

## RESUMEN

Para los próximos años se espera un aumento importante en el consumo mundial de energía, básicamente por el incremento de la población en el Planeta. Sumado a esto se encuentra la disminución progresiva de las reservas fósiles y principalmente los problemas de contaminación ambiental asociados a las grandes emisiones de gases responsables del efecto invernadero. Esta circunstancia, ha impulsado a la comunidad científica en la búsqueda de vectores energéticos alternativos, dentro de los cuales se encuentra el hidrógeno con grandes ventajas ambientales. Una de las opciones que resulta atractiva para producir hidrógeno es la reacción de reformado de etanol con vapor, dado que el etanol se trata de una materia prima de naturaleza renovable, abundante en la región y que operaría en un ciclo cerrado para el dióxido de carbono.

En el presente trabajo de tesis se ha estudiado la reacción de reformado de etanol en presencia de vapor de agua empleando óxidos ternarios del tipo  $MZnAl$  ( $M = Cu, Co$  o  $Ni$ ) con cargas de  $M$  variando en un amplio rango (entre 1 y 25 %). Estos catalizadores fueron preparados empleando el método de complejación del ácido cítrico y caracterizados por diversas técnicas tales como: Superficie específica (BET), AAS, TGA, DRX, IR-FT, RTP y SEM.

Los sistemas catalíticos ternarios consistieron mayoritariamente de una fase espinela de  $ZnAl_2O_4$  y segregaciones de los óxidos correspondientes. Únicamente los catalizadores basados en  $Cu$  presentaron especies reducibles a temperaturas por debajo de la temperatura a la cual se estudió la reacción de reformado de etanol (500 y 600 °C). En el caso de los sistemas conteniendo  $Ni$  y  $Co$  la reducción completa de las especies  $Ni^{2+}$  y  $Co^{+2}/Co^{+3}$ , se logra a temperaturas superiores a las utilizadas en reacción. A 500 - 600 °C y una relación molar de alimentación  $H_2O/C_2H_5OH$  superior a la estequiométrica, todos los catalizadores resultan ser altamente activos en la reacción bajo estudio, con conversiones de etanol del 100 % en la mayoría de los casos. La distribución de productos en todos los sistemas, dependió del contenido del metal y de la temperatura de reacción. En general a 500 °C todos los catalizadores presentaron una selectividad significativa a compuestos indeseados. En cambio a 600 °C los principales productos carbonosos fueron  $CO$  y  $CO_2$  y menores cantidades de  $CH_4$ .

Los estudios de desactivación permitieron determinar que en el caso del sistema  $CuZnAl$  la misma ocurre principalmente por el sinterizado de cobre y en menor medida por la deposición de carbón. En cambio en los sistemas  $NiZnAl$  y  $CoZnAl$ , la deposición de carbón es más significativa que el sinterizado del metal. En el caso del sistema  $NiZnAl$  la deposición de carbón es mayor en los catalizadores operados a 500 °C que en aquellos operados a 600 °C. Este carbón es de tipo amorfo y muy reactivo. La ausencia de filamentos de carbón es atribuida a la fuerte interacción de especies  $Ni^{2+}$  con la espinela de cinc, la cual retarda la difusión del carbono a la partícula metálica inhibiendo la formación de los mismos durante el tiempo ensayado. La mejor performance en términos de producción de

hidrógeno (selectividad del 87 %) se logra sobre el sistema NiZnAl con 25 % p/p de Ni a 600 °C, temperatura a la cual las reacciones de remoción de carbón (gasificación y Boudouard) compiten con las de deposición de carbón. A esta temperatura la formación de CO es importante lo que limita su aplicación en celdas de combustible, tipo PEM.

## ABSTRACT

The dependence on fossil fuels as energy sources has caused serious environmental problems, i.e. air pollutants and greenhouse gas emissions, and natural resource depletion. The need for renewable alternatives is becoming ever more urgent. Hydrogen has been identified as an ideal energy development. There is a growing interest in the search for effective alternatives to produce renewable hydrogen. Among the various raw materials ethanol is very attractive because of relatively high hydrogen content, availability non-toxicity, storage and handling. More importantly, ethanol can be produced renewably by biomass sources.

In this work the ethanol steam reforming reaction to produce hydrogen was studied using MZnAl catalysts (with M= Cu, Co o Ni and loading between 1 and 25 %). The catalysts were prepared by the complexation method of citric acid. They were characterized by several techniques such as specific surface area (BET), atomic absorption spectroscopy (AAS), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), temperature programmed reduction (TPR) and scanning electron microscopy (SEM).

The catalytic systems mainly contain a spinel phase of  $ZnAl_2O_4$  and segregations of corresponding oxides. Cu based catalysts presented reducible species at lower temperature than the reaction temperature (500 – 600 °C). In the case of NiZnAl and CoZnAl the complete reduction of  $Ni^{2+}$  and  $Co^{2+}/Co^{3+}$  was reached at higher temperature. All catalysts were active with an ethanol conversion of 100 % when they were tested at 500 – 600 °C and a  $H_2O:C_2H_5OH$  molar ratio 3.6 – 3.8. The product distribution depended on the catalysts composition and the reaction temperature. At 500 °C, undesired products ( $C_2H_4O$ ,  $C_3H_6O$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3$ , etc.) were obtained. Whereas only  $H_2$ , CO,  $CO_2$  and minor amounts of  $CH_4$  were obtained at 600 °C. The best performance in term of hydrogen selectivity was obtained on NiZnAl catalysts with 25 w/w % Ni. The deactivation studies show the formation of filament but amorphous carbon which could be partially removed by gasification and Boudouard reaction at 600 °C.