

Diseño, preparación y caracterización de catalizadores de níquel soportado en óxidos de cerio y samario para el reformado de etanol a hidrógeno

Ana Luque López-Mingo

Máster en Ingeniería Química



MÁSTERES
DE LA UAM
2019 – 2020

Facultad de Ciencias

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2019-20

Trabajo Fin de Máster

DISEÑO, PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADO EN ÓXIDOS DE CERIO Y SAMARIO PARA EL REFORMADO DE ETANOL A HIDRÓGENO

Autor: Ana Luque López-Mingo

Directora: Luisa Gómez Sainero

Director: Vicente Cortés Corberán

ÍNDICE

1. RESUMEN	2
2. INTRODUCCIÓN	4
2.1. Hidrógeno como alternativa a los combustibles fósiles	4
2.2. Utilización de hidrocarburos oxigenados como sustrato	6
2.3. Reformado de etanol	7
2.3.1. Condiciones de operación	9
2.3.2. Desactivación por deposición de carbón	10
3. OBJETIVOS	10
4. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO PARA EL DISEÑO DEL CATALIZADOR	10
4.1. Análisis de las fases activas más utilizadas	11
4.1.1. Metales nobles como fase activa	11
4.1.2. Metales de transición como fase activa	12
4.1.3. Comparación entre níquel y cobalto	13
4.2. Análisis de los soportes más utilizados	14
4.2.1. Utilización de Al_2O_3 como soporte	14
4.2.2. Utilización de CeO_2 como soporte	16
4.2.3. Utilización de Sm_2O_3 como promotor del soporte	17
4.3. Efecto de la síntesis del catalizador en las propiedades y actividad	18
4.3.1. Síntesis del CeO_2	19
4.3.2. Síntesis del soporte $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$	21
4.3.3. Incorporación de la fase activa	23
5. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	25
5.1. Procedimiento experimental	25
5.1.1. Síntesis del soporte	25
5.1.2. Incorporación de la fase activa	26
5.2. Técnicas de caracterización del catalizador	26
5.2.1. Área BET e isothermas de adsorción	26
5.2.2. Difracción de rayos X (XRD)	27
5.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	28
5.3. Análisis de resultados	28
5.3.1. Área BET e isothermas de adsorción	28
5.3.2. Difracción de rayos X (XRD)	29
5.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	31
6. CONCLUSIONES	34
7. BIBLIOGRAFÍA	34

1. RESUMEN.

El consumo de combustibles fósiles lleva asociado una elevada contaminación, por ello es necesario cambiar a un modelo energético sostenible y renovable. El hidrógeno surge como alternativa, debido a su elevada capacidad energética. Como no está disponible en la naturaleza, producirlo de forma sostenible y renovable está volviéndose una prioridad. Uno de los procesos de producción de hidrógeno que más atención está adquiriendo es el reformado de etanol.

El reformado de etanol es un proceso catalítico y endotérmico que lleva asociado un gran número de reacciones secundarias. Entre ellas destaca la reacción de desplazamiento de agua (WGS) que produce hidrógeno consumiendo CO, mejorando los resultados del reformado de etanol. Sin embargo, el catalizador sufre desactivación por deposición de carbón, debido a la reacción de deshidratación y la reacción de Boudouard. Para reducir la actividad de estas reacciones se pueden ajustar las condiciones de operación, como la temperatura o la proporción vapor de agua/etanol (V/E) de la alimentación, y diseñar un catalizador apropiado.

El objetivo principal del proyecto es diseñar un catalizador apropiado para el reformado de etanol. Para ello, se han analizado los sistemas catalíticos más utilizados, se han preparado y caracterizado una serie de catalizadores.

El catalizador debe ser activo, estable, selectivo a hidrógeno, capaz de romper enlaces C-C, O-H y C-H, tener la fase activa dispersa, elevada área superficial, tamaño de la fase activa pequeño y ser barato.

Los metales nobles son muy utilizados como fase activa, pero tienen un precio muy elevado, mientras que los metales de transición tienen menor precio y buena actividad, destacando el níquel y el cobalto. Sin embargo, el cobalto presenta una desactivación más pronunciada que el níquel.

Entre los soportes más utilizados se encuentran el Al_2O_3 y el CeO_2 . Sin embargo, el Al_2O_3 es muy ácido, favoreciendo la reacción de deshidratación. Por otro lado, el CeO_2 tiene buena interacción con la fase activa, garantizando buena dispersión. Sus características más importantes son su capacidad de almacenar oxígeno y sus propiedades redox, que consiguen eliminar parte del carbón depositado. Sin embargo, según libera el oxígeno almacenado pierde estabilidad y área superficial. Para evitarlo, el Sm_2O_3 se utiliza como promotor, mejorando la estabilidad del catalizador, la interacción con el metal y aumentando el área superficial.

La síntesis del soporte afecta directamente a las propiedades del catalizador y su actividad. Para el reformado de etanol es interesante que el catalizador tenga elevada área superficial y pequeño tamaño de partícula metálica. La síntesis del CeO_2 que garantiza estas propiedades es la precipitación con urea, se va a utilizar tanto $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como sal precursora. La técnica para añadir el Sm_2O_3 al soporte más sencilla y que mejor se ajusta a las propiedades del catalizador es precipitarlo junto con el CeO_2 , coprecipitación, utilizando $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como sal precursora. La fase activa se va a incorporar por impregnación a humedad incipiente, utilizando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Los soportes se han sintetizado por coprecipitación y la fase activa se ha incorporado por impregnación a humedad incipiente. Se han preparado tres catalizadores: Ni/8Ce2Sm-A, Ni/8Ce2Sm-N y Ni/7Ce3Sm-A. La diferencia entre ellos radica en la sal precursora del cerio, A= $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y N= $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y la cantidad molar de samario, 20% y 30%.

Se ha medido el área superficial de los catalizadores sintetizados. El Ni/8Ce2Sm-A tuvo mayor con $99 \text{ m}^2/\text{g}$. Las isothermas de adsorción mostraron que los catalizadores son de tipo IV, es decir, materiales mesoporosos. Solo la del catalizador Ni/7Ce3Sm-A mostró histéresis.

La difracción de rayos X (DRX) detectó las fases cristalinas NiO y CeO_2 , esta última con estructura fluorita. No se detectó samario, pudiendo estar en forma amorfa o formando un óxido mixto con el cerio, cuyas reflexiones coinciden con la de CeO_2 . El tamaño de partícula más pequeño fue del catalizador Ni/8Ce2Sm-A, con 4 nm CeO_2 y 5 nm NiO.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) detectó la formación del óxido mixto en todos los catalizadores. Sin embargo, no se detectó samario superficial en el catalizador Ni/7Ce3Sm-A, debido a una rápida precipitación de éste durante la síntesis.

La síntesis con la sal precursora $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtiene un catalizador con mayor área BET, $99 \text{ m}^2/\text{g}$, menor tamaño de partícula, 4 nm CeO_2 y 5 nm NiO. Utilizar mayores cantidades de samario resultó contraproducente, obteniendo menores área y mayores tamaños de partícula. Por ello, se espera que el catalizador Ni/8Ce2Sm-A obtenga los mejores resultados en el reformado de etanol.

2. INTRODUCCIÓN.

El modelo energético actual está basado principalmente en la utilización de combustibles fósiles: carbón, gas natural y petróleo. La energía producida para consumo supone más de un 90% del total [1]. El consumo de combustibles fósiles ha ido aumentando con los años, **Figura 2.1**, junto con la demanda energética, tanto industrial como de población, y lleva asociado grandes emisiones de gases de efecto invernadero. La emisión de estos gases incrementa el cambio climático y afecta a la salud de la población. Además de este problema, los combustibles fósiles son un recurso limitado, cuya cantidad ha ido disminuyendo con el paso del tiempo debido a su utilización. Por ello, surge la necesidad de cambiar el modelo energético a uno con menos emisiones, siendo el objetivo la eliminación de las mismas [2], [3].

Una primera alternativa a los combustibles fósiles es la utilización de energías renovables (eólica, solar, maremotriz...) Sin embargo, este modelo presenta varios inconvenientes: la energía producida no es almacenable y la producción no es constante. Esto se debe a que depende de distintos factores, como localización y climatología [4].

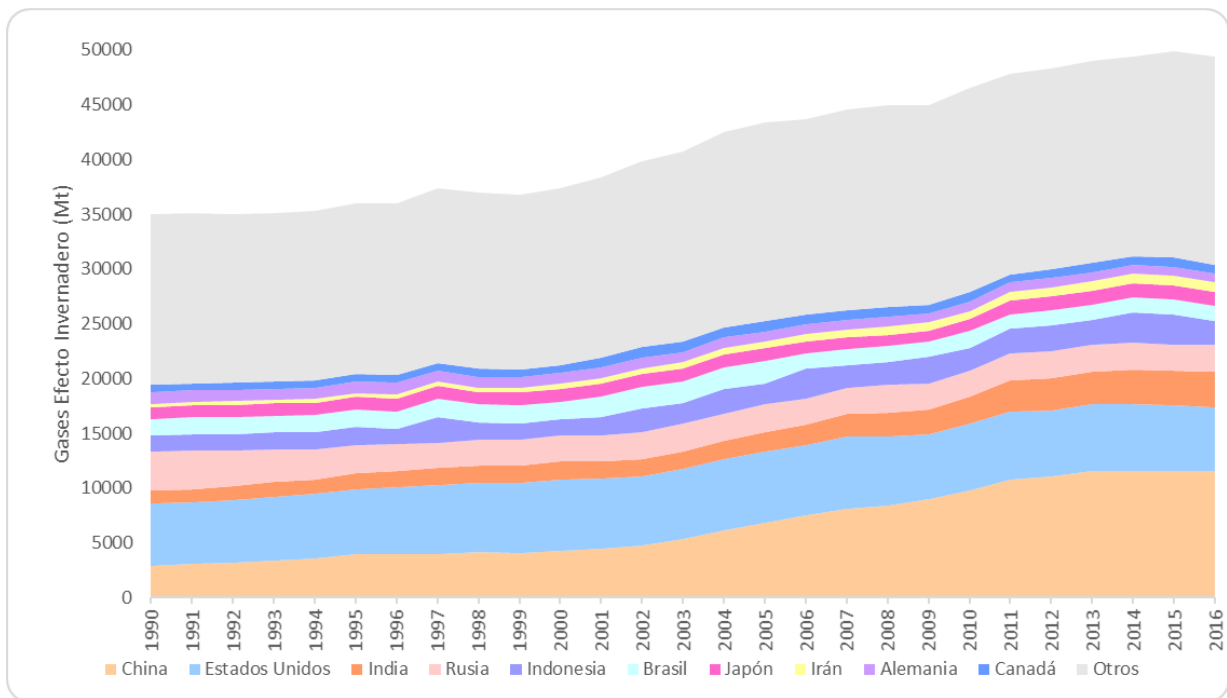


Figura 2.1. Emisiones de gases de efecto invernadero [5].

2.1. El hidrógeno como alternativa a los combustibles fósiles.

Ante la situación energética actual, el hidrógeno surge como alternativa. El hidrógeno es un vector energético que contiene mayor energía por unidad de masa que la de los combustibles

fósiles (120,7 kJ/g), no es tóxico, es manipulable y su utilización no genera gases de efecto invernadero. Además, permite el almacenamiento de la energía [6]. El hidrógeno se utiliza actualmente para la síntesis del amoníaco, la síntesis de metanol, en química fina y en la industria del petróleo [7], [8].

Una de las aplicaciones del hidrógeno más importantes en la producción de energía son las células de combustible. Estas se basan en un proceso electroquímico continuo, que necesitan un combustible, hidrógeno, y un oxidante, oxígeno o aire. Se trata de un proceso limpio, silencioso y eficiente. Las células de combustible son capaces de generar gran cantidad de energía porque no están sujetas a las limitaciones del ciclo de Carnot. Además, su único subproducto es agua. Mientras se les suministre el combustible y el oxidante son capaces de producir energía continuamente y son sencillas de escalar [3], [4].

Sin embargo, el hidrógeno no está disponible en la naturaleza y, además, se trata de un gas fácilmente inflamable y con poca densidad. Debido a esto surgen dos estrategias: almacenarlo o producirlo in situ. Esta última es la que más interés está generando, ya que almacenar 1kg en condiciones ambientales, supone un recipiente de 1 m³ [1], [9].

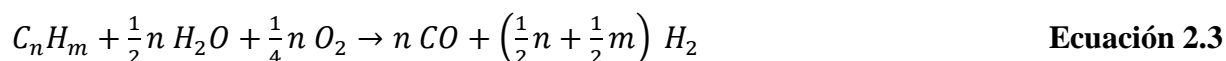
El hidrógeno se puede producir a partir de combustibles fósiles, biomasa y agua. Producir hidrógeno a partir de combustibles fósiles es la forma más extendida actualmente. El reformado con vapor, **Ecuación 2.1**, es un proceso catalítico que obtiene una elevada producción de hidrógeno y óxidos carbonosos, frecuentemente a partir de gas natural. Acepta un gran número de hidrocarburos como materia prima desde hidrocarburos ligeros a naftas pesadas. Además, este proceso incluye habitualmente las reacciones de metanación y WGS, reduciendo la producción de CO. Se trata de un proceso endotérmico, pero es capaz de extraer el hidrógeno contenido en el agua [1], [4].



La oxidación parcial, **Ecuación 2.2**, es un proceso que consume hidrocarburos y oxígeno para producir hidrógeno y CO, eliminando la demanda energética propia del reformado con vapor. Es un proceso más contaminante que obtiene menor producción de hidrógeno, respecto al reformado con vapor [1], [4].



El reformado autotérmico, **Ecuación 2.3**, es un proceso que combina el reformado con vapor y la oxidación parcial, con el objetivo de eliminar la demanda energética y conseguir una buena producción de hidrógeno. Aunque se ajuste correctamente la cantidad de oxígeno necesaria para eliminar la demanda energética, la producción de hidrógeno sigue siendo menor que con el reformado con vapor [1], [4].



La producción de hidrógeno a partir de agua se puede realizar a través de tres procesos: termólisis, fotólisis y electrólisis. La electrólisis es la mejor opción pues tiene una buena producción de hidrógeno. Sin embargo, necesita un gran aporte de energía y es muy sensible a las impurezas del agua. Además, la utilización de agua para electrólisis compite con su utilización en el sector agrario y alimenticio [1].

La producción a partir de biomasa puede realizarse tanto por procesos biológicos como por procesos termoquímicos, siendo estos últimos los que obtienen una mayor producción de hidrógeno. A pesar de que los procesos termoquímicos emiten gases de efecto invernadero, se considera que estas emisiones no contribuyen a la contaminación. Esto se debe a que la cantidad de CO₂ contenida en la biomasa es la cantidad que el medio es capaz de absorber [1], [10].

2.2. Utilización de hidrocarburos oxigenados como sustrato.

A pesar de que el reformado con vapor emite CO₂ y CO, es uno de los procesos con mayor producción de hidrógeno. Por ello, la estrategia reside en utilizar como sustratos los productos procedentes del tratamiento de la biomasa, reduciendo la contaminación del proceso. Se pueden realizar distintos tratamientos a la biomasa (fermentación, pirólisis, gasificación...), obteniendo una gran variedad de compuestos orgánicos oxigenados [3], [4], [10]–[13].

Cuando la biomasa se somete a pirólisis, produce H₂, CO₂ y bioaceite. El bioaceite está compuesto por una gran variedad de hidrocarburos oxigenados (ácidos, cetonas, aldehídos, alcoholes, azúcares, fenoles), en función de las condiciones de la pirólisis unos productos serán más abundantes que otros. Algunos de los compuestos que frecuentemente se forman son ácido acético (C₂H₄O₂), fenol (C₆H₆O) y butanol (C₄H₁₀O). Diversos estudios muestran un buen rendimiento y selectividad de hidrógeno usando estos compuestos. Sin embargo, algunos de ellos son altamente tóxicos y peligrosos [3], [10], [11].

El glicerol (C₃H₈O₃) es un subproducto del biodiesel. La producción de biodiesel está aumentando con el objetivo de reducir la utilización de combustibles fósiles. Durante el proceso, se producen 10 m³ de glicerol por cada 90 m³ de biodiesel, esto supone aumentar la cantidad de glicerol disponible. Es muy frecuente que las propias industrias de producción de biodiesel utilicen el glicerol como combustibles, satisfaciendo parte de su propia demanda energética [12].

Utilizar una cadena carbonada más larga conlleva más reacciones secundarias y menor proporción H/C. Por ello, utilizar hidrocarburos de cadena larga dificulta la conversión y producción de hidrógeno frente a hidrocarburos de cadena corta [10].

El metanol (CH₃OH) se puede por gasificación o pirólisis de la biomasa, pero la pirolisis es más eficiente y recomendable para producir biometanol. El metanol ha sido muy estudiado como sustrato para el reformado con vapor por su elevada proporción H/C. Sin embargo, ha perdido importancia frente a otros hidrocarburos oxigenados, debido a que es tóxico y tiene reactividad fotoquímica, siendo un sustrato menos seguro que el etanol [13], [14].

El etanol (C₂H₆O) se puede obtener por fermentación de la biomasa. El etanol es un líquido no tóxico, manipulable, fácil de almacenar y con elevada disponibilidad. La biomasa utilizada en fermentación puede proceder de múltiples fuentes, desde residuos municipales hasta residuos forestales, reduciendo significativamente la cantidad de residuos acumulados y revalorizándolos. El etanol bruto obtenido a partir de la biomasa tiene una elevada cantidad de agua, 1:13 en moles. Dado que el agua se produce durante la fermentación y es uno de los sustratos del reformado, no es necesario consumir agua de otras fuentes, como ocurre en la electrólisis, ni eliminarla [4].

2.3. Reformado de etanol.

La reacción de reformado de etanol (**Ecuación 2.4**) es un proceso muy eficiente, capaz de producir 6 moles de hidrógeno por cada mol alimentado de etanol. También forma dióxido de carbono, pero como este proceso utilizará en un futuro bioetanol, su producción no se considera contaminante. Además, puede producirse el reformado de etanol (**Ecuación 2.5**) con menor rendimiento y produciendo CO:



Sin embargo, el reformado de etanol presenta un gran número de reacciones secundarias que pueden reducir el rendimiento de hidrógeno. Una de ellas es la deshidratación del etanol, formando etileno (**Ecuación 2.6**). El etileno por un lado puede hidrogenarse y formar etano, reduciendo el rendimiento de hidrógeno (**Ecuación 2.7**) o polimerizarse y formar carbón, principal causante de la desactivación del catalizador [9], [14]:



Otra reacción secundaria que puede tener lugar es la deshidrogenación del etanol (**Ecuación 2.8**), formando acetaldehído:



El acetaldehído puede reformarse total (**Ecuación 2.9**) o parcialmente (**Ecuación 2.10**) contribuyendo al rendimiento de hidrógeno:



Sin embargo, el acetaldehído puede dar lugar a acetona mediante condensación (**Ecuación 2.11**) o descomponerse en metano y CO (**Ecuación 2.12**), reacciones contraproducentes en el reformado de etanol, ya que reducen la producción de hidrógeno:



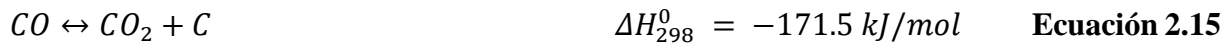
Gracias a la reacción de desplazamiento de agua o WGS, el proceso es capaz de recuperar la producción de hidrógeno consumiendo el CO producido en las reacciones anteriores (**Ecuación 2.13**):



El CO₂ producido a lo largo de todo el proceso puede consumir parte del hidrógeno producido, dando lugar a metano y agua (**Ecuación 2.14**):



Otra reacción que puede ocurrir es la reacción de Boudouard (**Ecuación 2.15**). Esta reacción convierte el CO en CO₂ y carbón, reduce la selectividad de hidrógeno y provoca la desactivación del catalizador:



Como se puede observar, el reformado de etanol conlleva un gran número de reacciones secundarias. Para tener un buen rendimiento y selectividad se debe controlar el proceso con el objetivo de reducir el impacto de las reacciones indeseadas. Para ello, se deben escoger condiciones de operación que favorezcan las reacciones deseadas y un catalizador apropiado.

2.3.1. Condiciones de operación en el reformado de etanol.

Los parámetros que habitualmente se utilizan para controlar el proceso, debido a su sencillez, son la temperatura y la proporción de vapor de agua/etanol de la alimentación [6].

La temperatura es un factor que se puede ajustar para controlar los productos que se forman. La reacción de reformado es endotérmica y ocurre a temperaturas moderadas. Trabajar a temperaturas elevadas favorece el reformado y, por tanto, la selectividad y rendimiento a hidrógeno. Sin embargo, la reacción de deshidratación (**Ecuación 2.6**) también se ve favorecida por la temperatura, aumentando la deposición de carbón sobre el catalizador. Trabajar a bajas temperaturas reduce la actividad de la reacción de deshidratación y se aumenta la actividad de la reacción de WGS (**Ecuación 2.13**), pero se reduce la actividad de la reacción principal [6], [15], [16].

La proporción de vapor y etanol en la alimentación (V/E) es otro factor de gran importancia. Introducir la alimentación con V/E estequiométrica favorece deshidratación (**Ecuación 2.6**) y, con ella, la formación de carbón. Si se introduce V/E inferior a la estequiométrica la desactivación es más pronunciada, mientras que, si se introduce V/E superior, se reduce la desactivación por deposición de coque, aumenta el rendimiento y la selectividad de hidrógeno. Diversos estudios demostraron que V/E de 10, o superior, reduce considerablemente la deposición de coque. Sin embargo, el proceso se vuelve ineficiente energéticamente porque demanda más energía para evaporar el exceso de agua [15].

2.3.2. Desactivación por deposición de carbón.

El reformado de etanol genera mucho carbón debido a las reacciones de deshidratación y de Boudouard. Este carbón se deposita sobre el catalizador, volviendo la desactivación por deposición de carbón un problema muy frecuente [17].

La deposición de carbón puede ser de dos tipos, amorfa o filamentosa, ambos tipos pueden formarse simultáneamente. La deposición amorfa es la más problemática debido a que se fija sobre los centros activos del catalizador, cubriéndolos y reduciendo drásticamente la actividad. Por otro lado, en la deposición filamentosa el carbón se forma en los sitios metálicos del catalizador. El crecimiento del filamento es capaz de redistribuir las partículas de la fase activa, mejorando la dispersión. Esta segunda desactivación es más lenta, ya que hasta que los filamentos bloquean los poros no impiden el contacto entre el catalizador y la alimentación. Por ello, puede haber mucha deposición de carbón y no haber gran desactivación del catalizador [16], [17].

Para reducir la cantidad de carbón que se deposita, hay diferentes estrategias. Ajustar las condiciones de operación, como se ha visto anteriormente, reduce la influencia de la reacción de deshidratación, **Reacción 2.6**. Esta reacción se ve favorecida por los soportes ácidos, por lo que seleccionar adecuadamente el soporte afecta significativamente al proceso. Además, la fase activa debe estar dispersa porque dificulta la deposición del carbón amorfo [4], [16], [17].

3. OBJETIVOS.

El trabajo tiene como objetivo principal diseñar y preparar catalizadores apropiados para el reformado con vapor de etanol. Para lograrlo, se van a analizar los sistemas catalíticos utilizados en bibliografía, identificando las propiedades determinantes en la actividad catalítica y, así, formular los más adecuados para el proceso y su preparación. También, se van a preparar los catalizadores formulados con los materiales y técnicas de preparación seleccionados. Por último, los catalizadores se van a caracterizar con el objetivo de determinar sus propiedades fisicoquímicas.

4. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO PARA EL DISEÑO DEL CATALIZADOR.

La selección del catalizador es uno de los puntos más importantes del reformado, ya que propiedades superficiales tienen gran influencia sobre la actividad catalítica. Uno de los mayores problemas del reformado, como se ha visto anteriormente, es la deposición de carbón. La reacción de deshidratación de etanol a etileno es la reacción precursora del coque, por lo que

el catalizador seleccionado debería reducir la influencia de esta reacción. Entre otras características esenciales del catalizador se encuentra su capacidad de romper enlaces C-C y O-H, tener elevada actividad, selectividad a hidrógeno y ser económico [9] [15], [18].

4.1. Análisis de las fases activas más utilizadas.

Seleccionar una fase activa adecuada va a marcar el éxito en el reformado. Debe ser capaz de romper los enlaces C-C, para reducir la formación de coque y su posterior deposición. Se ha visto que el tamaño de partícula de la fase activa tiene un gran impacto sobre la actividad del proceso, interesa que sea pequeño. Este tamaño dificulta la deposición de carbón, mejora la interacción con el soporte, la ruptura de enlaces C-C, C-H y O-H. Sin embargo, también favorece la ruptura de enlaces C-O, aumentando la actividad de la reacción de Boudouard [15], [19].

4.1.1. Metales nobles como fase activa.

Entre las fases activas más utilizadas para la producción de hidrógeno se encuentran los metales nobles como platino, paladio o rodio. Tienen elevada actividad, altos rendimientos de hidrógeno y resistencia a la deposición de carbón. Entre los metales nobles destaca el rodio, el más activo respecto al rendimiento de hidrógeno y selectividad de CO₂. Además tiene buena resistencia a la sinterización [15], [17], [20], [21].

En la **Tabla 4.1** se recogen la actividad y área superficial (S_{BET}) de catalizadores con metales nobles como fase activa. Tanto en esta tabla como en las siguientes, X es la conversión de etanol, η_{H_2} el rendimiento a hidrógeno, S_{H_2} la selectividad a hidrógeno y D es el diámetro de partícula.

Tabla 4.1. Características y actividades de catalizadores con metales nobles.

Catalizador	S_{BET} (m ² /g)	X (%)	η_{H_2} (%)	S_{H_2} (%)	Ref.
Rh/Al ₂ O ₃	100	90	45	64	[22]
Pt/Al ₂ O ₃	101	90	38	53	
Ru/ Al ₂ O ₃	100	90	35	48	
Rh/ Al ₂ O ₃	189	99	55	46	[23]

Bilal et al. (2017) investigaron distintos metales nobles (Rh, Pt, Ru) como fase activa para el reformado de etanol, soportados en Al₂O₃ comercial, **Tabla 4.1**. El S_{BET} de sus catalizadores fue bastante similar. La reacción se llevó a cabo a 500°C y V/E=5. Todos los catalizadores

tuvieron la misma conversión, pero el catalizador de rodio obtuvo mejor rendimiento y selectividad a hidrógeno, 45% y 64%, respectivamente [22].

Mayor cantidad de fase activa en el catalizador puede mejorar significativamente la actividad y el rendimiento a hidrógeno. Osorio-Vargas et al. (2015) utilizaron un catalizador semejante a los anteriores, pero con mayor cantidad de fase activa, 1% en masa, **Tabla 4.1**. Su catalizador tuvo elevada S_{BET} , 189 m²/g. Aunque la reacción usó menor proporción V/E, 3, consiguió mayor conversión y rendimiento a hidrógeno, 99% y 55%, respectivamente. La selectividad a hidrógeno fue menor debido a una mayor presencia de etileno, con 30% en el catalizador 1%Rh/Al₂O₃ y 16% en el catalizador 0,2%Rh/Al₂O₃. Este aumento de etileno se asocia a mayor actividad de la reacción de deshidratación, ocasionada por tener menor V/E [22], [23].

4.1.2. Metales de transición como fase activa.

A pesar de los buenos resultados que se obtienen en el reformado de etanol al utilizar metales nobles como fase activa, su escasa disponibilidad y elevado precio hacen necesario utilizar otras fases activas. Los metales de transición cumplen con estas características, destacando níquel y cobalto, que muestran una gran capacidad catalítica y estabilidad. Ambos obtienen concentraciones menores de CO que de CO₂, consecuencia de una mayor actividad de la reacción de WGS [9], [15], [19].

El cobalto es una de las fases activas más prometedoras para el reformado de etanol debido a su capacidad de romper enlaces C-C con una actividad comparable a los metales nobles, pero a menor precio. Sin embargo, sufre desactivación por deposición de carbón y por sinterización [9], [19].

El níquel tiene mucha disponibilidad, es barato, tiene capacidad de romper enlaces O-H, C-H y C-C. En el reformado de etanol, obtiene conversiones y selectividad a hidrógeno elevadas, ya que tiene afinidad por la reacción de WGS. Sin embargo, también presenta desactivación por sinterización y deposición de carbón [18].

Para el reformado de etanol es muy común utilizar el catalizador cuando la fase activa está totalmente reducida. Sin embargo, en el caso de níquel, se ha demostrado que el pretratamiento reductor a alta temperatura puede desembocar en menor dispersión de la fase activa, aumentando la sinterización. Por ello, es muy recomendable comenzar con el catalizador

oxidado, garantizando la dispersión, y progresivamente ir reduciéndolo con un reductor débil, como es el propio etanol [9].

4.1.3. Comparación entre níquel y cobalto.

Tanto el níquel como el cobalto tienen buenos resultados para el reformado de etanol y tienen tendencia a la desactivación por carbón. Sin embargo, presentan diferencias significativas en su actividad como catalizadores. En la **Tabla 4.2** se recogen los valores de actividad, S_{BET} y formación de carbón de catalizadores cuya fase activa es níquel y cobalto.

Tabla 4.2. Actividad y formación de carbón en distintos catalizadores.

Catalizador	S_{BET} (m ² /g)	X (%)		η_{H_2} (%)		Carbón formado	Ref.
		Inicial	Final	Inicial	Final		
Ni/Al ₂ O ₃	69	100	67	43	33	134%	[16]
Co/Al ₂ O ₃	61	100	67	52	45	67%	
Ni/CeO ₂	40	100	90	66	64	365 mg/g _{cat}	[19]
Co/CeO ₂	34	90	46	70	33	7 mg/g _{cat}	

Vicente et al. (2014) investigaron el tipo de carbón que se puede formar durante el reformado de etanol en catalizadores, cuyas fases activas eran níquel y cobalto, **Tabla 4.2**. La reacción de reformado tuvo lugar a 500°C y V/E=6. El catalizador de níquel tuvo mayor deposición de carbón que el catalizador de cobalto, 134% en peso para el catalizador níquel y 67% para el de cobalto. A pesar de la gran diferencia en la deposición de carbón, la pérdida de actividad del catalizador fue similar en ambos catalizadores. Esto indicó que el carbón depositado sobre el cobalto afectó mucho más a su actividad, que el depositado sobre el níquel [16].

Estos resultados coinciden con los obtenidos por Grelluk et al. (2020). Este grupo desarrolló catalizadores de níquel y cobalto soportados en CeO₂, para utilizarlos en el reformado de etanol, **Tabla 4.2**. La reacción de reformado tuvo lugar a 500°C y V/E=12. Los catalizadores de níquel mostraron deposición de carbón muy superior a la de los catalizadores de cobalto, los primeros superan los 200 mg/g_{cat}, mientras que los segundos no superan los 10 mg/g_{cat}. Sin embargo, los catalizadores de cobalto mostraron la pérdida de actividad más pronunciada, pasando de una conversión total en las etapas iniciales a una conversión de 58% tras 20 horas de reacción [19].

El comportamiento de los catalizadores, en ambos casos, se asoció al tipo de carbón que se formó en cada catalizador. En el caso de los catalizadores de níquel, el carbón fue filamentosamente mayoritariamente, mientras que, en los catalizadores de cobalto, el carbón amorfo tuvo mayor

proporción, formándose en las primeras etapas de la reacción. Por este motivo, el cobalto tuvo una desactivación más pronunciada [16], [19].

Por tanto, el níquel es mejor opción como fase activa para el reformado de etanol. Tiene actividad inicial menor al cobalto, pero su desactivación está menos pronunciada, permitiendo más tiempo de reacción.

4.2. Análisis de los soportes más utilizados.

Una vez elegida la fase activa, níquel, es muy importante la selección del soporte. Este tiene un papel fundamental pues sus propiedades determinarán la eficacia del proceso. Es necesario que tenga área superficial elevada que garantice una buena dispersión de la fase metálica, resistencia térmica y química, capacidad de eliminar o reducir la cantidad de carbón depositado y evitar o reducir la actividad de la reacción de deshidratación. De forma que se mejore la actividad del catalizador y reduzca su desactivación, tanto por deposición de carbón como por sinterización [15].

4.2.1. Utilización de Al₂O₃ como soporte.

Utilizar Al₂O₃ como soporte está muy extendido en el reformado de etanol, debido a su estabilidad térmica y química en las condiciones de operación y su elevada área superficial. Estas características consiguen aumentar la dispersión del metal, aumentando la cantidad de sitios activos disponibles y la actividad del catalizador. En la **Tabla 4.3** se recogen la actividad, S_{BET}, acidez y formación de carbón de catalizadores soportados en Al₂O₃.

Tabla 4.3. Propiedades y actividad de catalizadores con Al₂O₃ como soporte.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	Acidez (mmol/g _{cat})	X (%)	η _{H2} (%)	Carbón (mg/g _{cat})	Ref.
10Ni-1Cu/Al ₂ O ₃	39	0,08	36	-	-	[24]
10Ni-1Cu/Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	54	0	52	-	-	
10Ni-1Cu/Nb ₂ O ₅	32	0,12	48	-	-	
10Ni-Cu/ZnO	6	0,03	92	-	-	
10Ni/Al ₂ O ₃	186	-	99	17	317	[25]
2,5Ca-10Ni/Al ₂ O ₃	167	-	99	20	237	
5Ca-10Ni/Al ₂ O ₃	151	-	99	52	79	
Rh/Al ₂ O ₃	189	0,15	99	55	132	[23]
Rh/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	171	0,06	100	83	74	
Rh/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	99	0,13	100	81	13	
Rh/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	99	0,12	100	91	10	

Sin embargo, el Al_2O_3 tiene elevada acidez que favorece la reacción de deshidratación principal precursor de carbón. Furtado et al. (2009) investigaron el efecto de distintos soportes (Al_2O_3 , $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$, Nb_2O_5 y ZnO) en catalizadores con fase activa mixta Ni-Cu, **Tabla 4.3**. La reacción se llevó a cabo a 400°C y $V/E=10$. El catalizador con menor conversión fue soportado en Al_2O_3 , con rendimiento inicial de 30%, que fue disminuyendo con el paso del tiempo hasta 20%. El catalizador $10\text{Ni}-1\text{Cu}/\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ tuvo los mejores resultados, con rendimiento inicial de 53%, que disminuyó por la desactivación hasta 40%. En cambio, el catalizador soportado en ZnO obtuvo conversión inicial de 92%, que disminuyó drásticamente con el tiempo hasta 10% de conversión. Este comportamiento se asoció a la cantidad de sitios ácidos fuertes disponibles que aumentaron la formación de carbón. El catalizador $\text{Cu-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tuvo $0,08 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ sitios ácidos fuertes, mientras que el catalizador $10\text{Ni}-1\text{Cu}/\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ no tuvo sitios ácidos fuertes [24].

Ante esta situación, una solución muy extendida es utilizar promotores del soporte que sean capaces de neutralizar los sitios ácidos. Entre las opciones más comunes se encuentran los metales alcalinos y los óxidos de tierras raras [17]. Elias et al. (2013) incorporaron al catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ distintas cantidades de calcio, **Tabla 4.3**. La reacción de reformado tuvo lugar a 500°C y $V/E=3$. Se observó una mejora significativa de la actividad del catalizador, pasando de 17% de rendimiento de hidrógeno en el catalizador sin calcio, a 52% en el modificado con un 7% de calcio. La incorporación del calcio redujo la acidez del catalizador y la actividad de la reacción de deshidratación de etanol (**Ecuación 2.6**), disminuyendo la cantidad de carbón depositado en el catalizador, de $317 \text{ mg/g}_{\text{cat}}$ a un $79 \text{ mg/g}_{\text{cat}}$ [25].

Osorio-Vargas et al. (2015) utilizaron CeO_2 y La_2O_3 como promotores del catalizador $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, **Tabla 4.3**. La reacción de reformado se llevó a cabo a 500°C y $V/E=3$. El catalizador sin promotores tuvo mayor acidez, $0,15 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$, reflejada en rendimiento a hidrógeno bajo, 55%, y elevada formación de carbón $132 \text{ mg/g}_{\text{cat}}$. La incorporación de promotores en el catalizador mejoró significativamente la actividad, aumentando el rendimiento a hidrógeno a 91% y reduciendo la cantidad de carbón a $10 \text{ mg/g}_{\text{cat}}$ en el catalizador con los dos dopantes. Este comportamiento se asoció a la disminución de sitios ácidos, de $0,15 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ en el catalizador $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $0,12 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ en el catalizador $\text{Rh}/\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [23].

Comparando los resultados obtenidos con el catalizador Ni/CeO_2 , **Tabla 4.2**, con los de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, **Tabla 4.2-4.3**, se observan diferencias significativas en la actividad del catalizador. Los catalizadores soportados en CeO_2 tuvieron mayor rendimiento respecto a los soportados en

Al₂O₃, a pesar de las modificaciones realizadas sobre los catalizadores de la **Tabla 4.3**. Los catalizadores soportados en Al₂O₃, soporte ácido, muestran menor rendimiento de hidrógeno, ocasionado por desactivación significativamente más pronunciada, **Tabla 4.2**. En el catalizador 10Ni/Al₂O₃ el rendimiento de hidrógeno se reduce de 43% a 33%, mientras que el catalizador Ni/CeO₂ presenta menor reducción, de 74% a 72%, **Tabla 4.2**.

Utilizar Al₂O₃ como soporte del níquel genera más carbón que utilizar CeO₂. Además, utilizar CeO₂ mejora significativamente el rendimiento a hidrógeno. Por ello, el soporte que se va a utilizar es CeO₂.

4.2.2. Utilización de CeO₂ como soporte.

Dado que el níquel tiene tendencia a desactivarse por deposición de carbón y utilizar Al₂O₃ aumenta su formación, se recurre a otros soportes que la reduzcan. El CeO₂ es una de las tierras raras más importantes y un material con muchas aplicaciones, entre las que se encuentra soporte en reformado de hidrocarburos. Sus características más importantes son la capacidad de almacenar oxígeno y las propiedades redox. Además, utilizar CeO₂ garantiza una buena interacción con la fase metálica [9].

Estas propiedades le permiten cambiar de un estado oxidado a otro con mucha facilidad, liberando oxígeno almacenado [26]. Para ello, mantiene equilibrio con el oxígeno (**Reacción 4.1**), donde forman un óxido no estequiométrico y V representa las vacantes de oxígeno:



Para aumentar la estabilidad de la estructura, el cerio se reduce de Ce⁴⁺ a Ce³⁺. Esta reducción es la responsable de la creación de vacantes de oxígeno y la formación del óxido no estequiométrico. Este comportamiento permite tener una alta movilidad de oxígeno durante el proceso, que ocurre en atmósfera reductora. El oxígeno liberado reacciona con el carbón y se disminuye la cantidad de carbón superficial, mejorando la actividad del catalizador [26].

Además, el CeO₂ interacciona con el metal de la fase activa, previniendo la sinterización y garantizando una buena dispersión del metal. Como consecuencia, mantiene el área interfacial entre el CeO₂ y el metal y mejora la estabilidad del catalizador. Esta interacción soporte-fase activa garantiza la actividad de la reacción WGS, reduciendo la cantidad de CO producida y aumentando la producción de hidrógeno [14], [26], [28].

A pesar de las ventajas del CeO₂, la liberación del oxígeno provoca disminución del área superficial y de la actividad. Para evitar esta disminución es frecuente utilizar un segundo componente en el soporte que podría aumentar también la capacidad de almacenamiento de oxígeno y las propiedades redox. Utilizar La₂O₃ es muy frecuente en el reformado de etanol, mientras que utilizar Sm₂O₃ es poco común. Sin embargo, el Sm₂O₃ ha obtenido buenos resultados en otros campos [15], [18], [26].

4.2.3. Utilización de Sm₂O₃ como promotor del soporte.

El Sm₂O₃ se considera un buen soporte oxidativo, con un excelente comportamiento electroquímico como ánodo, por lo que su aplicación en pilas de combustible está muy extendida. Diversos estudios han mostrado buen funcionamiento del Sm₂O₃ en catalizadores de CeO₂. En la **Tabla 4.4** se recogen la actividad, área BET y dispersión de catalizadores que contienen Sm₂O₃.

Tabla 4.4. Propiedades y actividad de catalizadores con Sm₂O₃.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	X (%)	η _{H2}	Dispersión	Ref.
Pt/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃	139	78	59%	9*10 ¹⁶ át. Pt/m ²	[18]
Pt/3Sm ₂ O ₃ -9CeO ₂ -Al ₂ O ₃	132	86	61%	10*10 ¹⁶ át. Pt/m ²	
Pt/6Sm ₂ O ₃ -6CeO ₂ -Al ₂ O ₃	169	88	80%	8*10 ¹⁶ át. Pt/m ²	
Pt/9Sm ₂ O ₃ -3CeO ₂ -Al ₂ O ₃	162	87	72%	9*10 ¹⁶ át. Pt/m ²	
Pt/12Sm ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	105	72	55%	12*10 ¹⁶ át. Pt/m ²	
Ni/SBA-15	401	53	22%	9%	[30]
ZrO ₂ /Ni/SBA-15	568	41	16%	8%	
Y ₂ O ₃ /Ni/SBA-15	435	71	26%	9%	
Sm ₂ O ₃ /Ni/SBA-15	423	71	30%	10%	
Pd/CeO ₂	8	14	0,09 mol/(h*g _{cat})	10%	[31]
Pd/CeO ₂ SmO ₃	18	71	0,46 mol/(h*g _{cat})	20%	
Pd/Sm ₂ O ₃	10	0	0 mol/(h*g _{cat})	0,5%	

Duarte et al. (2011) utilizaron como catalizador Pt/CeO₂-Al₂O₃ para la oxidación parcial de metano con el objetivo de comprobar la eficacia de utilizar Sm₂O₃ como promotor, **Tabla 4.4**. Los catalizadores mostraron un aumento progresivo del S_{BET} hasta alcanzar un máximo, en el catalizador Pt/6Sm₂O₃-6CeO₂-Al₂O₃ con 169 m²/g de S_{BET}, y posteriormente disminuyó con el aumento de Sm₂O₃. La reacción se llevó a cabo a 800°C y la proporción de la alimentación CH₄:O₂:N₂ fue 2:1:0,9. Tanto la conversión de metano como el rendimiento a hidrógeno aumentaron con la incorporación de Sm₂O₃, al igual que la S_{BET}, con 88% de conversión y 80%

selectividad para el catalizador Pt/6Sm₂O₃-6CeO₂-Al₂O₃. La incorporación de samario también mejoró la dispersión de la fase activa con 10*10¹⁶ átomos de Pt/m² en el catalizador Pt/3Sm₂O₃-9CeO₂-Al₂O₃. Esta mejora de la dispersión, junto con S_{BET}, aumentó la actividad del catalizador. Además, la estabilidad del catalizador aumentó y disminuyó la temperatura de reducción del óxido de platino [18].

Taherian et al. (2017) investigaron el efecto de distintos promotores en el reformado seco de metano sobre Ni/SBA-15, **Tabla 4.4**. El catalizador con Sm₂O₃ tuvo 423 m²/g de S_{BET}, valor superior al del catalizador sin promotores, pero menor que los obtenidos por los otros promotores. Sin embargo, el catalizador Sm₂O₃/Ni/SBA-15 obtuvo la mejor dispersión de la fase activa. La reacción de reformado seco se efectuó a 700°C con CH₄/CO₂ en la alimentación de 1. Los mejores resultados, tanto de conversión como de rendimiento de hidrógeno, fueron los obtenidos por Sm₂O₃/Ni/SBA-15, con 71% y 30%, respectivamente. La incorporación de samario a este catalizador ocasionó una fuerte interacción con el níquel previniendo la sinterización y redujo la cantidad de sitios ácidos, disminuyendo la formación de carbón. Además, las partículas de níquel tuvieron un tamaño, 10 nm, inferior a las del resto de catalizadores [30].

Gómez-Sainero et al. (2005) investigaron el efecto de Sm₂O₃ como dopante del catalizador en reformado de metanol, **Tabla 4.4**. La incorporación de Sm₂O₃ aumentó el S_{BET} de 8,4 a 18,4 m²/g y mejoró significativamente la dispersión del metal. La reacción se llevó a cabo a 400°C con proporción vapor/CH₃OH de 1,2. En estas condiciones, el catalizador Pd/CeO₂Sm₂O₃ obtuvo los mejores valores de conversión de metanol y rendimiento de hidrógeno, 71% y 0,46 mol/(h*g_{cat}), muy superiores a los obtenidos en el catalizador original. El Sm₂O₃ no funcionó como soporte único, pero al combinarlo con CeO₂ mejoró la actividad, estabilidad, evitando la sinterización de la fase metálica [31]. Por ello, utilizarlo en el reformado de etanol puede ocasionar mejoras significativas.

4.3. Efecto de la síntesis del catalizador en las propiedades y la actividad.

Una vez seleccionado los componentes del catalizador, es necesario seleccionar la síntesis del catalizador, que influirá directamente en las propiedades del catalizador y su actividad en el reformado de etanol.

4.3.1. Síntesis del CeO₂.

El CeO₂ se puede sintetizar por múltiples técnicas, las más comunes son la precipitación y la síntesis hidrotermal. En la **Tabla 4.5** se recogen la síntesis, propiedades y actividad de catalizadores soportados en CeO₂.

Tabla 4.5. Propiedades del CeO₂ sintetizado por varias técnicas.

Catalizador	Precursor	Síntesis	S _{BET} (m ² /g)	D (nm)	X (%)	η _{H2} (%)	Ref.
Ni/CeO ₂	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ ·6H ₂ O	Precipitación	76	8	98	54	[9]
Ni/CeO ₂		Microemulsión inversa	136	4	98	58	
Ni/CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Hidrotermal	35	22	98	33	[32]
Co/CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Hidrotermal	40	21	51.9	40	[33]
Pt/CeO ₂ -Urea	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Precipitación	115	12	70	-	[34]
Pt/CeO ₂ -MW		Hidrotermal	134	12	65	-	
Pt/CeO ₂ -P123		Hidrotermal	110	9	25	-	
Co/CeO ₂	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ ·6H ₂ O	Precipitación	225	2	100	60	[35]
Co/CeO ₂		Calcinación	14	21	100	58	
Co/CeO ₂	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ ·6H ₂ O	Calcinación	10	19	55	33	[36]

Pinton et al. (2017) investigaron el efecto de la síntesis del catalizador sobre sus propiedades y actividad, **Tabla 4.5**. Utilizaron como fase activa níquel, como soporte CeO₂, con una proporción molar Ce/Ni de 6/4 y, como sal precursora, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆·6H₂O. El CeO₂ se sintetizó por dos técnicas: precipitación con urea y microemulsión inversa. El catalizador sintetizado por microemulsión tuvo mayor S_{BET}, 136 m²/g. La reacción se llevó a cabo a 500°C con V/E=6. El catalizador preparado por microemulsión tuvo mayor conversión de etanol, 98%, frente a 88% del preparado por precipitación. A pesar de los buenos resultados obtenidos por la microemulsión inversa, la precipitación es una técnica más atractiva porque la síntesis es muy sencilla, rápida y económica. Además, la microemulsión inversa necesita más reactivos (n-heptano, 1-hexanol y Triton X-100) que, además, son tóxicos [9].

La síntesis hidrotermal es una técnica sencilla, muy utilizado para el CeO₂. Moraes et al. (2015) utilizaron el catalizador Ni/CeO₂ en reformado de etanol, **Tabla 4.5**. El CeO₂ se preparó por síntesis hidrotermal utilizando Ce(NO₃)₃·6H₂O y NaOH, mientras que la fase activa se incorporó por impregnación a humedad incipiente con 10% de níquel en masa. Tuvo 35 m²/g de S_{BET}, valor bajo respecto a la precipitación. La reacción de reformado se llevó a cabo a 500°C con V/E=3. Se obtuvo una conversión elevada, 98%, y un rendimiento a hidrógeno moderado, 33% [32].

Soykal et al. (2012) obtuvieron resultados similares. Utilizaron Co/CeO₂ como catalizador en el reformado de etanol, **Tabla 4.5**. El CeO₂ se preparó por síntesis hidrotérmal con Ce(NO₃)₃·6H₂O y NaOH. La reacción de reformado tuvo lugar a 450°C y V/E=10. El catalizador tuvo 40 m²/g de S_{BET}, baja respecto a la precipitación, y 21 nm de diámetro de partícula, elevado respecto a la precipitación. Estas propiedades, junto con el cobalto en la fase activa, afectaron negativamente a la actividad del reformado, que tuvo una conversión de 51% [33].

Pastor-Pérez et al. (2019) investigaron varias técnicas para sintetizar el CeO₂: precipitación con urea, síntesis hidrotérmal asistida por microondas (MW) y síntesis hidrotérmal con apoyo de polímero Pluronic 123 (P-123), **Tabla 4.5**. El catalizador se diseñó para la reacción de WGS, a 380°C, reacción secundaria en el reformado de etanol, utilizando como metal platino. Los catalizadores obtuvieron S_{BET} elevadas, el catalizador Pt/CeO₂-MW tuvo mayor S_{BET}, 135 m²/g. Sin embargo, la conversión obtenida por este catalizador fue inferior a la obtenida por el catalizador Pt/CeO₂-P, 65% frente a 70% del catalizador Pt/CeO₂-MW. Estos resultados fueron consecuencia de mayor dispersión de la fase activa en la síntesis por precipitación con urea, 25%. Además, este catalizador tuvo buena proporción de vacantes de oxígeno. Si se utilizase en reformado de etanol, eliminaría más carbón depositado [34]. La síntesis hidrotérmal tiene menores S_{BET} y mayores tamaños de partícula que la precipitación. Por ello, se descarta sintetizar el CeO₂ por esta técnica.

Otras técnicas menos frecuentes han sido investigadas. Da Silva et al. (2011) utilizaron como catalizador Co/CeO₂ en el reformado oxidativo de etanol, sintetizándolo por dos vías, **Tabla 4.5**. La primera fue precipitación con (NH₄)₂Ce(NO₃)₆·6H₂O y NH₄OH. La segunda fue calcinación de la sal a 800°C. La fase activa se incorporó, en ambos casos, por impregnación a humedad incipiente. El catalizador sintetizado por precipitación tuvo mayor S_{BET}, 225 m²/g, y menor tamaño de partícula, 2 nm, que el catalizador sintetizado por calcinación, que tuvo 14 m²/g de S_{BET} y 21 nm de tamaño de partícula. La reacción se llevó a cabo a 500°C con V/E=3. Ambos catalizadores tuvieron actividades similares en el reformado oxidativos, conversión total y 60% de rendimiento. Sin embargo, en el reformado de etanol, el catalizador sintetizado por precipitación tendría mejores resultados que el sintetizado por calcinación, debido a que tuvo mayor S_{BET} y menor tamaño de partícula. Además, el catalizador sintetizado por precipitación tuvo mayor cantidad de oxígeno disponible que el calcinado, con valores de 1590 μmol O₂/g_{cat} y 1130 μmol O₂/g_{cat}, respectivamente [35].

Esta suposición coincide con los resultados de De Lima et al. (2009), que utilizaron como catalizador Co/CeO₂ en el reformado de etanol, **Tabla 4.5**. El CeO₂ se sintetizó calcinando la sal precursora (NH₄)₂Ce(NO₃)₆·6H₂O a 800°C. La fase activa se incorporó por impregnación a humedad incipiente. La reacción se llevó a cabo a 500°C y V/E=3. Este catalizador tuvo baja conversión y rendimiento a hidrógeno, 55% y 33%, respectivamente, consecuencia del S_{BET}, 10 m²/g, el elevado tamaño de partícula, 19 nm, y la baja cantidad de oxígeno disponible que tiene el CeO₂, valores similares a los obtenidos por el catalizador calcinado anterior [36].

Comparando los resultados obtenidos por los catalizadores analizados, **Tabla 4.5**, la técnica que mejores resultados ofrece es la precipitación, ya que consigue S_{BET} superiores y menores tamaños de partícula y, como consecuencia, mejores resultados de conversión y rendimiento de hidrógeno. Además, es una técnica sencilla y barata.

4.3.2. Síntesis del soporte CeO₂-Sm₂O₃.

Utilizar CeO₂-Sm₂O₃ como soporte en el reformado de etanol no está extendida, por lo que para el análisis de la síntesis se recurre a otros procesos. En la **Tabla 4.6** se recogen las características de catalizadores de CeO₂-Sm₂O₃ preparados por distintas técnicas.

Tabla 4.6. Síntesis, proceso y área de catalizadores compuestos de CeO₂-Sm₂O₃.

Catalizador	Precursor	Proceso	Síntesis	S _{BET} (m ² /g)	Ref.
Ni/Ce _{0,9} Sm _{0,1} O ₂	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Reformado de etanol	Hidrotermal	94	[37]
CeO ₂ -Sm ₂ O ₃	(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ Sm·H ₂ O	SOFC	Solvotermal	54	[38]
Pd/CeO ₂ -Sm ₂ O ₃	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Reformado de metanol	Mecanoquímica	19	[31]
CeO ₂ -Sm ₂ O ₃	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Células de combustible	Coprecipitación	21	[39]
CeO ₂	-			9	
Ni/CeO ₂ -Sm ₂ O ₃	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Reformado de metano	Coprecipitación	24	[40]
CeO ₂ -Sm ₂ O ₃	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Eliminación hollín	Coprecipitación	84	[41]
CeO ₂				41	

Rodrigues et al. (2019) utilizaron Ni/Ce_{0,9}Sm_{0,1}O₂ como catalizador en el reformado de etanol, **Tabla 4.6**. El soporte se preparó por síntesis hidrotermal con NaOH, Ce(NO₃)₃·6H₂O y Sm(NO₃)₃·6H₂O. El níquel se incorporó por impregnación húmeda. Este catalizador tuvo 98 m²/g de S_{BET}. La reacción de reformado tuvo lugar a 450°C y V/E=3. Tanto la conversión como el rendimiento de hidrógeno se mantuvieron estables con el tiempo de reacción, con 100% y 60%, respectivamente [37]. Se observa un aumento del S_{BET} respecto a los catalizadores

soportados en CeO_2 y preparados por síntesis hidrotermal, **Tabla 4.5**. Sin embargo, se ha descartado en el apartado anterior sintetizar el CeO_2 por síntesis hidrotermal, debido a que se obtiene menor S_{BET} y mayor tamaño de partícula que la síntesis por precipitación.

Karaca et al. (2010) utilizaron $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ como ánodo en las células de combustible de óxido sólido (SOFC), **Tabla 4.6**. Se preparó por síntesis solvotermal, utilizando trietilenglicol, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Ce}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Sm}\cdot \text{H}_2\text{O}$. Con esta síntesis, $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ tuvo $54 \text{ m}^2/\text{g}$ de S_{BET} y 11 nm de tamaño de partícula [38]. Esta síntesis consigue S_{BET} relativamente baja, por lo que no será adecuada para el reformado de etanol.

Gómez-Sainero et al. (2005) utilizaron $\text{Pd/CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ como catalizador para el reformado de metanol, **Tabla 4.6**. Sintetizaron el soporte por vía mecanoquímica, donde se calcinaron las sales precursoras a 800°C tras fresarlas 24 horas. Estas condiciones garantizaron la reacción de estado sólido entre las sales y S_{BET} suficiente para tener una buena dispersión del metal. Este catalizador tuvo $19 \text{ m}^2/\text{g}$ de S_{BET} , valor bajo para el reformado de etanol [31].

Sabiendo que la técnica que mejores resultados ofrece en CeO_2 es la precipitación, se busca una técnica de incorporar el Sm_2O_3 que mantenga la precipitación del CeO_2 . La coprecipitación del CeO_2 y Sm_2O_3 es una técnica que cumple con este requisito. Pappacena et al. (2012) utilizaron la coprecipitación para su posterior aplicación en células de combustible, proceso que utiliza frecuentemente Sm_2O_3 , **Tabla 4.6**. Utilizaron para la disolución inicial NH_4OH y las sales precursoras $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Esta síntesis obtuvo un catalizador con $21 \text{ m}^2/\text{g}$ de S_{BET} , una mejora considerable respecto a la síntesis del CeO_2 individual, $9 \text{ m}^2/\text{g}$. Además, en la caracterización del catalizador, se observó la formación de un óxido mixto de cerio y samario. Este óxido se busca para estabilizar la estructura del CeO_2 durante el reformado de etanol [39]. Características similares obtuvieron Huang et al. (2006), que utilizaron el catalizador $\text{Ni/CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ para el reformado de metano, también sintetizaron el soporte por coprecipitación e incorporaron la fase activa por impregnación, **Tabla 4.6**. Utilizaron para la disolución inicial NH_4OH y las sales precursoras $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El S_{BET} fue de $24 \text{ m}^2/\text{g}$ [40].

Rangaswamy et al. (2015) utilizaron $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ como catalizador para eliminar el hollín del diésel mediante oxidación, **Tabla 4.6**. La síntesis se realizó mediante coprecipitación, utilizando $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NH_4OH en la disolución inicial. El catalizador

tuvo 84 m²/g de S_{BET}, muy superior a la de CeO₂, 41 m²/g. A 800°C el catalizador mixto tuvo una conversión del 100%, frente al 40% del CeO₂ [41].

Las S_{BET} de la precipitación de CeO₂, **Tabla 4.5**, son superiores a las de coprecipitación CeO₂-Sm₂O₃, **Tabla 4.6**. Esta diferencia puede ocurrir por Ce(NO₃)₃·6H₂O como sal precursora de cerio, en vez de utilizar (NH₄)₂Ce(NO₃)₆·6H₂O. Por ello, se van a emplear ambas sales en la síntesis de los soportes, con el objetivo de comprobar el efecto que produce la sal precursora sobre el catalizador.

4.3.3. Incorporación de la fase activa.

Por último, se va a analizar la sal precursora de níquel, la cantidad de níquel en el catalizador y la técnica de incorporación. En la **Tabla 4.7** se recogen las propiedades y técnicas de incorporación de distintos catalizadores.

Tabla 4.7. Propiedades de catalizadores con fase activa níquel.

Catalizador	Incorporación	Precursor	Metal (%)	Dp (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Ref.
Ni-CeO ₂ -N	Impregnación	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	5	57	7	[42]
Ni-CeO ₂ -A		C ₄ H ₆ NiO ₄ ·4H ₂ O		87	8	
Ni-CeO ₂ -C		NiCl ₂ ·6H ₂ O		92	9	
Ni-CeO ₂ -Ci		Ni ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ·H ₂ O		116	10	
10Ni/Ce _{0,74} Zr _{0,26} O ₂	Impregnación a humedad incipiente	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	10	13	22	[43]
20Ni/Ce _{0,74} Zr _{0,26} O ₂			20	14	22	
30Ni/Ce _{0,74} Zr _{0,26} O ₂			30	17	20	
40Ni/Ce _{0,74} Zr _{0,26} O ₂			40	18	17	
Cu-Ni/SBA-15-IHI	Impregnación a humedad incipiente	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	2% Cu 3% Ni	10	548	[14]
Cu-Ni/SBA-15-SH	Síntesis hidrotermal			25	584	
Cu-CeO ₂	Coprecipitación	-	20	26	52	[44]

Se van a analizar las sales que se pueden utilizar para obtener la fase activa de níquel. García-Vargas (2012) investigaron el tri-reformado de metano, donde ocurre simultáneamente reformado seco, reformado con vapor y reformado oxidativo, **Tabla 4.7**. El catalizador fue Ni/CeO₂, el soporte se preparó por calcinación de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆·6H₂O y utilizaron distintas sales de níquel: Ni(NO₃)₂·6H₂O (N), C₄H₆NiO₄·4H₂O (A), NiCl₂·6H₂O (C) y Ni₃(C₆H₅O₇)₂·H₂O (Ci). La incorporación en todos los casos fue impregnación. El catalizador

Ni/CeO₂-N, **Tabla 4.7**, tuvo menor tamaño de partícula de níquel, 57 nm, seguido de Ni/CeO₂-A, 87 nm. El S_{BET} fue muy bajo en todos los casos debido a la síntesis por calcinación, pero no fue afectado por el tipo de sal precursora. Los catalizadores se utilizaron a varias temperaturas, el catalizador Ni/CeO₂-N tuvo mejores resultados. Este alcanzó mayor conversión a menor temperatura de reacción, 20% de conversión a 460°C. La sal Ni(NO₃)₂·6H₂O fue la más apropiada para este proceso [42]. Estos resultados concuerdan con los grupos de investigación consultados, prácticamente todos utilizaron Ni(NO₃)₂·6H₂O como sal precursora de níquel [9], [19], [24], [25], [30], [32], [37], [45].

A continuación, se va a analizar la cantidad de níquel del catalizador. Biswas et al. (2007) utilizaron como catalizador Ni/Ce_{0,74}Zr_{0,26}O₂ en el reformado de etanol, **Tabla 4.7**. Variaron la cantidad de níquel de 10% a 40% en masa e incorporaron el níquel por impregnación a humedad incipiente. Los catalizadores con las mejores propiedades texturales fueron 10Ni/Ce_{0,74}Zr_{0,26}O₂ y 20Ni/Ce_{0,74}Zr_{0,26}O₂ con 13 nm y 14 nm de tamaño de partícula de níquel y 22 m²/g de S_{BET}. Los catalizadores con más de un 20% de níquel empeoraron sus propiedades, reduciendo el S_{BET} y aumentando su tamaño de partícula metálica. Por ello, la cantidad apropiada de níquel se encuentra entre el 10% y el 20% en masa [43]. Estos resultados coinciden con la cantidad elegida por los grupos de investigación consultados, la mayoría utilizaron 10% de níquel [9], [19], [24], [30], [32], [45].

Por último, se va a analizar la técnica de incorporación del níquel al catalizador. Carrero et al. (2007) diseñaron catalizadores para el reformado de etanol, donde probaron dos técnicas de incorporación de la fase activa, **Tabla 4.7**. El soporte se preparó por síntesis hidrotermal, mientras que la fase activa se incorporó por impregnación a humedad incipiente (IHI) y síntesis directa, incorporando el níquel en la síntesis hidrotermal (SH). El catalizador Cu-Ni/SBA-15-IHI tuvo menor tamaño de partícula, 10 nm, pero menor S_{BET}, 548 m²/g. Los catalizadores se utilizaron a 600°C con V/E=3,7. El catalizador Cu-Ni/SBA-15-IHI mostró mayor actividad y estabilidad que el catalizador Cu-Ni/SBA-15-SH. El primero tuvo 95% de conversión y 65% de selectividad de hidrógeno, mientras que el segundo 85% de conversión y 50% de selectividad a hidrógeno. El problema principal del catalizador Cu-Ni/SBA-15-SH fue que las propias partículas metálicas taponaron los poros del soporte, reduciendo la disponibilidad de los sitios activos [14].

Un problema similar tuvieron Li et al. (2014), que incorporaron el metal durante la precipitación del CeO₂, **Tabla 4.7**. El tamaño de partícula de níquel fue 26 nm y tuvo S_{BET} moderado, 52

m²/g. El catalizador se utilizó en WGS a 350°C. En estas condiciones de reacción, tuvo conversiones bajas, 60%. En este caso el metal estuvo formando parte de la estructura del CeO₂, por lo que tuvo menos sitios activos disponibles [44]. Por tanto, incorporar el níquel durante la síntesis del soporte afecta negativamente a las propiedades del catalizador y a su actividad.

La impregnación a humedad incipiente es una de las técnicas de incorporación de la fase activa más extendidas, en el 40% de los catalizadores investigados se ha utilizado. Se trata de una técnica barata, sencilla y rápida, que garantiza dispersión de la fase activa sobre la superficie del catalizador y pequeño tamaño de la partícula metálica, en torno a 10 nm [14], [22], [31]–[33], [35], [36], [43], [45].

5. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

5.1. Procedimiento experimental.

Tras el análisis bibliográfico, el soporte, CeO₂ y Sm₂O₃, se va a sintetizar por coprecipitación y la fase activa, níquel, se va a incorporar por impregnación a humedad incipiente.

5.1.1. Síntesis del soporte.

La síntesis de los distintos soportes se ha realizado mediante coprecipitación. Para ello, se ha realizado una disolución de las sales precursoras, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆·6H₂O/Ce(NO₃)₃·6H₂O y Sm(NO₃)₃·6H₂O, con una proporción molar CeO₂/Sm₂O₃ conocida.

Una vez realizada la disolución, se introduce en un matraz aforado junto con una disolución de urea de concentración 0,5 g/mL. La mezcla se mantiene durante 5 horas a 100°C a reflujo y con agitación.

Posteriormente, la disolución resultante se filtra, el filtrado se lava 4 veces con agua y se seca una noche a 110°C. Para finalizar, el soporte se calcina en un horno tubular a 500°C durante 1 hora con rampa de temperatura de 2 °C/min en flujo de aire.

Este proceso se ha realizado para dos proporciones distintas de Sm₂O₃, 20% y 30% molar, con el objetivo de ver el efecto de la cantidad de samario sobre las propiedades del catalizador. La proporción de 20% de Sm₂O₃ se ha sintetizado con las dos sales precursoras, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆·6H₂O y Ce(NO₃)₆·6H₂O, para comprobar cual tiene mejores propiedades.

5.1.2. Incorporación de la fase activa.

La fase activa se incorpora al soporte mediante impregnación a humedad incipiente. Para ello, se realiza una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con la siguiente proporción molar: $\text{Ni}/(\text{Ce}+\text{Sm})=4/6$. Antes de realizar la disolución, se debe comprobar la capacidad de adsorción del soporte. Para ello, se pipetea agua sobre una cantidad conocida de soporte, cuando se forme una pequeña película de agua, el soporte no es capaz de adsorber más y se alcanza la capacidad máxima de adsorción. Esta es la cantidad de agua en la que se debe disolver la sal de níquel.

La disolución se añade al soporte gota a gota para que se adsorba uniformemente por todo el soporte. Luego, se seca toda la noche a 110°C . Para finalizar, el catalizador se calcina en un horno tubular a 500°C durante 1 hora con rampa de temperatura de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y con flujo de aire. La **Tabla 5.1** recoge las proporciones de los distintos catalizadores sintetizados, las diferencias en la síntesis y la nomenclatura con la que se les va a nombrar:

Tabla 5.1. Tabla resumen de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	$\text{CeO}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Ni}/(\text{Ce}+\text{Sm})$	Sal precursora
Ni/8Ce2Sm-N	8/2	4/6	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ni/8Ce2Sm-A	8/2	4/6	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ni/7Ce3Sm-A	7/3	4/6	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

5.2. Técnicas de caracterización del catalizador.

Los catalizadores sintetizados se van a caracterizar con técnicas de adsorción (área superficial e isotermas de adsorción), difracción de rayos X y espectroscopia electrónica de rayos X.

5.2.1. Isotermas de adsorción y área superficial.

La técnica de adsorción se utiliza para determinar el área superficial (S_{BET}) y las isotermas de adsorción. Se trata de una técnica no destructiva y reversible, basada en la adsorción física de un gas, comúnmente N_2 , sobre un sólido y la interacción intermolecular entre ellos [46].

El catalizador se desgasificó previamente para eliminar la humedad o cualquier gas que tuviese adsorbido. La desgasificación ocurrió a 150°C durante 12 horas en el equipo Micrometrics VacPrep 061. Después, la muestra se introdujo en el equipo TRISTAR II 3020, donde se realizaron las isotermas de adsorción-desorción con nitrógeno.

Para obtener las isothermas de adsorción se representa la cantidad de gas adsorbida frente a P/P° , donde P es la presión de equilibrio y P° la presión de saturación a la temperatura de adsorción. La **Figura 4.1** muestra las cinco isothermas (Tipo I-V) correspondientes a la clasificación BDTT (Brunauer, Deming, Deming y Teller) [46].

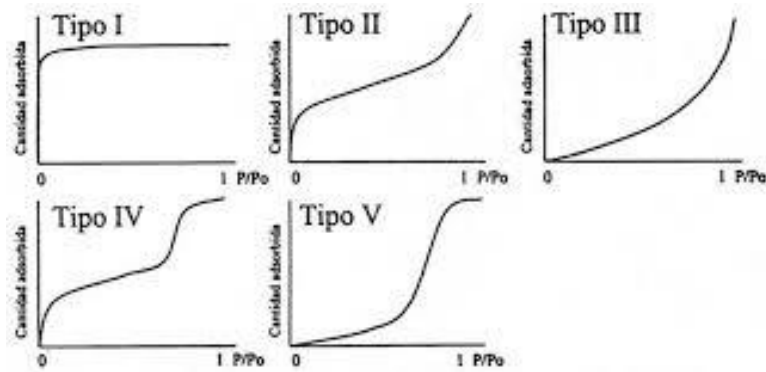


Figura 5.1. Clasificación de isothermas por la IUPAC.

El S_{BET} se calcula utilizando la ecuación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller, **Ecuación 5.1**, donde x es la presión relativa (P/P°), V_m el volumen de gas adsorbido en la monocapa, V el volumen de gas adsorbido y C es la constante BET:

$$\frac{x}{V*(1-x)} = \frac{1}{V_m*C} + \frac{C-1}{V_m*C} * x \quad \text{Ecuación 5.1}$$

La ecuación anterior se representa, $\frac{x}{V*(1-x)}$ frente a x , para obtener el valor V_m , siempre que la R^2 sea tolerable, $>0,99$. A continuación, se determina el S_{BET} con la **Ecuación 5.2**, donde N_A es el número de Avogadro, a_m el área de la sección transversal de la molécula adsorbida, V_m el volumen molar de la molécula adsorbida y m_s la masa del adsorbente:

$$\text{Área BET} = \frac{V_m*N_A*a_m}{v_m*m_s} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

5.2.2. Difracción de rayos X (XRD).

Es una técnica no destructiva que se basa en difracción de la radiación electromagnética, de la que se obtiene información estructural de la muestra. Se emiten rayos X sobre la muestra, que inciden y se difractan, dando un perfil de intensidad en función del ángulo 2θ , donde θ es el ángulo de incidencia de la radiación [47].

El equipo utilizado fue un difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro PANalytical. Utilizó radiación $\text{CuK}\alpha$, con una longitud de onda de 1.506 \AA , una tensión de 45 kV y una intensidad de 40 mA.

Se puede obtener el diámetro de partícula utilizando la ecuación de Scherrer, **Ecuación 5.3**, siendo K una constante con valor entre 0,9 y 1, frecuentemente 0,9, y β la anchura de pico a media altura. Se ha recurrido al programa OriginPro 9.1 para la determinación del ancho de pico.

$$D_p = \frac{K*\lambda}{\beta*\cos(\theta)} \quad \text{Ecuación 5.3}$$

5.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Se trata de una técnica de caracterización no destructiva que aporta información sobre la composición superficial y el estado químico de los elementos.

La muestra se somete a rayos X y absorbe parte de la energía, excitándose y liberando electrones. Conociendo la energía cinética de los electrones liberados y la energía de enlace necesaria para liberar el electrón, se puede conocer la composición atómica superficial y el estado químico de los elementos. Para ello, se comparan los espectros obtenidos con espectro tabulados, ya que se conocen los componentes del catalizador [47].

El equipo utilizado fue VG-Escalab-210 con doble ánodo en el analizador de energía. La energía de paso fue 50 eV y la radiación $\text{AlK}\alpha$ (1486,6 eV). Las muestras se gasificaron durante la noche en la cámara de preparación, para transferirlas después a la cámara de análisis. La presión de la cámara principal fue 10^{-7} Pa durante la toma de datos. La escala de energía de ligadura fue calibrada con C1s a 284,6 eV. La exactitud de la escala fue de $\pm 0,1$ eV.

5.3. Análisis de resultados.

5.3.1. Isotermas de adsorción y área BET.

Los distintos catalizadores han sido caracterizados utilizando adsorción de nitrógeno para determinar las isotermas de adsorción, **Figura 5.2**, y el área superficial, **Tabla 5.2**.

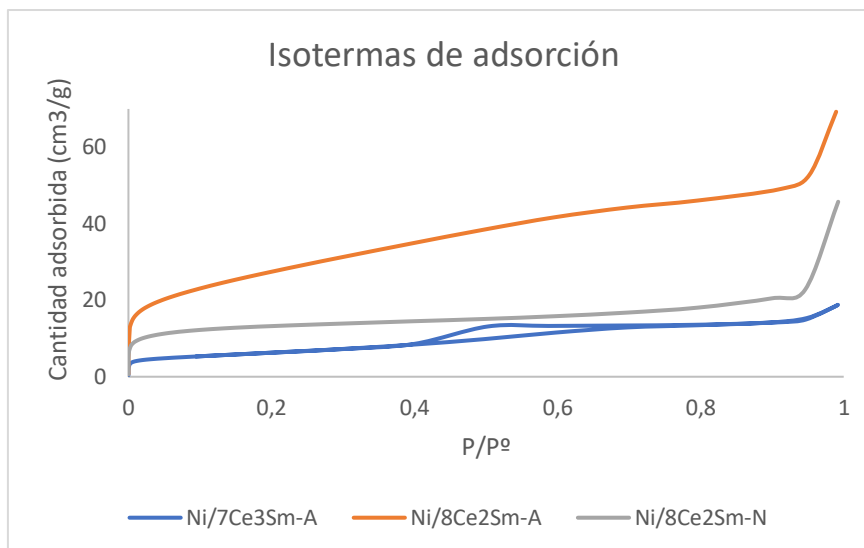


Figura 5.2. Isotermas de adsorción.

Todos los catalizadores preparados presentaron isotermas de tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, **Figura 5.2**, este tipo es frecuente en sólidos mesoporosos, cuyo tamaño de poro se encuentra entre 2 y 50 nm. El catalizador Ni/8Ce2Sm-A presentó mayor adsorción, mientras que le de menor adsorción fue el catalizador Ni/7Ce2Sm-A. Además, se puede observar un pequeño ciclo de histéresis en el catalizador Ni/7Ce3Sm-A, ocasionado por la geometría del poro, distinta a los otros catalizadores [46].

Tabla 5.2. Áreas superficiales de los distintos catalizadores.

Muestra	Ni/8Ce2Sm-N	Ni/8Ce2Sm-A	Ni/7Ce3Sm-A
S_{BET} (m ² /g)	45	99	23

El catalizador Ni/8Ce2Sm-A, preparado con $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$, tuvo mayor S_{BET} que Ni/8Ce2Sm-N, preparado con $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99 m²/g y 45 m²/g, respectivamente, **Tabla 5.2**. Por otro lado, el catalizador Ni/7Ce2Sm-A obtuvo menor S_{BET} , 23 m²/g, probablemente debido a la mayor cantidad de Sm_2O_3 [18].

5.3.2. Difracción de rayos X (XRD).

Se ha realizado la difracción de rayos X (XRD) para los distintos catalizadores, con el objetivo de verificar las distintas fases cristalinas presentes en el catalizador, así como su tamaño de partícula. La **Figura 5.3** recoge los difractogramas de todos los catalizadores frescos. Todos los picos han sido identificados como CeO_2 , con estructura tipo fluorita, y NiO.

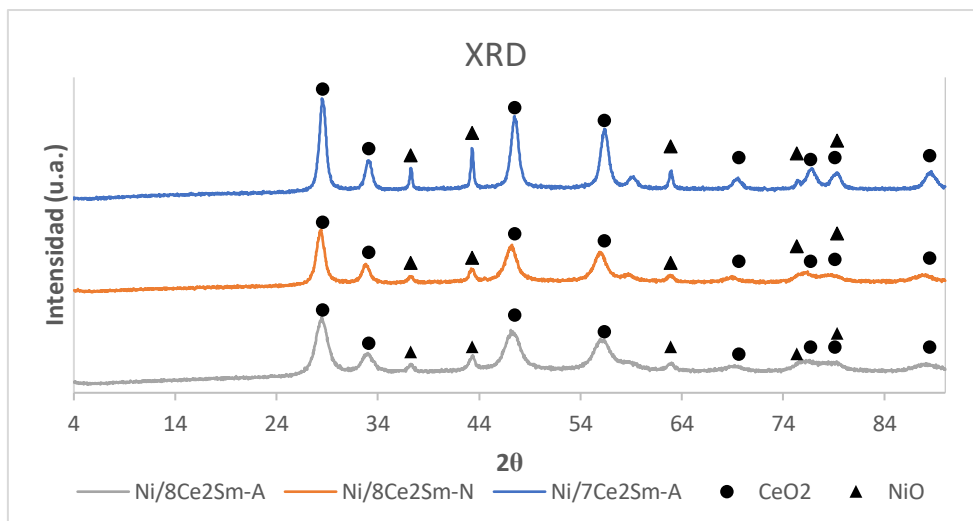


Figura 5.3. Difractograma de los catalizadores sintetizados.

La **Figura 5.3** muestra los difractogramas de los catalizadores. Todos presentaron la misma tendencia, muestra de la similitud estructural entre ellos. La diferencia en la intensidad y definición radicó en las modificaciones de la síntesis.

Los picos correspondientes al CeO_2 de estructura fluorita correspondieron a las reflexiones de 2θ $28,5^\circ$, 33° , $47,5^\circ$, $56,3^\circ$, $69,2^\circ$, $88,1^\circ$. El catalizador Ni/7Ce3Sm-A presentó picos más altos y estrechos que el resto de los catalizadores, consecuencia de una mejor cristalización y un mayor tamaño de partícula.

Por otra parte, los picos correspondientes a NiO se encontraron en las reflexiones de 2θ $37,2^\circ$, $43,3^\circ$, $59,0^\circ$, $63,0^\circ$. Al igual que con el CeO_2 , los picos de intensidad más altos y estrechos fueron los correspondientes al catalizador Ni/7Ce3Sm-A, indicando una mejor cristalización y mayor tamaño de partícula. El catalizador Ni/8Ce2Sm-A mostró los picos de menor tamaño y más anchos, es decir, que se encontraron peor cristalizados y de menor tamaño. También pudo deberse a mejor dispersión del NiO por la superficie del CeO_2 .

Sin embargo, no se identificó la fase cristalina del samario. Su ausencia pudo deberse a que fue amorfo no detectándose. También a la formación un óxido mixto con el cerio, cuyas intensidades coinciden con las del CeO_2 [19]. En la **Tabla 5.3**, se recogen los tamaños de partícula tanto del cerio como del níquel para los distintos catalizadores, calculados con la ecuación de Scherrer, **Ecuación 5.2**.

Tabla 5.3. Diámetro de partícula.

	Ni/8Ce2Sm-N	Ni/8Ce2Sm-A	Ni/7Ce3Sm-A
D CeO₂ (nm)	7	4	10
D NiO (nm)	3	5	14

De acuerdo con las conclusiones del difractograma, los mayores tamaños de partícula, **Tabla 5.3**, se obtuvieron para el catalizador 7Ce3Sm-A, 10 nm el CeO₂ y 14 nm el NiO. Las partículas de níquel de menor tamaño generan mejor actividad y menor desactivación por sinterización. Sin embargo, el DRX solo es capaz de detectar partículas cristalinas, pasando por alto las amorfas, pequeñas o dispersas.

5.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La espectroscopía de rayos X (XPS) se ha realizado con el objetivo de conocer la composición superficial de los catalizadores y el estado químico de los elementos de los catalizadores.

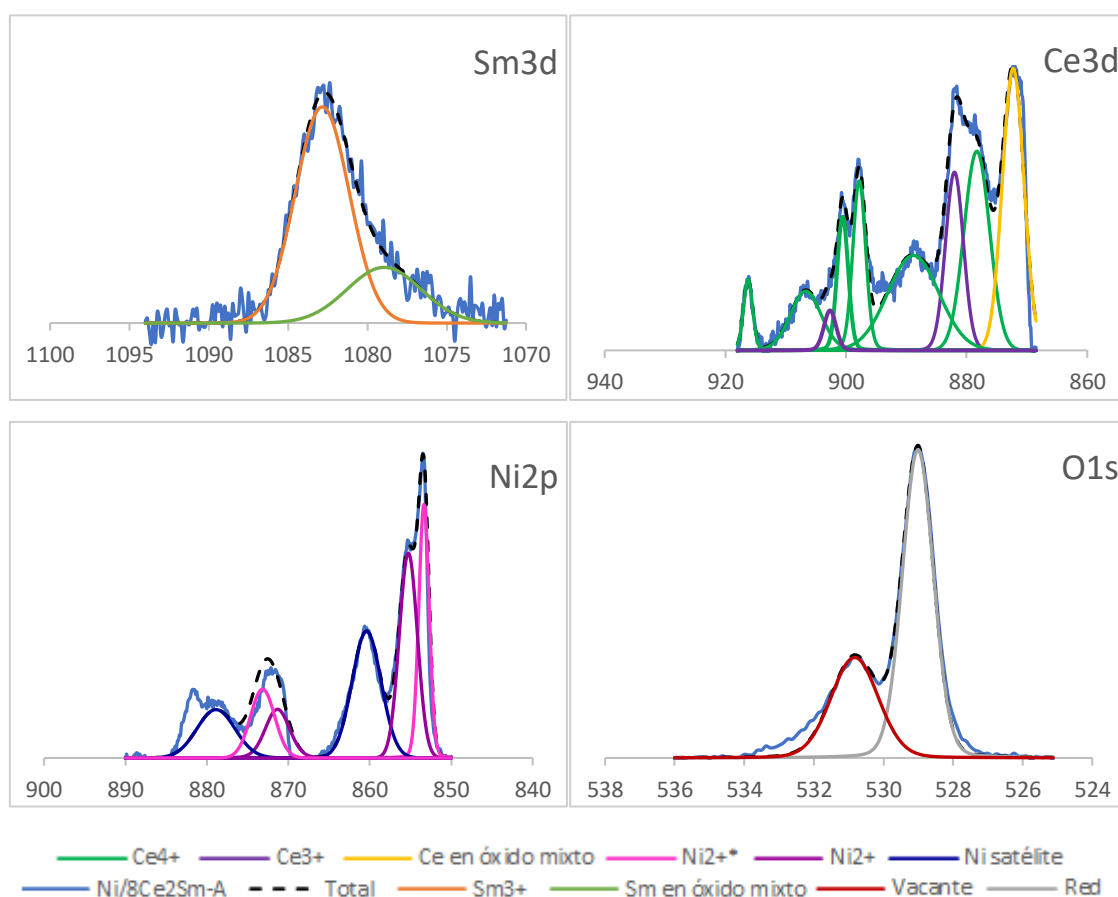


Figura 5.4. Espectros XPS del catalizador Ni/8Ce2Sm-A.

En la **Figura 5.4** se muestran, como ejemplo representativo, los espectros del catalizador Ni/2Ce2Sm-A de cada elemento, ya que los espectros de los otros catalizadores siguen la misma tendencia. Además, incluye las deconvoluciones y su combinación (total). Los espectros del cerio y del níquel presentan picos dobles, separados por 20 eV.

El espectro del cerio (Ce3d) del catalizador (azul), **Figura 5.4**, estuvo formado por Ce³⁺ (morado), Ce⁴⁺ (verde), Ce en óxido (amarillo). El Ce⁴⁺ (verde) tuvo multitud de picos con las siguientes energías de enlace: 915, 905, 900, 895, 885 y 880 eV. El Ce³⁺ (amarillo) presentó dos picos: 902, 881 eV. La presencia de ambas especies en la superficie del catalizador indicó mayor disponibilidad de vacantes de oxígeno, que fueron generadas por la presencia de samario en la estructura CeO₂ [18], [37]. El cerio en óxido mixto confirmó la presencia tuvo un pico en 875 eV. Esta señal indicó la unión de cerio a los mismos oxígenos que el samario, registrando menor energía de enlace para mantener el equilibrio electrónico de la estructura [31], [37].

El espectro del samario (Sm3d) del catalizador (azul), **Figura 5.4**, estuvo formado por Sm³⁺ (naranja) y samario en óxido mixto (verde claro). El Sm³⁺ presentó un pico en 1082 eV y estuvo formando Sm₂O₃. También apareció el samario correspondiente al óxido mixto, con un pico en 1077 eV [37].

El espectro del níquel (Ni2p) del catalizador (azul), **Figura 5.4**, estuvo formado por Ni²⁺ (lila), Ni^{2+*} (rosa) y Ni satélite (azul marino). El Ni²⁺ tuvo picos en 873 eV y 853 eV, estuvo formando NiO, como se detectó en el XRD, **Figura 5.3**. El Ni^{2+*} tuvo dos picos en 875 eV y 855 eV. La presencia de Ni^{2+*} se produjo por la proximidad de un cerio al oxígeno de NiO, distorsionando su estructura y, como consecuencia, sufrió disminución de la energía de enlace. El níquel satélite tuvo picos en 862 eV y 879 eV, la proximidad entre los picos Ni²⁺ y Ni^{2+*} pudo ocasionar este pico satélite [29], [37].

Por último, el espectro del oxígeno (O1s), **Figura 5.4**, estuvo formado de oxígeno de red (gris), oxígeno de vacantes (granate) y el espectro del catalizador (azul). El oxígeno de red tuvo un pico en 529 eV. El oxígeno de red estuvo formando las distintas estructuras del catalizador, Sm₂O₃, NiO y CeO₂. El oxígeno de vacantes tuvo un pico en 531 eV. La presencia de este oxígeno fue consecuencia de la presencia de samario en el CeO₂. Por ello, su energía de enlace fue mayor a la del oxígeno de red. La presencia del oxígeno de vacantes indicó la capacidad de desprender oxígeno del CeO₂ y eliminar parte del carbón depositado en el catalizador [29], [37].

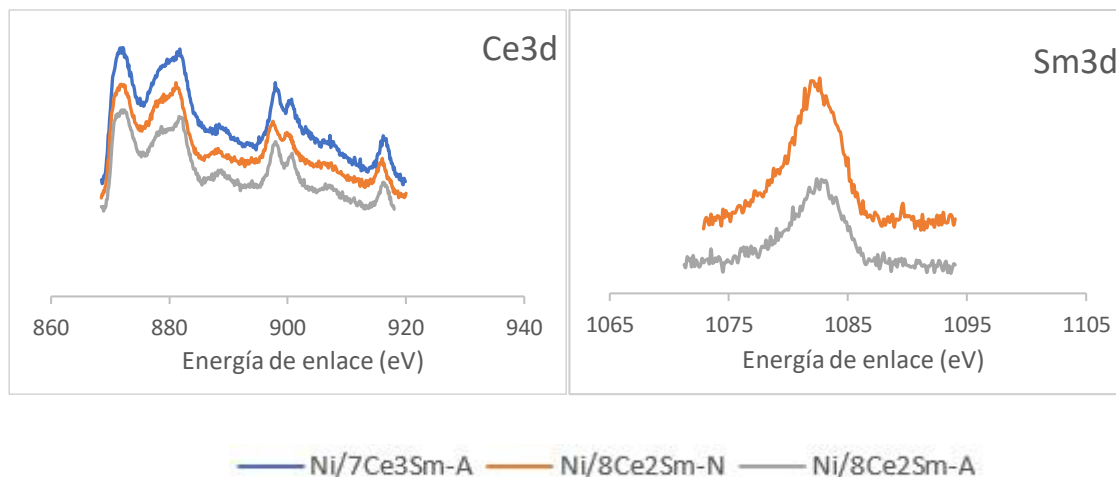


Figura 5.5. Espectro de cerio (Ce3d) y samario (Sm3d) de los catalizadores.

En la **Figura 5.5** muestran los espectros del samario de los catalizadores. En el espectro del cerio (Ce3d) los tres catalizadores tuvieron la misma tendencia. Sin embargo, en el espectro del samario (Sm3d) el catalizador Ni/7Ce3Sm-A no registró samario superficial. Sin embargo, en el espectro del cerio (Ce3d) se detectó cerio en óxido mixto. Esto pudo haber ocurrido por una precipitación más rápida del samario durante la síntesis, limitando el samario superficial únicamente al óxido mixto.

A continuación, se recogen distintas proporciones de los componentes metálicos del catalizador en superficie, **Tabla 5.3**. Proporciones de níquel respecto a los componentes del soporte y samario respecto al cerio, tanto teórico (nominal) como experimental (XPS).

Tabla 5.3. Proporciones atómicas totales y superficiales (XPS) de los catalizadores.

	Ni/(Sm+Ce)		Sm/Ce	
	Nominal	XPS	Nominal	XPS
Ni/8Ce2Sm-N	0,9	3,4	0,8	0,2
Ni/8Ce20Sm-A	0,7	6,4	0,5	0,7
Ni/7Ce3Sm-A	0,7	3,1	0,9	0

En la proporción Ni/(Sm+Ce), **Tabla 5.2**, se observó que todos los casos el valor obtenido a partir del XPS es superior al nominal. Este comportamiento indicó elevada disponibilidad de níquel superficial. El catalizador Ni/8Ce2Sm-A tuvo el mayor valor, 6,4. La proporción Sm/Ce, el catalizador Ni/8Ce2Sm-N obtuvo proporción XPS inferior a la nominal, 0,2, por lo que el samario se encontró en mayor proporción formando la estructura del CeO₂. El catalizador Ni/8Ce2Sm-A el valor del XPS fue ligeramente superior al nominal, por lo que habrá más samario superficial.

Por último, en el catalizador Ni/7Ce3Sm-A no se detectó el samario como elemento individual, pero en el espectro del cerio, **Figura 5.5**, se detectó la presencia de óxido mixto de cerio-samario. Por ello, todo el samario estuvo formando la estructura del CeO₂ [30].

6. CONCLUSIONES.

- Los catalizadores con fase activa níquel tienen mayor deposición de carbón que los catalizadores con fase activa cobalto. Sin embargo, la desactivación de los segundos es más pronunciada.
- Utilizar Al₂O₃ como soporte está muy extendido debido a su estabilidad y elevada área superficial, pero su acidez genera mucho carbón en el catalizador. Debido a esto, no es recomendable utilizarlo como soporte.
- Utilizar CeO₂ como soporte ayuda a eliminar parte del carbón formado, debido su capacidad de almacenar oxígeno y sus propiedades redox. Por ello, su utilización como soporte es recomendable.
- Incorporar Sm₂O₃ a catalizadores soportados en CeO₂ mejora tanto las propiedades físico-químicas del catalizador como la actividad.
- La síntesis conjunta del CeO₂ y Sm₂O₃ por coprecipitación es una técnica que consigue formar el óxido mixto de cerio-samario.
- La sal precursora del cerio afecta significativamente a la síntesis del catalizador, la más adecuada es (NH₄)₂Ce(NO₃)₆·6H₂O. Con esta sal se obtiene mayor área superficial y menor tamaño de partícula.
- El exceso de samario en el catalizador afecta negativamente al catalizador, como consecuencia se consiguen menores áreas y mayores tamaños de partícula, tanto del CeO₂ como del NiO.
- El catalizador Ni/8Ce2Sm-A es el catalizador más prometedor en el reformado de etanol, con 99 m²/g de área BET, 4 nm de tamaño de partícula del CeO₂ y 5 nm de tamaño de partícula del NiO.

7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] P. Nikolaidis y A. Poullikkas, «A comparative overview of hydrogen production processes», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 597-611, ene. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [2] X. Zheng, D. Streimikiene, T. Balezentis, A. Mardani, F. Cavallaro, y H. Liao, «A review of greenhouse gas emission profiles, dynamics, and climate change mitigation efforts across

- the key climate change players», *Journal of Cleaner Production*, vol. 234, pp. 1113-1133, oct. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.06.140.
- [3] W. Nabgan *et al.*, «Renewable hydrogen production from bio-oil derivative via catalytic steam reforming: An overview», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, pp. 347-357, nov. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.069.
- [4] M. Ni, D. Y. C. Leung, y M. K. H. Leung, «A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, n.º 15, pp. 3238-3247, oct. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.04.038.
- [5] «World Resource Institute, CAT». <https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?chartType=area&filter=CHN%2CUSA%2CIND%2CRUS%2CIDN%2CBRA%2CJPN%2CIRN%2CDEU%2CCAN%2COTHERS%2CESP®ions=WORLD&source=CAIT> (accedido abr. 30, 2020).
- [6] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, y S. Adhikari, «Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review», *Energy Fuels*, vol. 19, n.º 5, pp. 2098-2106, sep. 2005, doi: 10.1021/ef0500538.
- [7] G. Sdanghi, G. Maranzana, A. Celzard, y V. Fierro, «Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 102, pp. 150-170, mar. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.11.028.
- [8] L. Zhang *et al.*, «Progress in the reforming of bio-oil derived carboxylic acids for hydrogen generation», *Journal of Power Sources*, vol. 403, pp. 137-156, nov. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.097.
- [9] N. Pinton, M. V. Vidal, M. Signoretto, A. Martínez-Arias, y V. Cortés Corberán, «Ethanol steam reforming on nanostructured catalysts of Ni, Co and CeO₂: Influence of synthesis method on activity, deactivation and regenerability», *Catalysis Today*, vol. 296, pp. 135-143, nov. 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2017.06.022.
- [10] J. A. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, y J. Arauzo, «Catalytic steam reforming of butanol in a fluidized bed and comparison with other oxygenated compounds», *Fuel Processing Technology*, vol. 124, pp. 123-133, ago. 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.02.022.
- [11] G. Chen, J. Tao, C. Liu, B. Yan, W. Li, y X. Li, «Hydrogen production via acetic acid steam reforming: A critical review on catalysts», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, pp. 1091-1098, nov. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.107.
- [12] C. A. Schwengber *et al.*, «Overview of glycerol reforming for hydrogen production», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, pp. 259-266, may 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.279.
- [13] N. S. Shamsul, S. K. Kamarudin, N. A. Rahman, y N. T. Kofli, «An overview on the production of bio-methanol as potential renewable energy», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 33, pp. 578-588, may 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.02.024.
- [14] A. Carrero, J. A. Calles, y A. J. Vizcaíno, «Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation», *Applied Catalysis A: General*, vol. 327, n.º 1, pp. 82-94, jul. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.04.030.
- [15] Y. C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, y S. N. Upadhyay, «Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, pp. 89-103, jul. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.02.049.
- [16] J. Vicente, C. Montero, J. Ereña, M. J. Azkoiti, J. Bilbao, y A. G. Gayubo, «Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a

- fluidized bed reactor», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 24, pp. 12586-12596, ago. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.093.
- [17] M. Greluk, G. Słowik, M. Rotko, y A. Machocki, «Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over PtKCo/CeO₂ catalyst», *Fuel*, vol. 183, pp. 518-530, nov. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.06.068.
- [18] R. B. Duarte, S. Damyanova, D. C. de Oliveira, C. M. P. Marques, y J. M. C. Bueno, «Study of Sm₂O₃-doped CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts for partial CH₄ oxidation», *Applied Catalysis A: General*, vol. 399, n.º 1-2, pp. 134-145, may 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.03.045.
- [19] M. Greluk, M. Rotko, y S. Turczyniak-Surdacka, «Enhanced catalytic performance of La₂O₃ promoted Co/CeO₂ and Ni/CeO₂ catalysts for effective hydrogen production by ethanol steam reforming», *Renewable Energy*, vol. 155, pp. 378-395, ago. 2020, doi: 10.1016/j.renene.2020.03.117.
- [20] M. Dan, M. Mihet, Z. Tasnadi-Asztalos, A. Imre-Lucaci, G. Katona, y M. D. Lazar, «Hydrogen production by ethanol steam reforming on nickel catalysts: Effect of support modification by CeO₂ and La₂O₃», *Fuel*, vol. 147, pp. 260-268, may 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.01.050.
- [21] V. Palma, C. Ruocco, y A. Ricca, «Oxidative steam reforming of ethanol in a fluidized bed over CeO₂-SiO₂ supported catalysts: effect of catalytic formulation», *Renewable Energy*, vol. 125, pp. 356-364, sep. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.02.118.
- [22] M. Bilal y S. D. Jackson, «Ethanol steam reforming over Pt/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ catalysts: The effect of impurities on selectivity and catalyst deactivation», *Applied Catalysis A: General*, vol. 529, pp. 98-107, ene. 2017, doi: 10.1016/j.apcata.2016.10.020.
- [23] P. Osorio-Vargas, C. H. Campos, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, y P. Reyes, «Improved ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts doped with CeO₂ or/and La₂O₃: Influence in reaction pathways including coke formation», *Applied Catalysis A: General*, vol. 505, pp. 159-172, sep. 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.07.037.
- [24] A. C. Furtado, C. G. Alonso, M. P. Cantão, y N. R. C. Fernandes-Machado, «Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: Influence of support materials», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n.º 17, pp. 7189-7196, sep. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.06.060.
- [25] K. F. M. Elias, A. F. Lucrédio, y E. M. Assaf, «Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n.º 11, pp. 4407-4417, abr. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.162.
- [26] P. Min, S. Zhang, Y. Xu, y R. Li, «Enhanced oxygen storage capacity of CeO₂ with doping-induced unstable crystal structure», *Applied Surface Science*, vol. 448, pp. 435-443, ago. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.103.
- [27] L. Coronel, J. F. Múnera, A. M. Tarditi, M. S. Moreno, y L. M. Cornaglia, «Hydrogen production by ethanol steam reforming over Rh nanoparticles supported on lanthana/silica systems», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 160-161, pp. 254-266, nov. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.05.025.
- [28] F. Wang *et al.*, «Study on different CeO₂ structure stability during ethanol steam reforming reaction over Ir/CeO₂ nanocatalysts», *Applied Catalysis A: General*, vol. 564, pp. 226-233, ago. 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.07.036.
- [29] T. Herminio *et al.*, «CO₂ reforming of methane to produce syngas using anti-sintering carbon-resistant Ni/CeO₂ fibers produced by solution blow spinning», *Environ Chem Lett*, feb. 2020, doi: 10.1007/s10311-020-00968-0.
- [30] Z. Taherian, M. Yousefpour, M. Tajally, y B. Khoshandam, «A comparative study of ZrO₂, Y₂O₃ and Sm₂O₃ promoted Ni/SBA-15 catalysts for evaluation of CO₂/methane

- reforming performance», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 26, pp. 16408-16420, jun. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.095.
- [31] L. M. Gómez-Sainero, R. T. Baker, I. S. Metcalfe, M. Sahibzada, P. Concepción, y J. M. López-Nieto, «Investigation of Sm₂O₃–CeO₂-supported palladium catalysts for the reforming of methanol: The role of the support», *Applied Catalysis A: General*, vol. 294, n.º 2, pp. 177-187, oct. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.07.022.
- [32] T. S. Moraes *et al.*, «The study of the performance of PtNi/CeO₂–nanocube catalysts for low temperature steam reforming of ethanol», *Catalysis Today*, vol. 242, pp. 35-49, mar. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.05.045.
- [33] I. I. Soykal, B. Bayram, H. Sohn, P. Gawade, J. T. Miller, y U. S. Ozkan, «Ethanol steam reforming over Co/CeO₂ catalysts: Investigation of the effect of ceria morphology», *Applied Catalysis A: General*, vol. 449, pp. 47-58, dic. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.09.038.
- [34] L. Pastor-Pérez, E. V. Ramos-Fernández, y A. Sepúlveda-Escribano, «Effect of the CeO₂ synthesis method on the behaviour of Pt/CeO₂ catalysis for the water-gas shift reaction», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n.º 39, pp. 21837-21846, ago. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.206.
- [35] A. M. da Silva, K. R. de Souza, L. V. Mattos, G. Jacobs, B. H. Davis, y F. B. Noronha, «The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO₂ for the oxidative steam reforming of ethanol», *Catalysis Today*, vol. 164, n.º 1, pp. 234-239, abr. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.10.033.
- [36] S. M. de Lima *et al.*, «Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst», *Journal of Catalysis*, vol. 268, n.º 2, pp. 268-281, dic. 2009, doi: 10.1016/j.jcat.2009.09.025.
- [37] T. S. Rodrigues *et al.*, «Ni supported Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-δ} nanowires: An efficient catalyst for ethanol steam reforming for hydrogen production», *Fuel*, vol. 237, pp. 1244-1253, feb. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.10.053.
- [38] T. Karaca, T. G. Altınçekiç, y M. Faruk Öksüzömer, «Synthesis of nanocrystalline samarium-doped CeO₂ (SDC) powders as a solid electrolyte by using a simple solvothermal route», *Ceramics International*, vol. 36, n.º 3, pp. 1101-1107, abr. 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.12.005.
- [39] A. Pappacena, P. Porreca, M. Boaro, C. de Leitenburg, y A. Trovarelli, «Effect of process modification and presence of H₂ O₂ in the synthesis of samaria-doped ceria powders for fuel cell applications», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n.º 2, pp. 1698-1709, ene. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.10.029.
- [40] T.-J. Huang y S.-Y. Jhao, «Ni-Cu/samaria-doped ceria catalysts for steam reforming of methane in the presence of carbon dioxide», *Applied Catalysis A: General*, vol. 302, n.º 2, pp. 325-332, abr. 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.02.027.
- [41] A. Rangaswamy, P. Sudarsanam, y B. M. Reddy, «Rare earth metal doped CeO₂-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures», *Journal of Rare Earths*, vol. 33, n.º 11, pp. 1162-1169, nov. 2015, doi: 10.1016/S1002-0721(14)60541-X.
- [42] J. M. García-Vargas, J. L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra, B. Gómez-Monedero, P. Sánchez, y F. Dorado, «Precursor influence and catalytic behaviour of Ni/CeO₂ and Ni/SiC catalysts for the tri-reforming process», *Applied Catalysis A: General*, vol. 431-432, pp. 49-56, jul. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.04.016.
- [43] P. Biswas y D. Kunzru, «Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂–ZrO₂ catalyst: Effect of support and metal loading», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, n.º 8, pp. 969-980, jun. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.09.031.

- [44] L. Li *et al.*, «Modified precipitation processes and optimized copper content of CuO–CeO₂ catalysts for water–gas shift reaction», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 34, pp. 19570-19582, nov. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.158.
- [45] J. Vicente, C. Montero, J. Ereña, M. J. Azkoiti, J. Bilbao, y A. G. Gayubo, «Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 24, pp. 12586-12596, ago. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.093.
- [46] M. Naderi, «Chapter Fourteen - Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET)», *Progress in Filtration and Separation*, pp. 585-608, 2015.
- [47] D. A. Skoog, F. J. Holler, y S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, 6th ed. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole, 2007.