuerte del NiO, así como a la formación de

estructuras tipo perovskita LaNiO<sub>3</sub> y La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>[73]. De nueva cuenta, la influencia del Ca en la reducción de los metales es clara al desplazarse a mayores temperaturas. En este caso, en el intervalo de 360 a 560°C se observa una zona de picos dispersos que pueden atribuirse a la descomposición de CaCO<sub>3</sub>, además que sobre sale un pico entre 360-420°C, correspondiente a la reducción de NiO. Es posible que la inserción de Ca en el soporte evite la formación de la estructura tipo perovskita LaNiO<sub>3</sub>, y de esta forma el Ni interactúe de manera más débil con el soporte [56, 74].



Figura 3.25 Perfil de reducción de IrNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e IrNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ca)

En la figura 3.26 se comparan los perfiles de reducción de los catalizadores bimetálicos  $IrCu/La_2O_3$  y su homólogo modificado con Ca. Los dos picos presentes a temperaturas inferiores de 400°C son contribuciones de las reducciones de ambos óxidos metálicos. El pico observado en el intervalo 100-200°C, es perteneciente a la reducción de óxidos de Ir y Cu dispersos en la superficie del soporte, mientras que el pico obtenido en el intervalo 200-360°C, son especies con alta interacción del soporte, como la reducción de Cu<sup>2+</sup> a Cu metálico en la fase La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [70, 75].



Figura 3.26 Perfil de reducción de IrCu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e IrCu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ca)

### 3.2.6 Desorción a temperatura programada (CO<sub>2</sub>)

En las figuras 3.27-3.29 se presentan los perfiles de desorción para los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub> y sus homólogos modificados con Ca. Para fines comparativos, los perfiles fueron divididos en tres intervalos de temperatura: 30-200°C, 200- 400°C y 400- 600°C, designadas como sitios básicos débiles, medios y fuertes, respectivamente.



Figura 3.27 Perfil de desorción de CO2 de Ir/CeO2 e Ir/CeO2(Ca)



Figura 3.28 Perfil de desorción de CO2 de IrNi/CeO2 e IrNi/CeO2(Ca)



Figura 3.29 Perfil de desorción de CO2 de IrCu/CeO2 e IrCu/CeO2(Ca)

En todos los catalizadores sin modificar, se observa un ligero monte en la zona de sitios básicos débiles, así como picos con basicidad media. Cuando se adiciona Ca en el catalizador, se observa el incremento de la basicidad, al obtener picos de desorción más anchos y a temperaturas mayores de 400°C, correspondientes a sitios básicos fuertes [76].

Esto se debe a la formación de enlaces fuertes generados entre CaO y CO<sub>2</sub>, requiriendo así mayor temperatura para desorberse [77].

En las figuras 3.30-3.32 se presentan los perfiles de desorción para los catalizadores soportados en  $La_2O_3$  y sus homólogos modificados con Ca. Para todos los casos, en los catalizadores no modificados se observan dos picos en 320 y 450°C. Sin embargo, la adición de Ca no muestra un incremento en la basicidad (con excepción del catalizador con Ni), sino que se nota una reducción en los picos obtenidos. Esto puede deberse a que, como tal, los análisis fueron realizados hasta 600°C. El  $La_2O_3$  puede interactuar con el CO<sub>2</sub> de manera intensa, generando que la desorción se lleve a cabo a temperaturas mayores de 700°C [78].



Figura 3.30 Perfil de desorción de CO2 de Ir/La2O3 e Ir/La2O3(Ca)



Figura 3.31 Perfil de desorción de CO2 de IrNi/La2O3 e IrNi/La2O3(Ca)



Figura 3.32 Perfil de desorción de CO2 de IrCu/La2O3 e IrCu/La2O3(Ca)

# 3.3 Actividad catalítica

En la figura 3.33 se presenta el rendimiento de hidrógeno de los catalizadores desarrollados a 270°C y 58 bar. No se agregaron los blancos sin carborándum, con carborándum ni los

soportes CeO<sub>2</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a que no presentaron indicios de producción de H<sub>2</sub>. Los catalizadores que sobresalen son los bimetálicos IrNi en ambos soportes con una generación por encima de los 150 µmolmin<sup>-1</sup>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> para CeO<sub>2</sub> y por arriba de los 250 µmolmin<sup>-1</sup>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> para La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto se debe, sin duda, a la participación del níquel que, como se mencionó anteriormente, presenta actividad en el rompimiento de enlaces C-C, fundamental para la producción de hidrógeno.



Figura 3.33 Producción de H2 de los catalizadores a 270°C y 58 bar



Figura 3.34 Selectividad a H2 de los catalizadores a 270°C y 58 bar

En la figura 3.34 se presenta la selectividad de los catalizadores a 270°C y 58 bar. En el caso de los catalizadores soportados en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la reacción inicia con alta selectividad, pero disminuye con el paso del tiempo. La selectividad resulta arriba del 100% pues está basada en la comparación con productos carbonáceos en el efluente gaseoso, de acuerdo a lo reportado por Luo [79]. Huber [80] y Shabaker [35] también reportaron selectividades superiores al 100%. Solo en el caso de IrNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la selectividad se comporta más estable. Si bien es baja, alrededor del 20%, la producción de hidrógeno fue la mejor. Es decir, este catalizador es activo, pero no selectivo hacia hidrógeno, tomando en cuenta que también es activo hacia la generación de metano.

En la figura 3.35 se presenta la conversión de C a gas de los catalizadores a 270°C y 58 Bar. En este rubro, se analiza la conversión de los átomos de C contenidos en el sustrato hacia el efluente gaseoso, considerando CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub>. De nueva cuenta, sobresalen los catalizadores bimetálicos con IrNi. Como se mencionó anteriormente, el catalizador IrNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene alta actividad hacia producción de metano, es por ello que presentó la más alta conversión de C a gas de todos los catalizadores. La baja conversión de C a gas de los demás catalizadores sugiere que no son lo suficientemente activos en romper la molécula de glicerol y sus derivados líquidos para producir hidrógeno. Los productos líquidos obtenidos comprenden compuestos como acetona, acetaldehído, ácido acético, metanol, etanol, propilenglicol, entre otros.



Figura 3.35 Conversión de C a gas de los catalizadores a 270°C y 58 bar

La Tabla 3.6 resume los promedios de la conversión de glicerol, conversión de C a gas, rendimiento de H<sub>2</sub> y las selectividades (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO) de los catalizadores sin modificar. El mejor catalizador fue IrNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aunque posee baja selectividad a H<sub>2</sub>, resalta en términos de conversión de glicerol y de C a gas. También se muestra competitivo con algunos catalizadores basados en Pt, como los reportados por Wen y col. [39], quienes prepararon diferentes catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con metales como Pt Ni, Co y Cu. En ese trabajo, el mejor desempeño fue alcanzado por el Pt (4.38 % en peso), con una producción de H<sub>2</sub>, alrededor de 550 µmol min<sup>-1</sup>gcat<sup>-1</sup>. Huber y col. [80] reportaron un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con aproximadamente 150 µmol min<sup>-1</sup>gcat<sup>-1</sup>.

Catalizador	Rendimiento de H₂ (µmolmin⁻¹gcat⁻¹)	Conversión de Glicerol (%)	S-H₂ (%)	S-CH₄ (%)	S-CO (%)	S-CO₂ (%)	Conv. C a gas (%)
Ir/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.21	58.20	95.45	48.77	8.82	42.40	0.73
IrCu/La₂O₃	16.92	76.57	54.50	37.07	7.31	55.61	0.92
IrNi/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	317.65	92.02	23.12	40.79	11.00	48.20	43.60
Ir/CeO <sub>2</sub>	16.01	52.61	39.25	40.58	8.97	50.43	1.27
IrCu/CeO₂	4.68	35.58	23.67	43.32	9.41	47.26	0.62
IrNi/CeO <sub>2</sub>	162.86	55.71	34.78	27.80	14.74	57.45	14.82

Tabla 3.6 Desempeño de los catalizadores a 270°C y 58 bar. Promedio de seis horas de reacción

Los catalizadores de Ni, Co, y Cu mostraron desactivación y disminución de la producción de hidrógeno con el paso del tiempo. El catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtuvo cerca de 250 µmol min<sup>-1</sup>gcat<sup>-1</sup> en la primera hora, pero después de 200 min disminuyó por debajo de los 100 µmol min<sup>-1</sup>gcat<sup>-1</sup>. Además, la conversión de C a gas fue de 18.9%, 15.8% and 2% para los catalizadores de Pt, Ni y Cu, respectivamente. Otros catalizadores de Pt reportados fueron Pt(4.34 % en peso)/SiO<sub>2</sub>, Pt(4.23 % en peso)/AC, Pt(9.84 % en peso)/MgO, Pt(5.1 % en peso)/HUSY, Pt(5.31 % en peso)/MSAPO-11 con 369.4, 307.7, 431.9, 337, y 221.1 µmol min<sup>-1</sup>gcat<sup>-1</sup>, respectivamente. Guo y col. [57] alcanzaron 159.6 and 104.1 µmol min<sup>-1</sup>gcat<sup>-1</sup> usando catalizadores con aleación de Ni-B amorfo y Raney Ni, respectivamente con conversión C a gas por debajo de 12% para ambos.

También cabe resaltar que el soporte jugó un papel fundamental, pues en todos los casos, los catalizadores soportados en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtuvieron mayor rendimiento de generación que

sus contrapartes soportadas en CeO<sub>2</sub>, posiblemente por el mayor volumen de poro y por una mejor interacción metal-soporte. Como se discutió antes, el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es altamente higroscópico e interactúa con la humedad y el aire del ambiente durante su manipulación, formando otras fases [La(OH)<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>]. Además, el reformado se lleva a cabo en presencia de agua, y CO<sub>2</sub> es formado durante la reacción. La fase La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en los catalizadores de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interactúa con posibles depósitos de carbón en la superficie del catalizador, dando lugar a la formación de CO. Este compuesto es aprovechado en la reacción de desplazamiento agua-gas produciendo más H<sub>2</sub>. Este efecto resulta en una mayor producción de hidrógeno (comparado con los catalizadores de CeO2). Por otro lado, una mayor desactivación se observa también para el catalizador e IrNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto puede ser atribuido a la remoción de carbón formado en sitios Ni por las especies oxígeno del carbonato mencionado previamente [60].

Puede observarse también que los catalizadores monometálicos de Ir exhibieron mayor producción de H<sub>2</sub> que los catalizadores IrCu, aunque se esperaba un desempeño sinérgico por la actividad del Cu en la reacción de desplazamiento de agua-gas. Esto puede ser causado por sinterización del Cu durante la reducción del catalizador, cubriendo las partículas de Ir y disminuyendo el área de contacto metal-sustrato. Además, la modificación de la basicidad del soporte mediante la adición de Ca mostró ciertas mejoras.

En la figura 3.36 se presenta la tasa de producción de hidrógeno con los catalizadores modificados con Ca. Nuevamente, los catalizadores que sobresalen son los bimetálicos IrNi en ambos soportes con una generación por encima de los 150 µmolmin<sup>-1</sup>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> para CeO<sub>2</sub> y por arriba de los 250 µmolmin<sup>-1</sup>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> para La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, se puede apreciar un considerable incremento para IrNi/CeO<sub>2</sub>(Ca) en las primeras horas de reacción, casi alcanzando los 400 µmolmin<sup>-1</sup>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, Este fenómeno está relacionado al aumento de la basicidad y la mejora en la interacción metal-soporte que se observó en los resultados de TPD y TPR, respectivamente. Sin embargo, la reducción de la producción de hidrógeno y la conversión de C a gas es posible que sea causada porque los sitios activos están siendo cubiertos por especies de carbonatos formados conforme avanza la reacción [81].



Figura 3.36 Producción de H2 de los catalizadores modificados con Ca a 270°C y 58 bar



Figura 3.37 Selectividad a H<sub>2</sub> de los catalizadores modificados con Ca a 270°C y 58 bar

La selectividad de los catalizadores modificados con Ca se presenta en la figura 3.37. En todos los casos, la tendencia mostrada de los catalizadores dopados con Ca es similar a los catalizadores sin modificar. Sin embargo, se presentó una ligera mejora para la mayoría de los casos, siendo los casos más notorios los catalizadores con Cu, donde la selectividad, además de incrementar, se notó más estable.

En la figura 3.38 se presenta la conversión de C a gas de los catalizadores modificados con Ca. El comportamiento presentado por los catalizadores IrNi corresponde a la producción de hidrógeno obtenida y presentada anteriormente en la figura 3.36. Para todos los catalizadores, se observó un ligero incremento, aunque la conversión correspondiente a IrNi/CeO<sub>2</sub>(Ca) subió de aproximadamente 15% a 30%.

En la tabla 3.7 se presentan los promedios de los resultados obtenidos de los catalizadores modificados con Ca. Sin duda, la adición de Ca en los soportes tuvo un efecto benéfico para todos los catalizadores. Incluso cuando para la mayoría de los catalizadores se redujo la conversión de glicerol, la conversión de C a gas aumentó y se ve reflejado en la producción de hidrógeno. Como se mostró en los resultados de TPR, la inserción de Ca en el soporte alteró la interacción metal-soporte, la cual permite una mejor transferencia de electrones. De acuerdo a los resultados de TPD, la basicidad aumentó (efecto más notable en los catalizadores de CeO<sub>2</sub>). Dicho incremento sugiere que en el proceso se lleva a cabo de mejor manera la reacción de desplazamiento de agua-gas, y esto se puede observar en la disminución de la selectividad a CH<sub>4</sub> y en el incremento de la selectividad a CO<sub>2</sub>. Un valor elevado de selectividad a CO<sub>2</sub> no es negativo dado que significa que no se están produciendo alcanos, es decir, no se está consumiendo hidrógeno en una reacción no deseada.



Figura 3.38 Conversión de C a gas de los catalizadores modificados con Ca a 270°C y 58 bar

Catalizador	Rendimiento de H₂ (µmolmin⁻¹gcat⁻¹)	Conversión de Glicerol (%)	S-H₂ (%)	S-CH₄ (%)	S-CO (%)	S-CO2 (%)	Conv. C a gas (%)
Ir/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.39	27.88	93.50	30.57	11.88	57.53	1.44
IrCu/La₂O₃	66.16	54.02	68.87	21.63	4.84	73.51	2.78
IrNi/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	334.49	73.59	30.52	34.68	8.61	56.69	51.24
Ir/CeO <sub>2</sub>	44.80	63.42	40.26	21.37	10.43	68.19	3.52
IrCu/CeO <sub>2</sub>	16.95	6.188	42.06	23.46	6.65	69.87	1.25
IrNi/CeO <sub>2</sub>	280.37	39.77	27.59	30.22	10.77	58.99	31.68

Tabla 3.7 Desempeño de los catalizadores modificados con Ca a 270°C y 58 bar. Promedio 6 h de reacción

## CONCLUSIONES

- Se realizó por primera vez la investigación del desempeño de catalizadores de Ir y bimetálicos Ir-M (M= Ni o Cu) en la producción de hidrógeno en el proceso de reformado en fase acuosa usando glicerol como sustrato. Los catalizadores fueron sintetizados utilizando La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> como soportes.
- Aparentemente, el Ir por sí solo no fue capaz de romper completamente los enlaces C-C del glicerol.
- A pesar de la alta conversión de glicerol (~52 y 58% for CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente), hubo muy baja conversión de C a gas (debajo del 2% para ambos soportes) significando que poco CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y CO se produjo. El CO es importante por ser parte de la reacción de desplazamiento agua-gas, paso fundamental para la producción de hidrógeno.
- El efecto sinérgico esperado entre las actividades de lr y Cu no se logró debido a una posible sinterización del último.
- Un efecto obtenido fue el de la reducción de la selectividad a CH<sub>4</sub> al agregar Ni al catalizador, en ambos soportes.
- Aunque la selectividad hacia H<sub>2</sub> fue baja, los catalizadores IrNi mostraron potencial para la producción de hidrógeno. IrNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró la conversión de glicerol más alta (92%) y una producción de hidrógeno de 317.65 µmolmin<sup>-1</sup>gcat<sup>-1</sup>, comparable con catalizadores de Pt (~60%) y de Ni (~150%) desarrollados por otros autores.
- De acuerdo a los resultados de TPR, una posible fase de La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> se formó. Esto benefició no solo a la mejor producción de hidrógeno sino también a una desactivación más lenta del catalizador.
- La adición de Ca en los soportes tuvo un efecto benéfico al mejorar la basicidad y la interacción metal-soporte como se observó en los resultados de TPD. De esto deriva una mayor conversión de C a gas y producción de hidrógeno. En este caso, IrNi/CeO<sub>2</sub>(Ca) mostró una mejora significativa comparado con IrNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ca) dado que este último mejoró, pero en mínimas proporciones.

## PERSPECTIVAS

Los catalizadores monometálicos de Ir no mostraron actividad relevante en la producción de hidrógeno por su poca actividad en la reacción de desplazamiento de agua-gas. Sin embargo, de este trabajo se derivan opciones a considerarse como posibles trabajos futuros:

- Variar la relación entre Ir y el metal secundario
- Emplear una mayor carga metálica
- Utilizar La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> con una mayor área superficial
- Incrementar el contenido de Ca en el soporte
## **ANEXO I. CÁLCULOS**

Los datos obtenidos en el Analizador de Syngas Portátil MCA 100 Syn-P eran reportados en porcentaje en volumen. Dado que en la reacción se usó N<sub>2</sub> como gas acarreador a un flujo establecido, teniendo el porcentaje en volumen del N<sub>2</sub> se determinaron los volúmenes de los demás gases y posteriormente se realizó la conversión a moles.

De acuerdo a Luo [43] y Guo [57], se realizaron los cálculos.

La selectividad se calculó a través de la siguiente ecuación:

 $S_{H_2} = \frac{\text{moléculas de hidrógeno producido}}{\text{átomos de carbono en el gas producto}} \times \frac{1}{R} \times 100\%$ 

donde R es la relación de reformado H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> para glicerol (7/3);

Como tal, para obtener átomos y moléculas requerimos multiplicar el número de moles por el número de Avogadro. En este caso, tanto en el numerador como en el denominador se multiplicaría, por lo que el resultado sería igual a utilizar moles en lugar de átomos y moléculas, como lo realizaron Yang [56] y Kirilin [82].

Por ejemplo, para  $IrCu/La_2O_3$  (tiempo de reacción = 1 h), se obtuvieron los siguientes valores:

Compuesto	Moles
H <sub>2</sub>	7.63x10 <sup>4</sup>
СО	2.05x10 <sup>-5</sup>
CO <sub>2</sub>	1.49x10 <sup>4</sup>
CH₄	1.29 x10 <sup>4</sup>

Sustituyendo en la ecuación de selectividad de H<sub>2</sub>, se tiene:

$$S_{H_2} = (\frac{7.63 \times 10^4}{(2.05 \times 10^{-5} + 1.49 \times 10^4 + 1.29 \times 10^4)}) \times (\frac{1}{\frac{7}{3}}) \times 100\%$$

$$S_{H_2} = (\frac{7.63 \times 10^4}{(2.99 \times 10^{-4})}) \times (\frac{1}{2.33}) \times 100\%$$
$$S_{H_2} = (2.56) \times (0.42) \times 100\%$$
$$S_{H_2} = 109.54\%$$

Como se indica en el trabajo de Luo [79] el porcentaje de selectividad de H<sub>2</sub> puede ser superior a 100 debido a que es una comparación entre H<sub>2</sub> y compuestos carbonáceos. Para las selectividades de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, por supuesto, las selectividades no pueden ser superior al 100%. En estos casos, se utiliza la siguiente ecuación:

$$S_{i} = \left(\frac{\text{moles de especies i producidos experimentalmente}}{\text{moles C en los productos gaseosos}}\right) \times 100\%$$

donde *i* indica  $CH_4$ , CO or  $CO_2$ .

Siguiendo con el ejemplo de  $IrCu/La_2O_3$  (tiempo de reacción = 1 h), la selectividad de  $CH_4$  se calcularía:

$$S_{CH_4} = \left(\frac{1.49 \times 10^{-4}}{2.92 \times 10^{-4}}\right) \times 100\%$$

$$S_{CH_4} = 51.02\%$$

El mismo procedimiento se lleva a cabo con CO y CO<sub>2</sub>.

Por otro lado, para calcular la conversión de C a gas se usa la siguiente ecuación:

Conversión C a gas = 
$$\left(\frac{C \text{ en producto gaseoso}}{C \text{ alimentado en el reactor}}\right) \times 100\%$$

Para ello, se debe calcular el número de átomos de C en los gases obtenidos y en el glicerol suministrado. Dado que los compuestos carbonáceos producidos poseen 1 carbono en cada molécula (CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>), se puede realizar una sumatoria de los moles de todos los compuestos y multiplicar por el número de Avogadro para determinar el número de átomos de C en el producto gaseoso. Para el glicerol, de acuerdo a la masa suministrada (~1.5 g/h) y su peso molecular (92.09 g/mol) se calcula el número de moles y posteriormente, se multiplica por el número de Avogadro para determinar el número de moléculas. Considerando la fórmula de glicerol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>), el resultado se multiplica por 3 pues cada molécula de glicerol posee 3 átomos de carbono.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1. Council, W. E. *World Energy Resources 2016*, <u>https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-Energy-Resources-Full-report-2016.10.03.pdf</u>, 04/25/2017
- Escobar, J. C., Lora, E. S., Venturini, O. J., Yáñez, E.E., Castillo, E.F., Almazan, O. (2009) Biofuels: Environment, technology and food security, Renew Sust Energ Rev 13, 1275-1287
- 3. Chiari, L., Zecca, A. (2011) Constraints of fossil fuels depletion on global warming projections, Energy Policy 39, 5026-5034
- 4. Höök, M., Tang, X. (2013) Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change - A review, Energy Policy 52, 797-809
- 5. Hoel, M., Kverndokk, S. (1996) Depletion of fossil fuels and the impacts of global warming, Resour. Energy Econ. 18, 115-136
- 6. Nigam, P.S., Singh, A. (2011) Production of liquid biofuels from renewable resources, Prog. Energy Combust. Sci. 37, 52-68
- 7. Mazloomi, K., Gomes, C. (2012) Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges, Renew Sust Energ Rev 16, 3024-3033
- 8. da Silva Veras, T., Mozer, T.S., da Costa Rubim Messeder dos Santos, D., da Silva César, A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide, Int. J. Hydrogen Energy
- 9. Sherif, S. A., Barbir, F., Veziroglu, T. N. (2005) Towards a Hydrogen Economy, Electr. J 18, 62-76
- 10. Dunn, S. (2002) Hydrogen futures: toward a sustainable energy system, Int. J. Hydrogen Energy 27, 235-264
- 11. Kelly, N. A. (2014) En: A. Basile; A. Iulianelli, Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution. Woodhead Publishing, pp. 159-185
- 12. Chiarello, G. L., Selli, E. (2014) En: A. Basile, A. Iulianelli, Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution. Woodhead Publishing, pp. 216-247
- 13. Anisha, G. S., John, R. P. (2014) En: A. Basile, A. Iulianelli, Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution. Woodhead Publishing, pp. 248-262
- 14. Dincer, I., Acar, C. (2015) Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, Int. J. Hydrogen Energy 40, 11094-11111

- 15. Coronado, I., Stekrova, M., Reinikainen, M., Simell, P., Lefferts, L., Lehtonen, J. (2016) A review of catalytic aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons derived from biorefinery water fractions, Int. J. Hydrogen Energy 41, 11003-11032
- 16. Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M., Della Pina, C. (2007) From Glycerol to Value-Added Products, Angew. Chem. 46, 4434-4440
- 17. Zhou, C.-H., Beltramini, J. N., Fan, Y.-X., Lu, G. Q. (2008) Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, Chem. Soc. Rev. 37, 527-549
- 18. Özgür, D. Ö., Uysal, B. Z. (2011) Hydrogen production by aqueous phase catalytic reforming of glycerine, Biomass Bioenergy 35, 822-826
- 19. Rahmat, N., Abdullah, A. Z., Mohamed, A. R. (2010) Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review, Renew Sust Energ Rev 14, 987-1000
- 20. Quispe, C. A. G., Coronado, C. J. R., Carvalho Jr, J. A. (2013) Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, Renew Sust Energ Rev 27, 475-493
- 21. Manosak, R., Limpattayanate, S., Hunsom, M. (2011) Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption, Fuel Process. Technol. 92, 92-99
- 22. Moser, B. R. (2009) Biodiesel production, properties, and feedstocks, IIn Vitro Cell Dev Biol Plant 45, 229-266
- 23. Gunstone, F. D. (2002) Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties, and Uses, Blackwell,
- 24. BP. (2018). BP Statistical Review of World Energy, https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statisticalreview/bp-stats-review-2018-full-report.pdf, 14/09/2018
- 25. Baumann, H., Bühler, M., Fochem, H., Hirsinger, F., Zoebelein, H., Falbe, J. (1988) Natural Fats and Oils—Renewable Raw Materials for the Chemical Industry, Angew. Chem. 27, 41-62
- 26. Dasari, M. A., Kiatsimkul, P.-P., Sutterlin, W. R., Suppes, G. J. (2005) Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, Appl. Catal., A. 281, 225-231
- 27. Zheng, Y., Chen, X., Shen, Y. (2010) Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock, Chem. Rev. 110, 1807-1807
- 28. Hou, C. T., Shaw, J. F. (2008) Biocatalysis and Bioenergy, Wiley,

- 29. Adhikari, S., Fernando, S. D., Haryanto, A. (2009) Hydrogen production from glycerol: An update, Energy Convers. Manag. 50, 2600-2604
- 30. Hirai, T., Ikenaga, N.-o., Miyake, T., Suzuki, T. (2005) Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin on Ruthenium Catalyst, Energy Fuels 19, 1761-1762
- 31. Ahmed, S., Krumpelt, M. (2001) Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy 26, 291-301
- 32. Cortright, R. D.,Davda, R. R.,Dumesic, J. A. (2002) Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, Nature 418, 964
- 33. Davda, R. R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Cortright, R. D., Dumesic, J. A. (2005) A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts, Appl. Catal. B-Environ 56, 171-186
- 34. En: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. pp.
- 35. Shabaker, J. W., Huber, G. W., Dumesic, J. A. (2004) Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts, J. Catal. 222, 180-191
- Soares, R. R., Simonetti, D. A., Dumesic, J. A. (2006) Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing, Angew. Chem. 45, 3982-3985
- 37. Slinn, M., Kendall, K., Mallon, C., Andrews, J. (2008) Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen, Bioresour. Technol. 99, 5851-5858
- 38. Adhikari, S., Fernando, S. D., Haryanto, A. (2008) Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts, Renewable Energy 33, 1097-1100
- 39. Wen, G., Xu, Y., Ma, H., Xu, Z., Tian, Z. (2008) Production of hydrogen by aqueousphase reforming of glycerol, Int. J. Hydrogen Energy 33, 6657-6666
- 40. Menezes, A. O., Rodrigues, M. T., Zimmaro, A., Borges, L. E. P., Fraga, M. A. (2011) Production of renewable hydrogen from aqueous-phase reforming of glycerol over Pt catalysts supported on different oxides, Renew Energ 36, 595-599
- 41. Guo, Y., Azmat, M. U., Liu, X., Wang, Y., Lu, G. (2012) Effect of support's basic properties on hydrogen production in aqueous-phase reforming of glycerol and correlation between WGS and APR, Appl Energy 92, 218-223
- 42. Manfro, R. L., da Costa, A. F., Ribeiro, N. F. P., Souza, M. M. V. M. (2011) Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO<sub>2</sub>, Fuel Process. Technol. 92, 330-335

- 43. Luo, N., Fu, X., Cao, F., Xiao, T., Edwards, P. P. (2008) Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst Effect of catalyst composition and reaction conditions, Fuel 87, 3483-3489
- 44. King, D. L., Zhang, L., Xia, G., Karim, A. M., Heldebrant, D. J., Wang, X., Peterson, T.,Wang, Y. (2010) Aqueous phase reforming of glycerol for hydrogen production over Pt–Re supported on carbon, Appl. Catal. B-Environ 99, 206-213
- 45. Zhang, B., Tang, X., Li, Y., Xu, Y., Shen, W. (2007) Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts, Int. J. Hydrogen Energy 32, 2367-2373
- 46. Zhang, B.,Cai, W.,Li, Y.,Xu, Y.,Shen, W. (2008) Hydrogen production by steam reforming of ethanol over an Ir/CeO<sub>2</sub> catalyst: Reaction mechanism and stability of the catalyst, Int. J. Hydrogen Energy 33, 4377-4386
- 47. Wang, F.,Cai, W.,Provendier, H.,Schuurman, Y.,Descorme, C.,Mirodatos, C.,Shen, W. (2011) Hydrogen production from ethanol steam reforming over Ir/CeO<sub>2</sub> catalysts: Enhanced stability by PrOx promotion, Int. J. Hydrogen Energy 36, 13566-13574
- 48. Davda, R. R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Cortright, R. D., Dumesic, J. A. (2003) Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts, Appl. Catal. B-Environ 43, 13-26
- 49. Sinfelt, J. H. (1973) En: D. D. Eley; H. Pines; P. B. Weisz, Adv. Catal. Academic Press, pp. 91-119
- 50. Grenoble, D. C., Estadt, M. M., Ollis, D. F. (1981) The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts, J. Catal. 67, 90-102
- Vannice, M. A. (1977) The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the Group VIII metals: V. The catalytic behavior of silica-supported metals, J. Catal. 50, 228-236
- 52. Miyao, T.,Watanabe, Y.,Teramoto, M.,Naito, S. (2005) Catalytic activity of various supported Ir–Re catalysts for liquid phase methanol reforming with water, Catal. Commun. 6, 113-117
- 53. Nozawa, T.,Yoshida, A.,Hikichi, S.,Naito, S. (2015) Effects of Re addition upon aqueous phase reforming of ethanol over TiO<sub>2</sub> supported Rh and Ir catalysts, Int. J. Hydrogen Energy 40, 4129-4140
- 54. Nakagawa, K., Ikenaga, N., Teng, Y., Kobayashi, T., Suzuki, T. (1999) Partial oxidation of methane to synthesis gas over iridium–nickel bimetallic catalysts, Appl. Catal., A. 180, 183-193

- 55. He, L.,Huang, Y.,Liu, X. Y.,Li, L.,Wang, A.,Wang, X.,Mou, C.-Y.,Zhang, T. (2014) Structural and catalytic properties of supported Ni–Ir alloy catalysts for H<sub>2</sub> generation via hydrous hydrazine decomposition, Appl. Catal. B-Environ 147, 779-788
- 56. Yang, G.,Yu, H.,Huang, X.,Peng, F.,Wang, H. (2012) Effect of calcium dopant on catalysis of Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for hydrogen production by oxidative steam reforming of glycerol, Appl. Catal. B-Environ 127, 89-98
- 57. Guo, Y.,Liu, X.,Azmat, M. U.,Xu, W.,Ren, J.,Wang, Y.,Lu, G. (2012) Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-B catalysts, Int. J. Hydrogen Energy 37, 227-234
- 58. Fleming, P.,Farrell, R. A.,Holmes, J. D.,Morris, M. A. (2010) The Rapid Formation of La(OH)<sub>3</sub> from La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders on Exposureto Water Vapor, J Am Ceram Soc 93, 1187-1194
- 59. Said, A. E.-A. A.,Abd El-Wahab, M. M. M.,Abd El-Aal, M. (2016) Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over nanosized WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system under inert and oxidative atmosphere, Monatsh. Chem. 147, 1507-1516
- 60. Thyssen, V. V., Maia, T. A., Assaf, E. M. (2013) Ni supported on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> used to catalyze glycerol steam reforming, Fuel 105, 358-363
- 61. Yue, W.,Zhou, W. (2007) Porous crystals of cubic metal oxides templated by cagecontaining mesoporous silica, J. Mater. Chem. 17, 4947-4952
- 62. Arul, N. S., Mangalaraj, D., Han, J. I. (2015) Facile hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nanopebbles, Bull. Mater. Sci. 38, 1135-1139
- Bakiz, B., Guinneton, F., Arab, M., Benlhachemi, A., Villain, S., Satre, P., Gavarri, J.-R. (2010) Carbonatation and Decarbonatation Kinetics in the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> System under CO<sub>2</sub> Gas Flows, Adv Mater Sci Eng 2010, 6
- Truffault, L.,Ta, M.-T.,Devers, T.,Konstantinov, K.,Harel, V.,Simmonard, C.,Andreazza, C.,Nevirkovets, I. P.,Pineau, A.,Veron, O.,Blondeau, J.-P. (2010) Application of nanostructured Ca doped CeO2 for ultraviolet filtration, Mater Res Bull 45, 527-535
- 65. Kašpar, J., Fornasiero, P., Graziani, M. (1999) Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the threeway catalysis, Catal. Today 50, 285-298
- 66. Yao, H. C., Yao, Y. F. Y. (1984) Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage, J. Catal. 86, 254-265
- 67. Chen, H.,Yu, H.,Tang, Y.,Pan, M.,Yang, G.,Peng, F.,Wang, H.,Yang, J. (2009) Hydrogen production via autothermal reforming of ethanol over noble metal catalysts supported on oxides, J. Nat. Gas Chem 18, 191-198

- Fonseca, R. O. d., Silva, A. A. A. d., Signorelli, M. R. M., Rabelo-Neto, R. C., Noronha, F. B., Simões, R. C. C., Mattos, L. V. (2014) Nickel / Doped Ceria Solid Oxide Fuel Cell Anodes for Dry Reforming of Methane, J. Braz. Chem. Soc. 25, 2356-2363
- 69. Jha, A.,Jeong, D.-W.,Jang, W.-J.,Rode, C. V.,Roh, H.-S. (2015) Mesoporous NiCu– CeO<sub>2</sub> oxide catalysts for high-temperature water–gas shift reaction, RSC Adv. 5, 1430-1437
- González-Cortés, S. L.,Orozco, J.,Moronta, D.,Fontal, B.,Imbert, F. E. (2000) Methane Conversion Over Sr<sup>2+</sup>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Modified with Nickel and Copper, React Kinet Catal L 69, 145-152
- 71. Sivasangar, S.,Mastuli, M. S.,Islam, A.,Taufiq-Yap, Y. H. (2015) Screening of modified CaO-based catalysts with a series of dopants for the supercritical water gasification of empty palm fruit bunches to produce hydrogen, RSC Adv. 5, 36798-36808
- 72. Dokjampa, S.,Rirksomboon, T.,Phuong, D. T. M.,Resasco, D. E. (2007) Ring opening of 1,3-dimethylcyclohexane on Ir catalysts: Modification of product distribution by addition of Ni and K to improve fuel properties, J. Catal. 274, 231-240
- 73. Guo, Y.,Wan, T.,Zhu, A.,Shi, T.,Zhang, G.,Wang, C.,Yu, H.,Shao, Z. (2017) Performance and durability of a layered proton conducting solid oxide fuel cell fueled by the dry reforming of methane, RSC Adv. 7, 44319-44325
- 74. Yang, W.,Feng, Y.,Chu, W. (2016) Promotion Effect of CaO Modification on Mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Ni Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation, Int J Chem Eng 2016, 7
- 75. Shi, R.,Wang, F.,Tana,Li, Y.,Huang, X.,Shen, W. (2010) A highly efficient Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for transfer dehydrogenation of primary aliphatic alcohols, Green Chem. 12, 108-113
- 76. Baidya, T., Cattolica, R. J. (2015) Improved catalytic performance of CaO and CeO<sub>2</sub> promoted Ni catalyst on gasifier bed material for tar removal from producer gas, Appl. Catal., A. 498, 150-158
- 77. Lee, H. V., J uan, J. C., Binti Abdullah, N. F., Nizah MF, R., Taufiq-Yap, Y. H. (2014) Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible Jatropha-based biodiesel production, Chem Cent J 8, 30
- Hou, Y.-H., Han, W.-C., Xia, W.-S., Wan, H.-L. (2015) Structure Sensitivity of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Catalysts in the Oxidative Coupling of Methane, ACS Catalysis 5, 1663-1674
- 79. Luo, N., Ouyang, K., Cao, F., Xiao, T. (2010) Hydrogen generation from liquid reforming of glycerin over Ni–Co bimetallic catalyst, Biomass Bioenergy 34, 489-495

- 80. Huber, G. W., Shabaker, J. W., Evans, S. T., Dumesic, J. A. (2006) Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts, Appl. Catal. B-Environ 62, 226-235
- 81. Qiao, D., Lu, G., Mao, D., Guo, Y., Guo, Y. (2011) Effect of Ca doping on the performance of CeO<sub>2</sub>–NiO catalysts for CH₄ catalytic combustion, J. Mater. Sci. 46, 641-647
- 82. Kirilin, A. V., Tokarev, A. V., Manyar, H., Hardacre, C.,Salmi, T., Mikkola, J. P., Murzin, D. Y. (2014) Aqueous phase reforming of xylitol over Pt-Re bimetallic catalyst: Effect of the Re addition, Catalysis Today 223, 97-107