

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author



PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL REFORMADO CON VAPOR DE DIMETIL ÉTER UTILIZANDO MONOLITOS CATALÍTICOS

Cristian Ledesma Rodríguez

Tesis presentada para obtener el título de Doctor
por la Universitat Politècnica de Catalunya

Director: Jordi Llorca Piqué

Programa: Enginyeria dels Processos Químics
Departament d'Enginyeria Química
Institut de Tècniques Energètiques
Centre de Recerca en Nanoenginyeria
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona
Universitat Politècnica de Catalunya - BarcelonaTech
Barcelona, septiembre de 2011

A todas aquellas personas que me hacen ser quien soy

“El progreso y el desarrollo son imposibles
si uno sigue haciendo las cosas tal y como siempre las ha hecho.”

Wayne W. Dyer

“Para ser un gran campeón tienes que creer que eres el mejor.
Si no lo eres, actúa como si lo fueses.”

Muhammad Ali

Agradecimientos

Me gustaría destacar que resulta verdaderamente difícil sintetizar en unas pocas líneas toda la ilusión, la gratitud y el orgullo que representa para mi haber llegado aquí tras cuatro años de trabajo. Son tantas las personas involucradas en esta aventura que deberéis disculparme si me dejo algún nombre en el tintero.

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres, a mi hermana y a mi “carapapa” por haberme dado la vida, por haberme cuidado y protegido tanto hasta ahora y por haberme enseñado tanto para ser la persona que soy ahora.

A mi director de tesis, no solamente por haber depositado su confianza en mi sin conocerme, sino por haberme enseñado tantas cosas tanto académica como personalmente. Su ética, su bondad y sobretodo su paciencia, han sido un perfecto modelo a seguir.

A todos los compañeros con los que he compartido esta aventura: Albert, Montse (gracias por darme a conocer tantos productos de papelería que desconocía y por tu orden), Camino (envidio tu afán de superación), Eduardo, Giuseppe, María, Núria, Raúl, Elena, Vanessa, Monika, Leonor, Bea,... Gracias por enseñarme y por dejarnos enseñar, por las horas de la comida, las risas ¡y por ser limpios y ordenados en el laboratorio!

Al personal de administración del INTE, Amalia y Mari Carmen, por su eficiencia y por hacerme la tarea mucho más sencilla. A Vicente por enseñarme tantas cosas para llegar a ser un auténtico “McGyver” y ayudarme con mis montajes. Y al resto del personal del INTE por crear un ambiente laboral tan agradable y distendido.

A la Dra. Umit S. Ozkan y la Dra. Hilde J. Venvik por permitirme realizar estancias en sus departamentos de Estados Unidos y Noruega, respectivamente, así como a todos los compañeros que me han ayudado a sacar adelante la investigación en sendos lugares.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación por otorgarme una beca FPI, sin la cual, no habría tenido lugar toda esta aventura.

A todos mis amigos (¡que no son pocos!) gracias por alentarme en todo este tiempo; por compartir mis momentos de ocio y por ayudar a relajarme; por comer, cenar, bailar, reír, disfrutar y sobretodo brillar todo este tiempo, ¡habéis sido de gran ayuda! Me gustaría hacer mención a dos personas clave en todo este proceso: mi mejor amigo Carlos por ser el “coñazo” más maravilloso en los más de 15 años que nos conocemos y a mi mejor amiga Mary, una de las pocas que ha conseguido sacar todo lo mejor de mi, a la que quiero tanto y de la que tanto he aprendido. No quiero olvidarme de todas las personas que estaban cuando empecé y ya no están, las que se han incorporado en el camino y las que vendrán.

Resumen

La presente Tesis Doctoral trata sobre un método sostenible de producción de hidrógeno a partir de un combustible derivado de la biomasa para su posterior aplicación en pilas de combustible, las cuales se postulan como una de las alternativas más prometedoras para la obtención de energía sin necesidad de recurrir a los combustibles fósiles y minimizando las emisiones de gases contaminantes.

El método por el cual se obtiene el hidrógeno es la reacción química catalítica y endotérmica del reformado con vapor de dimetil éter (DME), el cual permite obtener hidrógeno a temperaturas más bajas que en el caso, por ejemplo, del reformado de gas natural.

Se ha preparado y caracterizado una serie de catalizadores monolíticos y se ha estudiado su comportamiento en la reacción para evaluar su actividad, selectividad y estabilidad tanto en condiciones diluidas como en condiciones próximas a las de la industria. Asimismo, se ha estudiado el mecanismo de la reacción y los centros activos de los catalizadores.

Palabras clave: pila de combustible, hidrógeno, reformado con vapor, dimetil éter, catalizador, monolito

Abstract

The present work is about a sustainable method for producing hydrogen to feed fuel cells from a biomass-derived compound. These systems are one of the most promising alternatives to obtain energy without needing fossil fuels due to their high energy yield and minimizing the emissions of hazardous gases.

The hydrogen is produced by the dimethyl ether steam reforming reaction, an endothermic and catalytic process, where lower temperatures are needed when compared to natural gas steam reforming.

Different samples of catalytic monoliths have been prepared, characterized and tested in the DME steam reforming reaction to evaluate their activity, selectivity and stability under diluted conditions and using pure mixtures of DME and water, simulating industrial conditions. Moreover, the reaction mechanism and the nature of the active sites of the catalysts have been studied.

Keywords: fuel cell, hydrogen, steam reforming, dimetil ether, catalyst, monolith.

Sumario

1. Introducción y objetivos	1
1.1. El papel del hidrógeno en el panorama energético actual	2
1.2. Métodos de obtención de hidrógeno	4
1.3. Dimetil éter (DME): un ejemplo de combustible sintético	6
1.3.1. Síntesis del DME a partir de biomasa	8
1.3.2. Métodos de obtención de hidrógeno a partir de DME	10
1.3.3. Reformado con vapor del DME: antecedentes bibliográficos	11
1.4. Las estructuras monolíticas en catálisis	14
1.5. Objetivos	17
2. Preparación y caracterización de los catalizadores	19
2.1. Preparación de los catalizadores monolíticos	20
2.2. Preparación de los catalizadores en polvo	24
2.3. Caracterización de los soportes	24
2.3.1. Recubrimiento de los canales de los monolitos	25
2.3.2. Pruebas de adherencia	26
2.3.3. Estructura cristalina y tamaños de partícula	28
2.3.4. Desorción térmica programada de amoníaco	32
3. Reformado de DME con catalizadores monolíticos que contienen Cu-Zn	35
3.1. Evaluación del comportamiento catalítico	38
3.1.1. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/Al ₂ O ₃	39
3.1.2. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/CeO ₂	40
3.1.3. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	40
3.1.4. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/MnO ₂	41
3.1.5. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/SnO ₂	42
3.1.6. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/WO ₃	42
3.1.7. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/WO ₃ -ZrO ₂	43
3.1.8. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/ZrO ₂	44
3.1.9. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/ZnO	47
3.1.10. Comparación de los resultados con todos los soportes	47
3.2. Caracterización de los catalizadores que contienen CeO ₂ y/o ZrO ₂	50
3.2.1. Reducción térmica programada	51
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido	53
3.3. Pruebas adicionales con los catalizadores Cu/ZrO ₂ y CuZn/ZrO ₂	54
3.3.1. Estabilidad de los catalizadores Cu/ZrO ₂ y CuZn/ZrO ₂	54
3.3.2. Variación en la alimentación y el tiempo de contacto con el catalizador CuZn/ZrO ₂	56
3.4. Estudio DRIFTS de los catalizadores soportados sobre ZrO ₂	57
3.4.1. Desorción y evolución del MeOH con la temperatura	57
3.4.1.a. Catalizador Cu/ZrO ₂	59
3.4.1.b. Catalizador Zn/ZrO ₂	61
3.4.1.c. Catalizador CuZn/ZrO ₂	62

3.4.1.d. Catalizador ZrO ₂	63
3.4.2. Desorción y evolución del DME con la temperatura	66
3.4.2.a. Catalizador Cu/ZrO ₂	68
3.4.2.b. Catalizador Zn/ZrO ₂	69
3.4.2.c. Catalizador CuZn/ZrO ₂	70
3.4.2.d. Catalizador ZrO ₂	71
3.4.3. Conclusiones de la evolución de las especies adsorbidas con la temperatura a partir de la adsorción de MeOH y DME	72
4. Reformado de DME con catalizadores monolíticos que contienen Pd	75
4.1. Evaluación del comportamiento catalítico	76
4.1.1. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/Al ₂ O ₃	76
4.1.2. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/CeO ₂	77
4.1.3. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	77
4.1.4. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/MnO ₂	78
4.1.5. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/SnO ₂	78
4.1.6. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/WO ₃	79
4.1.7. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/WO ₃ -ZrO ₂	79
4.1.8. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/ZrO ₂	80
4.1.9. Comparación de los resultados con todos los soportes	80
4.1.10. Comportamiento catalítico con mezclas de catalizadores	82
4.2. Caracterización estructural de las partículas de Pd mediante TEM	87
4.3. Estudio DRIFTS de los catalizadores ZrO ₂ y Pd/ZrO ₂	91
4.3.1. Desorción y evolución del MeOH con la temperatura	91
4.3.2. Desorción y evolución del DME con la temperatura	95
5. Reformado de DME con catalizadores monolíticos que contienen Cu-Zn-Pd	99
5.1. Evaluación del comportamiento catalítico	100
5.1.1. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/Al ₂ O ₃	100
5.1.2. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/CeO ₂	101
5.1.3. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	101
5.1.4. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/MnO ₂	102
5.1.5. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/SnO ₂	103
5.1.6. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/WO ₃	103
5.1.7. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/WO ₃ -ZrO ₂	104
5.1.8. Comportamiento catalítico de los catalizadores M/ZrO ₂	105
5.1.9. Comparación de los resultados con todos los soportes	105
5.2. Caracterización de los catalizadores que contienen CeO ₂ y/o ZrO ₂	108
6. Reformado de DME con mezclas puras	111
6.1. Evaluación del comportamiento catalítico	112
6.1.1. Comportamiento catalítico del catalizador CuZn/ZrO ₂	113
6.1.2. Comportamiento catalítico del catalizador Pd/ZrO ₂	114
6.1.3. Comportamiento catalítico del catalizador CuPd/ZrO ₂	117
6.1.4. Comportamiento catalítico del catalizador ZrO ₂	119
6.1.5. Comportamiento catalítico del catalizador ZrO ₂ envejecido	120
6.1.6. Comparación del comportamiento catalítico	123

6.2. Estudio de la estabilidad de los catalizadores CuZn/ZrO ₂ y CuPd/ZrO ₂	125
6.2.1. Difracción de rayos X	126
6.2.2. Microscopía SEM	128
6.2.3. XPS in-situ	130
6.2.4. Reducción térmica programada	133
6.2.5. Espectroscopia IR in-situ	134
6.3. Optimización de la composición del catalizador CuZn/ZrO ₂	136
6.3.1. Comportamiento catalítico del catalizador CuZn(A)/ZrO ₂	137
6.3.2. Comportamiento catalítico del catalizador Cu(2)Zn(1)/ZrO ₂	138
6.3.3. Comportamiento catalítico del catalizador Cu(1)Zn(2)/ZrO ₂	139
6.3.4. Comportamiento catalítico del catalizador Cu(1)Zn(11)/ZrO ₂	141
6.3.5. Comparación del comportamiento catalítico	142
6.3.6. Caracterización estructural mediante SEM y XPS	143
6.3.6.a. Microscopía SEM-EDX	143
6.3.6.b. Espectroscopia XPS	145
6.4. Efecto de la dilución en el reformado con el catalizador CuZn/ZrO ₂	145
6.5. Reformado autotérmico de DME con el catalizador CuZn/ZrO ₂	146
6.6. Reformado de DME con un micromonolito recubierto con CuZn/ZrO ₂	150
6.6.1. Recubrimiento del micromonolito de silicio con CuZn/ZrO ₂	150
6.6.2. Comportamiento catalítico del micromonolito recubierto con CuZn/ZrO ₂	152
7. Síntesis de DME con catalizadores que contienen Pd	155
7.1. Efecto de la temperatura en el comportamiento catalítico	157
7.1.1. Efecto en la conversión de CO, CO ₂ y CO+CO ₂	157
7.1.2. Efecto en el rendimiento de MeOH y DME	158
7.1.3. Efecto en la velocidad de formación de MeOH y DME	159
7.2. Estudio de la estabilidad de los catalizadores	160
7.3. Comparación entre la síntesis y el reformado con vapor de DME	162
8. Conclusiones	163
9. Bibliografía	167
Anexos	183
A. Valores numéricos de conversión de DME y selectividad a partir de los cuales se han elaborado los diagramas de rendimiento en el estudio de la reacción de reformado de DME	183
A.1. Catalizadores monolíticos que contienen Cu-Zn	183
A.2. Catalizadores monolíticos que contienen Pd	186
A.3. Catalizadores monolíticos que contienen Pd y mezclas de Al ₂ O ₃ con CeO ₂ , MnO ₂ o ZrO ₂	188
A.4. Catalizadores monolíticos que contienen Cu-Zn-Pd	189
A.5. Catalizadores monolíticos probados en reacción con mezclas puras	191
A.6. Optimización de la composición del catalizador CuZn/ZrO ₂	191
A.7. Efecto de la dilución en el reformado con el catalizador CuZn/ZrO ₂	192

A.8. Reacción ATR con el catalizador monolítico CuZn/ZrO ₂	192
A.9. Reacción con el micromonolito de Si recubierto con CuZn/ZrO ₂	192
B. Equipamiento y esquemas de los sistemas de reacción	193
B.1. Esquema del sistema de reacción de reformado de DME en condiciones diluidas	195
B.2. Esquema del sistema de reacción de reformado con mezclas puras	196
B.3. Esquema del sistema IR y tratamientos a temperatura programada	197
B.4. Esquema del sistema IR (Ohio State University)	198
B.5. Esquema del sistema para la síntesis de DME (NTNU, Noruega)	199
C. Descripción de las técnicas de caracterización de muestras	200
C.1. Microscopía electrónica de barrido	200
C.2. Cortes transversales de los canales de los monolitos	200
C.3. Difracción de rayos X	201
C.4. Microscopía electrónica de transmisión	201
C.5. Desorción térmica programada de NH ₃ . Espectrometría de masas	201
C.6. Micro-cromatógrafo de gases. Análisis de los productos de reacción	202
C.7. Reducción térmica programada	203
C.8. Espectroscopia IR. DRIFT y transmisión	203
C.9. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	204
D. Participación en congresos y artículos publicados	205
D.1. Participación en congresos	205
D.2. Artículos publicados	205

1. Introducción y objetivos

La demanda de energía se ve incrementada considerablemente año tras año y ello requiere un replanteamiento del modelo actual de consumo energético basado en el uso de combustibles fósiles, ya que además de ser una fuente limitada de energía, provocan emisiones de gases contaminantes a la atmósfera.

Es por ello que la necesidad de obtener energía mediante vías alternativas y sostenibles es cada vez más importante. La generación de energía mediante el uso de pilas de combustible alimentadas por hidrógeno y oxígeno se postula como una gran promesa, debido a su eficiencia y sostenibilidad. Dado que el hidrógeno no existe de manera aislada en la Tierra, debe obtenerse a partir de otros compuestos. Uno de los métodos con los que se obtiene una mayor cantidad de hidrógeno es mediante el reformado catalítico con vapor de agua de un combustible. Si éste, además, se deriva de la biomasa, estamos frente a un método sostenible porque no genera nuevas emisiones a la atmósfera.

En esta Tesis Doctoral se pretende estudiar la reacción catalítica de reformado con vapor del dimetil éter, un combustible que puede provenir de la biomasa, utilizando catalizadores depositados en estructuras monolíticas para finalidades prácticas.

1.1. El papel del hidrógeno en el panorama energético actual

El modelo clásico de obtención de energía está basado en la utilización de recursos fósiles (carbón, petróleo o gas natural) y ello conlleva la emisión de partículas nocivas y gases a la atmósfera que perjudican al medio ambiente contribuyendo al llamado cambio climático, además de contaminar el aire que respiramos. El desarrollo económico y social actual del planeta requiere un aumento constante del consumo de las materias primas para la generación de más energía, por lo que se ha creado una dependencia de los recursos naturales de los que se dispone actualmente. En la figura 1.1 se muestra la evolución creciente del consumo energético mundial desde el año 1985 hasta el año 2010, donde se aprecia esta fuerte dependencia por los combustibles fósiles.

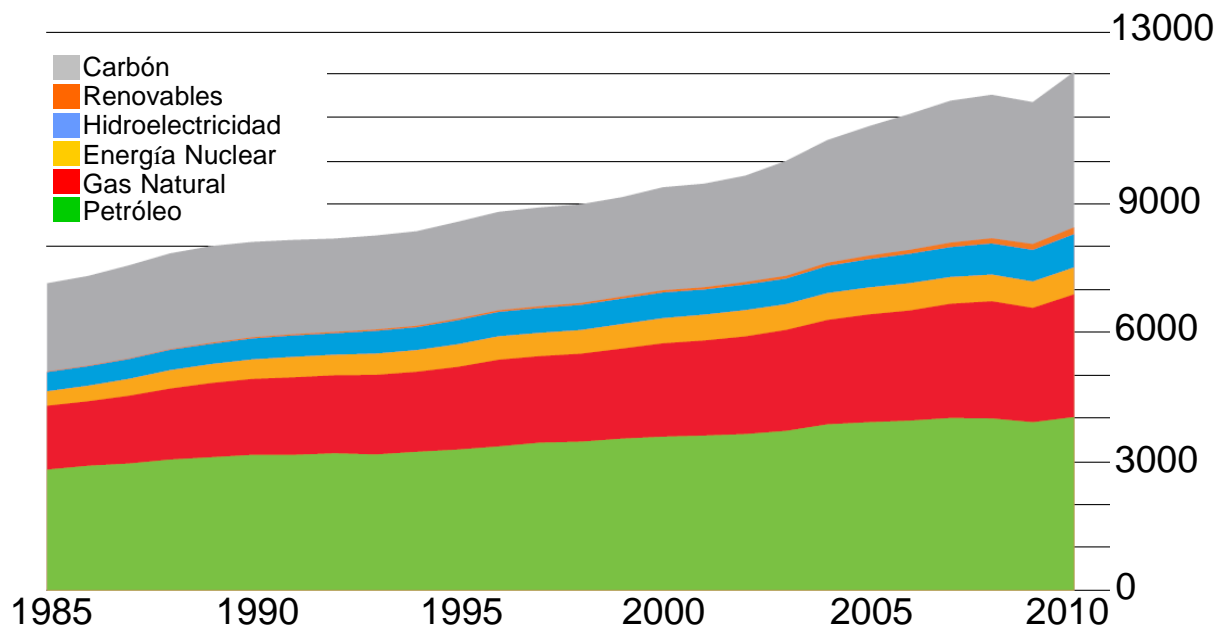


Figura 1.1. Consumo mundial de energía primaria en millones de toneladas de petróleo equivalente (Mtpe). Figura adaptada de [1]

El consumo mundial de energía primaria creció un 5,6% en 2010, el mayor incremento de consumo desde 1973. El petróleo continúa siendo el combustible predominante con un 33,6% del total, aunque en el último año únicamente ha crecido un 3,1%, el incremento más bajo de los últimos 11 años. La cuota de carbón en el total del consumo de energía sigue en aumento, siendo del 29,6% en 2010 debido al apresurado crecimiento de países en vías de desarrollo como India o China. Éste último consumió el 48,2% del carbón consumido mundialmente, convirtiéndose así en el país que más energía primaria consume, superando a los Estados Unidos. En la figura 1.2 se representa una estimación del consumo mundial de energía por países entre 1990-2035, donde

la región OECD corresponde a los países que forman parte de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico, a la cual pertenecen 34 países, entre ellos España.

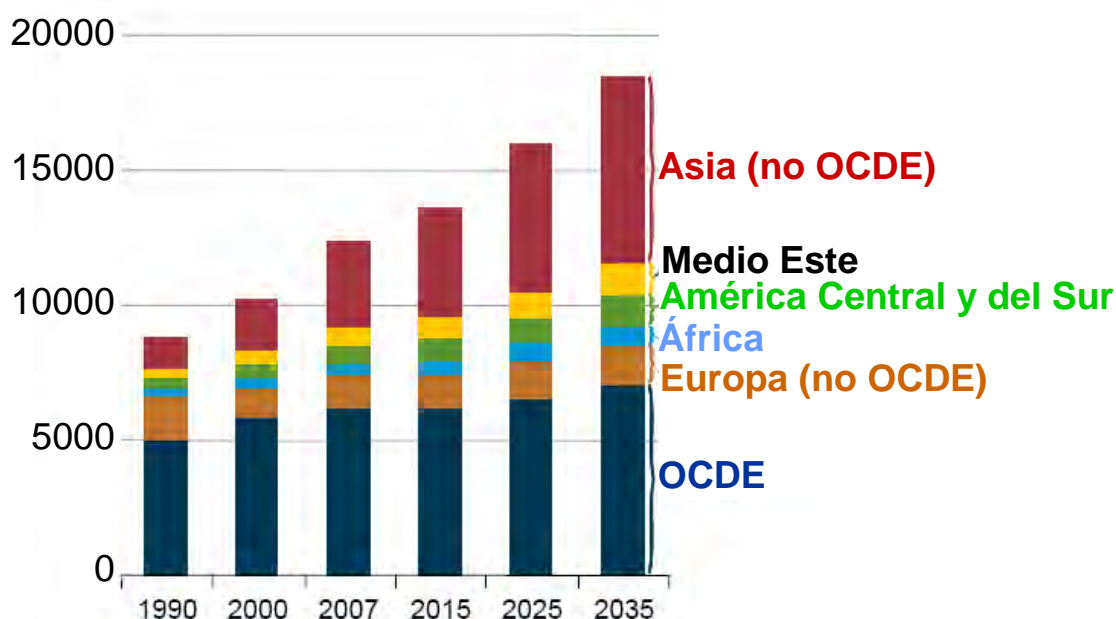


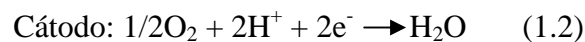
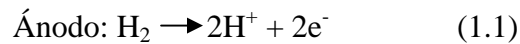
Figura 1.2. Consumo mundial de energía por regiones en millones de toneladas de petróleo equivalente (Mtp).
Figura adaptada de [2]

Los combustibles fósiles no son fuentes inagotables y ya que la naturaleza ha necesitado cientos de millones de años para crearlos, es necesario buscar métodos alternativos para la producción de energía que sean sostenibles y no procedan de éstos. La utilización de hidrógeno como vector energético para su aplicación en pilas de combustible es una de las tecnologías más prometedoras por su sostenibilidad y su elevada eficiencia. Un vector energético es un medio de transporte de energía, por ejemplo la electricidad transporta energía eléctrica, el calor transporta energía calorífica y los combustibles fósiles o el hidrógeno transportan energía química. Este último además de transportar energía es capaz de almacenarla de forma simple y eficiente [3].

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica. Existen varios tipos de pilas de combustible según el tipo de electrolito que poseen, pero las que resultan más interesantes desde el punto de vista de las posibles aplicaciones son las pilas tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*). El electrolito de las pilas tipo PEM es una membrana sólida y delgada de un polímero conductor de protones, por lo que además de ser dispositivos compactos, pueden trabajar en cualquier orientación y por lo tanto, útiles en dispositivos móviles y portátiles. Asimismo trabajan a

temperaturas bajas (entre 323-373 K), tienen tiempos de respuesta rápidos y proporcionan densidades de corriente elevadas [4-8].

Uno de los ejemplos más sencillos de pilas tipo PEM son las que utilizan hidrógeno y oxígeno para generar energía eléctrica con un elevado rendimiento y agua como subproducto. Las reacciones que tienen lugar son:



En el ánodo (ecuación 1.1) se originan electrones y protones, éstos se difunden a través de la membrana hasta alcanzar el cátodo (ecuación 1.2) y así completar la reacción.

El oxígeno se puede extraer fácilmente del aire, pero el hidrógeno no existe de forma aislada en la Tierra, ya que debido a su poco peso, la gravedad no puede retenerlo y escapa al espacio. En la superficie terrestre podemos encontrar hidrógeno formando parte de compuestos como el agua o en compuestos orgánicos. Así pues, es necesario conocer cuales son los métodos existentes para la obtención de hidrógeno y saber escoger el más indicado para obtenerlo con un elevado rendimiento y además satisfacer los criterios medioambientales obteniéndolo de forma sostenible [3,9,10].

1.2. Métodos de obtención de hidrógeno

Actualmente más del 95% del hidrógeno se produce a partir de combustibles fósiles y únicamente el 4% proviene de la electrólisis del agua. Esto se debe a que, de momento, la obtención de hidrógeno a partir de carbón, petróleo o gas natural es mucho más económica que a partir de la electrólisis del agua. Aún así, existen otros métodos de obtención de hidrógeno que se pueden clasificar en grandes familias mediante dos criterios: según el proceso por el que se obtiene o según la fuente primaria de energía (tabla 1.1).

PROCESO		
Proceso	Definición	Ejemplos
Termoquímico	Usan calor para extraer H ₂	Reformado con vapor, pirólisis
Electroquímico	Usan electricidad para extraer H ₂	Electrólisis
Bioquímico	Usan bacterias para extraer H ₂	Fotoproducción

FUENTE PRIMARIA	
Fuente	Ejemplos
Recursos renovables	Viento, agua, biomasa
Recursos no renovables	Gas natural, carbón

Tabla 1.1. Clasificación de los métodos más importantes de obtención de hidrógeno

De los diferentes métodos para la obtención de hidrógeno cabe destacar, por su sostenibilidad, la electrólisis del agua [9,11,12]. El hidrógeno que se obtiene es de elevada pureza comparado con otros métodos y el oxígeno podría aplicarse en otros procesos como el tratamiento de aguas. Sin embargo el principal problema es que requiere de una fuente electricidad. La energía eólica o la energía solar podrían ser fuentes de electricidad para llevar a cabo la electrólisis del agua. En el caso de la energía eólica, ésta genera electricidad de forma discontinua pero el hidrógeno permite conservarla. Por consiguiente, energía eólica y electrólisis se complementan de forma satisfactoria para la obtención de hidrógeno [13,14].

Por otro lado, la utilización de placas fotovoltaicas permitiría captar la energía solar y transformarla en energía eléctrica para llevar a cabo la electrólisis del agua. El principal problema reside en la poca eficiencia de los paneles fotovoltaicos para la generación de electricidad [15,16].

La producción de hidrógeno mediante métodos biológicos consiste en procesos que requieren luz como fuente de energía, un sustrato dador de electrones y un catalizador que permita combinar los protones y electrones para generar hidrógeno [9,17]. La luz permite a los organismos fotosintéticos extraer electrones de componentes con un alto potencial redox, como por ejemplo, el agua o ácidos orgánicos produciendo energía en forma de ATP y reductores con un bajo potencial redox que pueden ser utilizados por hidrogenasas o nitrogenasas como sustratos para la producción de hidrógeno.

Existen tres tipos principales de procesos fotobiológicos de producción de hidrógeno en la naturaleza [17]: la fotosíntesis oxigénica acoplada a la producción de hidrógeno por hidrogenasas, la cual tiene lugar en algas verdes y algunas cianobacterias, la fotosíntesis

oxigénica acoplada a la producción de hidrógeno por nitrogenasas, la cual tiene lugar en la mayoría de cianobacterias y la fotosíntesis no oxigénica acoplada a la producción catalítica de hidrógeno mediante nitrogenasas, que tiene lugar en algunas bacterias fotosintéticas. A pesar de ser procesos de bajo coste, el mayor inconveniente de estos métodos es el bajo nivel de eficiencia, alrededor del 7%, de conversión de la energía contenida en la luz solar a energía química contenida en el hidrógeno producido, y las condiciones delicadas de supervivencia de los microorganismos.

El método que permite obtener mayor rendimiento de hidrógeno es el reformado de moléculas orgánicas con vapor [3,9,10]. Actualmente el reformado con vapor de gas natural es el proceso más desarrollado y por lo tanto, más barato para llevar a cabo. Los principales inconvenientes que presenta son las elevadas temperaturas necesarias (entre 1073 y 1273 K), las emisiones de CO₂ y la utilización de un recurso no renovable. Sin embargo, es posible obtener hidrógeno a partir del reformado con vapor de combustibles derivados de la biomasa, como por ejemplo, el bioetanol, el glicerol, el metanol o el dimetil éter [10].

Las principales ventajas que presenta el uso de combustibles derivados de la biomasa en el reformado con vapor son, además de ser un método sostenible, que no se generan nuevas emisiones de CO₂, ya que el CO₂ que se libera es el que previamente ha necesitado la planta para realizar la fotosíntesis. La tecnología del reformado permite, además, aplicarse tanto en dispositivos estacionarios (edificios, etc.) como en dispositivos móviles. El desarrollo de la tecnología de los microrreformadores permitirá miniaturizar los sistemas pudiendo aplicarse en dispositivos pequeños [18].

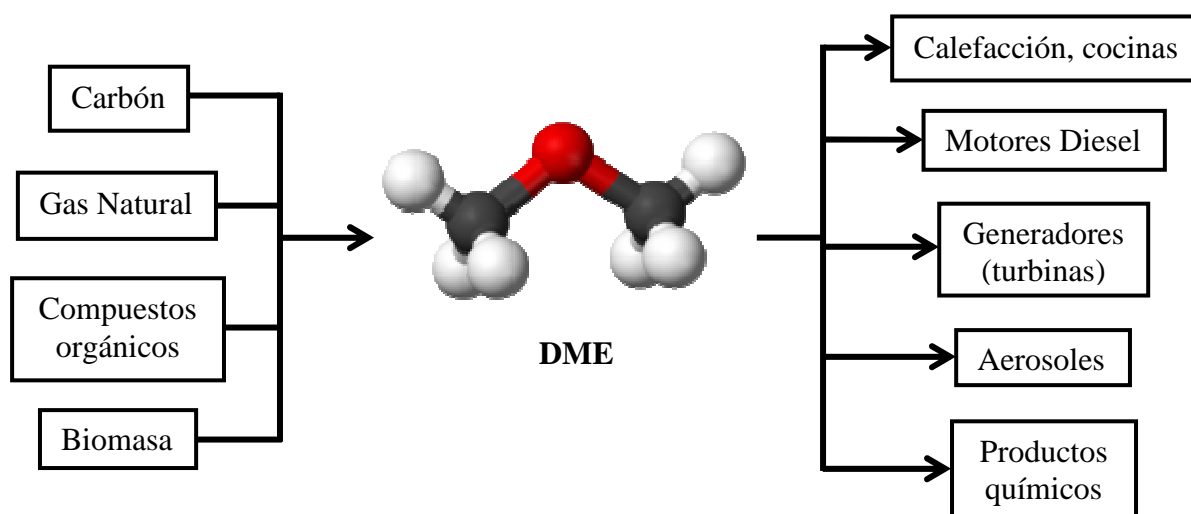
1.3. Dimetil éter (DME): un ejemplo de combustible sintético

El dimetil éter (DME), compuesto orgánico de fórmula (CH₃)₂O, es un gas incoloro y volátil a temperatura y presión ambientes. Es un compuesto degradable biológicamente y no es tóxico para la salud, pese a que tiene un efecto anestésico a concentraciones elevadas. En la tabla 1.2 se listan las propiedades físicas principales del DME [19-21].

	DME
Fórmula química	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$
Peso molecular (g/mol)	46,1
Punto de ebullición a 1 bar (°C)	-24,8
Presión de vapor a 20°C (bar)	5,1
Densidad del líquido a 20°C (kg/m ³)	666
Densidad relativa en gas (aire=1)	1,59
Viscosidad del líquido a 25°C (kg/m s)	0,12-0,15
Valor calorífico (MJ/kg)	29
Temperatura autoignición (°C)	235-350
Límites de flamabilidad en aire (% vol)	3-17

Tabla 1.2. Propiedades y características físicas del DME

Es un compuesto muy atractivo desde el punto de vista industrial ya que puede obtenerse de diversas fuentes (tanto renovables como no renovables) y tiene aplicaciones de diversa índole, tal y como muestra el esquema 1.1:



Esquema 1.1. Fuentes de obtención y aplicaciones del DME

Actualmente el DME se utiliza como aerosol propelente en una amplia variedad de aplicaciones como lacas, espumas de afeitado, botes de pintura, entre otros. Es muy importante su utilización en este campo dado que sustituye a los compuestos clorofluorocarbonados (CFC), conocidos por dañar la capa de ozono. Además, el DME es un sustituto para los freones utilizados como refrigerantes [22].

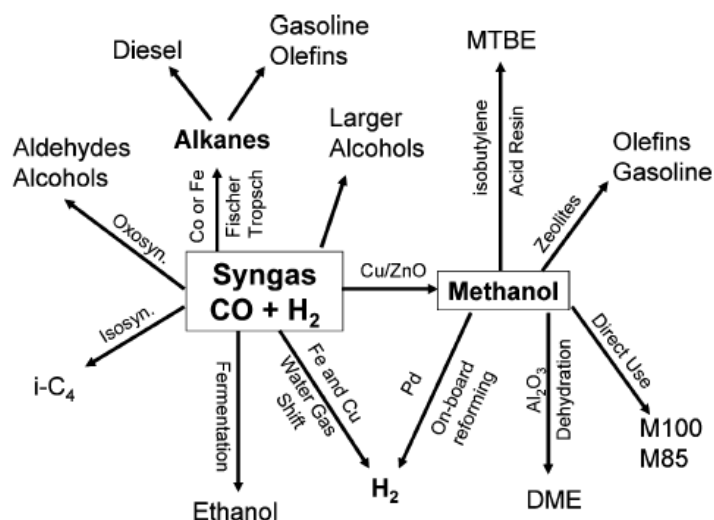
Por otro lado, el DME posee propiedades similares al diésel, como por ejemplo un número similar de cetano, pero además se caracteriza por la ausencia de azufre y menor emisión de partículas, además de poder utilizarse como gas para cocinar, como generadores de potencia en turbinas o pilas de combustible estacionarias o calefacción (sustitutivo de los LPG, *liquified petroleum gas*, los cuales son mezclas de hidrocarburos inflamables que se utilizan como combustible en vehículos o como fuente de energía calorífica). Tiene también un uso industrial como fuente para preparar nuevos compuestos químicos, como dimetil sulfato ((CH₃O)₂SO₂), compuestos oxigenados de gran valor u olefinas ligeras [12,23,24].

Por último, es posible utilizar el DME como combustible sintético para la producción de hidrógeno a través de la reacción de reformado con vapor, aplicación en la que se basa esta Tesis Doctoral. La elevada relación de hidrógeno respecto el carbono, la ausencia de enlaces C-C, la facilidad para su transporte y almacenaje y el no ser un producto tóxico ni tan contaminante o cancerígeno como el metanol, hacen que sea una alternativa prometedora desde el punto de vista medioambiental para la producción de hidrógeno [19-24].

1.3.1. Síntesis del DME a partir de biomasa

Tal y como se ha comentado en el apartado anterior, el DME puede provenir de diferentes fuentes, entre ellas la biomasa [25-27]. Para poder sintetizar DME a partir de biomasa es necesario un proceso de gasificación de la misma para producir el llamado gas de síntesis, que es una mezcla que contiene principalmente H₂, CO y CH₄ pero que puede contener también CO₂, algunos hidrocarburos ligeros y N₂.

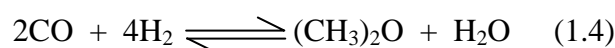
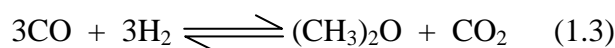
La gasificación es un proceso de combustión incompleta que tiene lugar entre 973 y 1473 K en el caso de la biomasa. De los productos mencionados anteriormente, el primer objetivo es utilizarlos para quemarlos y producir energía, ya que son gases de alto valor energético, pero el gas de síntesis es también el punto de partida para la síntesis de otros compuestos orgánicos (esquema 1.2) [26,28,29].



Esquema 1.2. Posibles compuestos orgánicos que se pueden obtener a partir del gas de síntesis [26]

El proceso tradicional de síntesis de DME tiene lugar en dos etapas (también llamada síntesis indirecta): la primera etapa consiste en la síntesis de metanol a partir del gas de síntesis y la segunda consiste en la deshidratación de éste para formar el DME. Las limitaciones termodinámicas de la síntesis de metanol y la infraestructura necesaria para la síntesis del DME por esta vía lo hacen poco atractivo económicamente, ya que se requieren dos reactores diferentes con condiciones de reacción distintas. Sin embargo, actualmente existen varias empresas que continúan fabricando DME mediante este proceso, dado que la producción de metanol posee una tecnología bien establecida.

No fue hasta los años 90 que el uso del DME captó nueva atención, ya que la empresa *Haldor Topsøe* consiguió establecer una nueva ruta de bajo coste que consiste en la síntesis directa del DME a partir del gas de síntesis según las ecuaciones 1.3 y 1.4, las cuales tienen lugar en el mismo reactor [30-36].

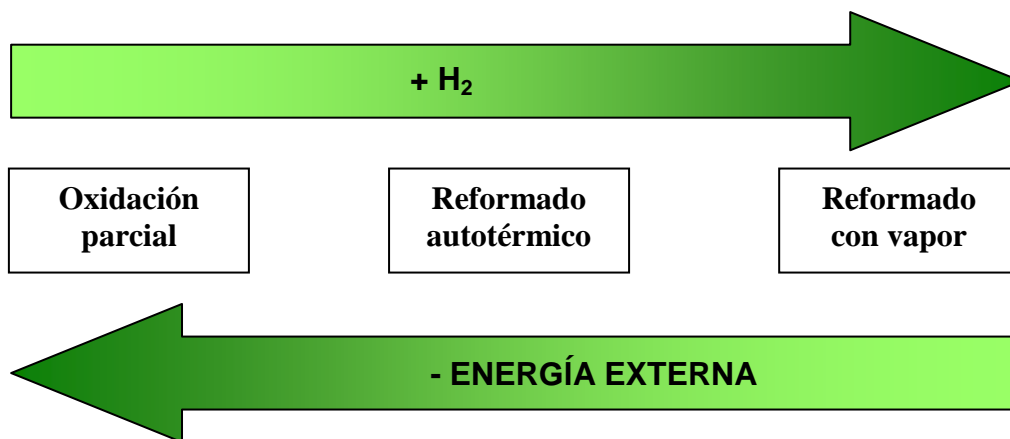


La síntesis directa de DME requiere un catalizador bifuncional, o bien, una mezcla física de dos catalizadores, ya que éste debe ser capaz de producir metanol a partir del gas de síntesis y seguidamente convertirlo en DME. El catalizador clásico para la síntesis de metanol es $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, el cual ha sido estudiado ampliamente [37-39]. El paso de formación de metanol

es el limitante según dicta el equilibrio químico pero cuando la deshidratación del metanol ocurre de forma simultánea, se pueden alcanzar conversiones mayores de gas de síntesis. Los catalizadores que son activos para la reacción de deshidratación del metanol son aquellos que poseen características ácidas, como por ejemplo, Al_2O_3 o zeolitas, entre otros [40-44].

1.3.2. Métodos de obtención de hidrógeno a partir de DME

Los principales métodos de obtención de hidrógeno a partir de DME son: la oxidación parcial (POX, *partial oxidation*), el reformado con vapor (SR, *steam reforming*) y el reformado autotérmico (ATR, *autothermal reforming*). La principal ventaja en la obtención de hidrógeno mediante oxidación parcial es que no es necesaria una fuente externa de energía, ya que es un proceso exotérmico. Sin embargo, es el proceso en el cual se produce menos cantidad de hidrógeno. Por el contrario, el reformado con vapor permite obtener el mayor rendimiento de hidrógeno a pesar de ser un proceso endotérmico (esquema 1.3).

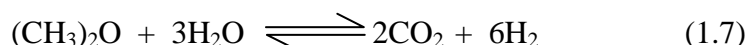
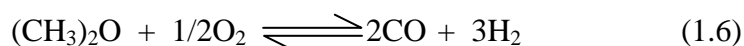
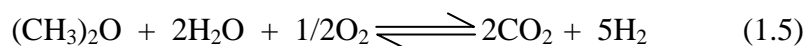


Esquema 1.3. Métodos de obtención de hidrógeno a partir de DME

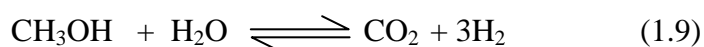
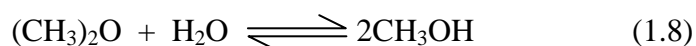
El reformado autotérmico, o también llamado reformado oxidativo con vapor de agua, es una forma alternativa de producir hidrógeno más eficiente desde el punto de vista de balance energético [45,46], aunque con un menor rendimiento a hidrógeno. En este proceso se combinan la reacción de oxidación parcial, la cual es exotérmica, y la reacción de reformado con vapor, la cual es endotérmica. La energía liberada por la reacción de oxidación parcial se aprovecha en el reformado con vapor, de manera que no sea necesario aplicar calor de una fuente externa para mantener la reacción.

La oxidación parcial de DME se ha estudiado principalmente con catalizadores de Ni y otros metales sobre Al_2O_3 [47-49]. Para el reformado autotérmico (ecuación 1.5) es necesario que el

catalizador sea activo tanto para la oxidación parcial (ecuación 1.6) como para la reacción de reformado (ecuación 1.7). En el proceso autotérmico se generan 5 moles de H₂ por cada mol de DME, casi la mitad de los cuales proviene del agua.



El reformado con vapor de DME es un proceso catalítico endotérmico que consta de dos etapas: la hidratación del DME para generar metanol (ecuación 1.8) y su posterior reformado para producir H₂ y CO₂ (ecuación 1.9) [50,51]. La reacción global (ecuación 1.7) muestra que por cada mol de DME se generan 6 moles de H₂, la mitad de los cuales proviene del agua. Esto supone que el hidrógeno representa el 75% de los productos obtenidos, si no se obtienen subproductos no deseados.



Para hidratar el DME y producir metanol es necesario un catalizador con características ácidas, mientras que para el reformado del metanol es necesario que el catalizador incluya cobre, zinc, paladio u otros metales nobles como fase activa. Por consiguiente, para el reformado con vapor del DME es necesario un catalizador bifuncional que contenga un soporte con características ácidas y alguno de los metales mencionados anteriormente como fase activa.

1.3.3. Reformado con vapor del DME: antecedentes bibliográficos

La bibliografía existente sobre la reacción de reformado con vapor del DME se puede dividir en dos grandes grupos: aquellos artículos que estudian diferentes catalizadores ácidos y su efecto en la reacción de hidrólisis de DME y en la reacción global de reformado y aquellos artículos que estudian el efecto de la variación en la composición de la fase activa.

El catalizador típico utilizado en la reacción de reformado de DME es el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃. Es bien conocido que este catalizador es activo para la reacción de reformado de

metanol y las características ácidas de la alúmina pueden hidrolizar el DME, por lo que es un buen candidato para la reacción de reformado de DME.

No son muchos los grupos de investigación que se dedican al estudio de la reacción de reformado de DME. El grupo de investigación japonés formado por Faungnawakij, Eguchi, Tanaka, Shimoda y colaboradores son de los que han estudiado más extensamente la reacción de reformado de DME, utilizando una espinela de cobre y hierro de fórmula CuFe_2O_4 como catalizador activo para la reacción de reformado de metanol y han investigado el efecto de diferentes catalizadores ácidos para la hidrólisis del DME, como por ejemplo, la utilización de las zeolitas H-mordenita, Y o ZSM-5, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 [52-60].

Asimismo, han estudiado las especies de Cu activas en la espinela, el efecto de tratamientos térmicos, diferentes temperaturas de calcinación y diferentes tratamientos de reducción en su actividad y durabilidad, su regeneración tras 1100 horas de funcionamiento, su comportamiento en el reformado oxidativo o autotérmico, el mecanismo de la reacción y la determinación del paso limitante y el efecto de otros metales como dopantes (Mn, Cr, Co, Al) [47,61-66].

Por otro lado, han estudiado la variación en la composición de la espinela de fórmula CuB_2O_4 (B = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, $\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}$) [67,68] y la adición de Ni a la espinela de cobre y hierro para mejorar su estabilidad ($\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) [69].

El resto de grupos de investigación que se dedican al reformado con vapor de DME han estudiado una gran variedad de soportes y fases activas diferentes, los cuales se resumen en la tabla 1.3. En los casos en los que no se indica catalizador de hidrólisis de DME es porque el catalizador de reformado de MeOH es bifuncional y también se utiliza para la hidrólisis de DME.

La mayoría de grupos de investigación han estudiado la reacción de reformado de DME empleando catalizadores en polvo en reactores de lecho fijo, en un rango de temperaturas de 473 a 823 K, una relación molar DME:H₂O estequiométrica o con exceso de agua y en prácticamente todos los casos la mezcla de reacción está diluida en nitrógeno. En algunos casos se ha estudiado el efecto de las diferentes composiciones en el comportamiento catalítico, estudios cinéticos, estudios de estabilidad o el efecto del método de preparación de los catalizadores en la reacción.

El grupo de investigación de Nilsson y colaboradores no ha estudiado la reacción de reformado con vapor de DME propiamente dicha, se han hecho estudios de la reacción de reformado autotérmico. Asimismo, es el único ejemplo de la bibliografía que usa catalizadores soportados en estructuras monolíticas para este tipo de reacción [48,85,86].

Primer autor	Catalizador hidrólisis DME	Catalizador reformado MeOH	Reacción	Refs.
Badmaev	WO _x /ZrO ₂	CuZnAl ₂ O _x CuO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	SR SR	[70] [71]
Feng	ZSM-5, γ-Al ₂ O ₃	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	SR	[72-74]
Fukunaga		Pt/Al ₂ O ₃ , Ru/Al ₂ O ₃	SR	[57]
Galvita	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ , γ-Al ₂ O ₃	Cu/SiO ₂	SR	[75]
Halasi		Rh/CeO ₂ , Rh/C	SR	[76]
Kamata	γ-Al ₂ O ₃	Cu-Zn/ZrO ₂	SR	[77]
Kawabata	ZSM-5	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	SR	[78]
Kudo	γ-Al ₂ O ₃	Cu/ZnO/C	SR	[79]
Laosiripojana	Ce-ZrO ₂	Ni/Al ₂ O ₃	SR	[80]
Mathew		Ga ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , Cu/Ga ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ + óxidos (TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , SiO ₂ , ZrO ₂ , Fe ₂ O ₃ , ZnO, CeO ₂ , La ₂ O ₃)	SR	[81-83]
Matsumoto	H-mordenita, SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ , WO ₃ /ZrO ₂	M/CeO ₂ (M=Cu, Ag, Ni, Co, Fe, Mn, Pd, Ru, Pt, Ir, Rh)	SR	[84]
Nilsson		Pd+ZnO/ZnAl ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃ , Pd/Al ₂ O ₃ , Pd/ZSM-5, Pd/hidrotalcita, Pd- Zn/Al ₂ O ₃ , Pd-Pt/Al ₂ O ₃ , Cu+M/Al ₂ O ₃ (M=Fe, Mn, Zr)	ATR	[48,85,86]
Nishiguchi	WO ₃ /ZrO ₂ , γ-Al ₂ O ₃ , ZSM-5, sílica alúmina, MoO ₃ /ZrO ₂ , SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ , ácido 12-tungstosfórico	CuO/CeO ₂	SR	[87]
Oka	WO ₃ -ZrO ₂	CuO/CeO ₂	SR	[88]
Park		Cu/Al ₂ O ₃ , Cu-Zn/Al ₂ O ₃	SR	[89-92]
Semelsberger		Cu-Zn + Y, ZSM-5, ZrO ₂ , SiO ₂ , γ- Al ₂ O ₃	SR	[93]
		CuZn/Al ₂ O ₃ + Y, ZSM-5	SR	[94]
		Estudio teórico (sin catalizador)	ATR	[95]
Solymsi		Mo ₂ C/C	SR	[96]
Takeishi		SiO ₂ , Cu/Al ₂ O ₃ , Cu/SiO ₂ , γ-Al ₂ O ₃ , Cu/ZrO ₂ , Cu-Zn/Al ₂ O ₃ , Cu-Pd/Al ₂ O ₃ , CuAu/Al ₂ O ₃ , Ru/Al ₂ O ₃ , Cu-Ru/Al ₂ O ₃ , Cu-Pt/Al ₂ O ₃ , Cu-Rh/Al ₂ O ₃	SR	[97]
Wang		Cu-Ni/Al ₂ O ₃	SR	[98]
Zhang		Pt/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃	POX, SR	[99]
		Pt/Al ₂ O ₃ + Ni-MgO	ATR	[100,101]
Zou		Ni/Al ₂ O ₃ (+ LiNO ₃ , NaNO ₃)	SR	[102]
		Pt/Al ₂ O ₃ , Ni /Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃ (+LiNO ₃ , NaNO ₃)	POX	[103]
Song		Estudio teórico (sin catalizador)	POX	[104]
Creaser		Pd-Zn/Al ₂ O ₃	ATR	[105]

Tabla 1.3. Recopilación de los catalizadores empleados en la reacción de reformado de DME

1.4. Las estructuras monolíticas en catálisis

Los monolitos son estructuras metálicas o cerámicas que consisten en bloques de canales con paredes catalíticas (figura 1.3). Pueden estar hechas de una gran variedad de materiales, como cordierita ($2\text{MgO}\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ (ambos comerciales) pero también de otros materiales como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o carbono. Las estructuras monolíticas se caracterizan por el tamaño y la geometría de los canales, el área frontal abierta (OFA) y la densidad de celdas, normalmente medida en celdas por pulgada cuadrada (cpsi) o celdas por centímetro cuadrado.

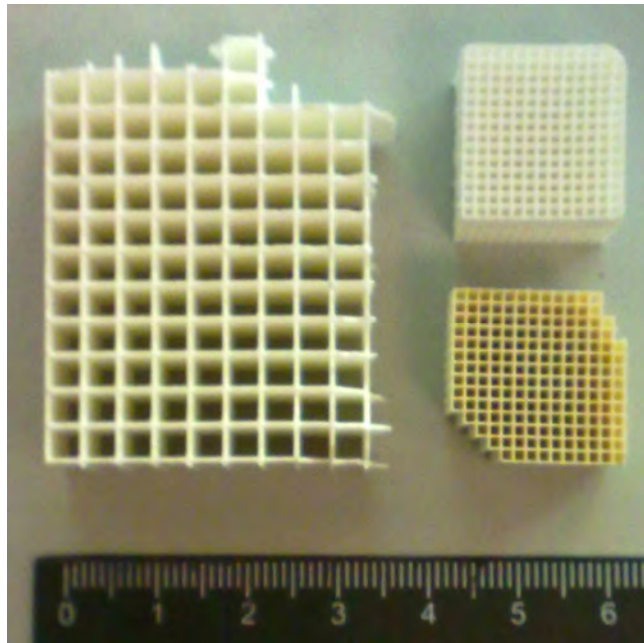


Figura 1.3. Estructuras monolíticas con diferentes densidades de celda

Desde su introducción a mediados de los años 70, los catalizadores monolíticos han adquirido gran relevancia sobretodo en aplicaciones medioambientales [106,107]. Hasta el momento la mayor aplicación de las estructuras monolíticas es en los catalizadores presentes en los tubos de escape de los vehículos con motor de combustión, los cuales oxidan el CO y los hidrocarburos sin quemar que se producen en el motor en CO_2 , H_2O y reducen los óxidos de nitrógeno NO_x a N_2 , gases mucho menos perjudiciales para el medio ambiente gracias a la presencia de partículas de paladio, rodio y platino. También se utilizan para la reducción de gases en plantas incineradoras, eliminación de hollín o en la destrucción de ozono en aviones.

Comparando las estructuras monolíticas con otras estructuras usadas en catálisis como espumas, *pellets* o catalizadores en polvo presentan muchas ventajas desde el punto de vista operacional. En la tabla 1.4 se muestra una comparativa de las características de reactores que

emplean las estructuras monolíticas, reactores que emplean catalizadores en suspensión (*slurry reactors*) y reactores de lecho fijo (*fixed bed reactors*).

	Reactor monolítico	Reactor cat. en suspensión	Reactor lecho fijo
Eficiencia del catalizador	Alta (capa activa fina)	Alta (pequeñas partículas)	Baja (grandes partículas para minimizar caídas de presión)
Seguridad	Alta	Media (fácil refrigeración pero difícil de separar del líquido)	Baja (difícil refrigeración y el lecho puede retener líquido)
Separación del catalizador	Fácil	Costosa (filtrado necesario)	Fácil
Preparación	Media	Fácil	Fácil
Carga del catalizador	Media	Media-fácil	Difícil
Reemplazo del catalizador	Difícil (paro del sistema necesario)	Fácil (reemplazable durante operación)	Difícil (paro del sistema necesario)
Experiencia	Fase gas (limitado en líquido o multifase)	Extensa	Extensa

Tabla 1.4. Comparación de las características de las estructuras monolíticas con los catalizadores en suspensión y los catalizadores para reactores de lecho fijo

Tal y como se muestra en la tabla, las estructuras monolíticas ofrecen ventajas en términos de alta eficiencia (ya que se requiere menos cantidad de catalizador), ofrecen mayor seguridad y son más fáciles de separar del medio de reacción. Asimismo ofrecen una gran resistencia mecánica (lo cual es muy útil para aplicaciones industriales), una gran superficie geométrica, el flujo de gases circula de forma uniforme por los canales, tienen un coeficiente de expansión térmica bajo, es más difícil la aparición de puntos calientes (*hot spots*), reducen las limitaciones causadas por la transferencia de masa y son sistemas compactos que permiten el uso de velocidades espaciales elevadas sin peligro de obstrucción (caídas de presión) [107].

Para la utilización de los monolitos cerámicos en catálisis es necesario recubrirlos con los componentes activos para la reacción en estudio, esto es, recubrirlos con un soporte y los metales que actuarán de fase activa. Normalmente se recubren en una primera etapa con un soporte, el cual suele ser un óxido inorgánico, que cumple la función de aumentar el área superficial para mejorar la dispersión de la fase activa [107].

El recubrimiento de la estructura monolítica con el soporte suele llevarse a cabo con la inmersión de la estructura en una solución que contiene los precursores que darán lugar al soporte. Este procedimiento recibe el nombre de *washcoating* si en lugar de una solución se utiliza una suspensión del precursor del soporte y a la que normalmente se le añade un aglomerante para facilitar la adherencia [108-112]. El monolito se sumerge durante un corto periodo de tiempo y se elimina el líquido sobrante.

A continuación, el monolito se seca en posición horizontal bajo rotación axial para asegurar que el recubrimiento tiene lugar en todas las paredes del monolito de forma homogénea y por último, la capa de soporte se fija a la estructura cerámica del monolito mediante un proceso de calcinación. Normalmente la adición del soporte supone un incremento de entre el 5-10% en peso, pero si no se alcanza el aumento de peso deseado es necesario repetir el procedimiento hasta conseguir la cantidad de soporte deseada.

La incorporación de la fase activa puede realizarse mediante deposición por impregnación [113,114], deposición por intercambio iónico [115,116] o deposición por precipitación [117,118], entre otros métodos. La deposición por impregnación es el método más simple y consiste en colocar el monolito recubierto de soporte en una disolución de mínimo volumen con los precursores de la fase activa, de forma que la solución ascienda por el monolito por capilaridad. Es importante que inmediatamente se realice la etapa de secado bajo rotación axial para evitar una mala distribución de la fase activa a lo largo de los canales del monolito.

En la deposición de la fase activa por intercambio iónico el soporte se introduce en una solución que contiene sales de los metales en complejos cargados eléctricamente. Estos complejos pueden adsorberse o reaccionar con grupos de la superficie del soporte. A diferencia del procedimiento anterior, la circulación del líquido a través del monolito no da lugar a distribuciones no homogéneas de la fase activa.

La principal ventaja de la deposición de la fase activa por precipitación consiste en que una vez la sal del metal insoluble interacciona con el soporte, éste queda inmóvil durante el proceso de secado y por lo tanto, hay menos riesgo de tener distribuciones no homogéneas. La mejor manera de llevar a cabo este procedimiento es utilizando componentes que permitan tener la sal del metal soluble y el agente precipitante presentes en el líquido desde el comienzo del proceso de deposición y al variar alguna condición como la temperatura o el pH de forma progresiva y lenta, tenga lugar la precipitación de la fase activa de forma homogénea.

Es importante destacar que para escoger entre uno u otro procedimiento no es necesaria únicamente una buena distribución del catalizador a lo largo de los canales del monolito sino que también es necesario que el monolito recubierto presente una gran resistencia mecánica para evitar que la capa de recubrimiento se pierda fácilmente durante el proceso en el que se aplique.

1.5. Objetivos

Los objetivos planteados para esta Tesis Doctoral son los siguientes:

- Diseñar y preparar catalizadores monolíticos cerámicos recubiertos con óxidos inorgánicos con características ácidas como soporte y diversos metales y mezclas de los mismos como fase activa.
- Caracterizar los catalizadores preparados mediante diversas técnicas típicas del estado sólido como: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Estudiar también las características ácidas de los diferentes soportes mediante desorción térmica programada de amoníaco, así como estudiar las propiedades mecánicas de los monolitos para su aplicación industrial.
- Diseñar, montar y poner a punto un sistema de reacción acoplado a un sistema de análisis mediante cromatografía de gases para la evaluación del comportamiento de los catalizadores monolíticos en la reacción de reformado con vapor de dimetil éter en condiciones diluidas, así como estudiar su estabilidad y el efecto de la variación del tiempo de contacto con aquellos catalizadores que hayan mostrado un mejor comportamiento catalítico.
- Evaluar el comportamiento catalítico de aquellos catalizadores monolíticos que, por su comportamiento catalítico y su estabilidad en condiciones diluidas, sean buenos candidatos para el ensayo de la reacción en condiciones cercanas a las reales en la industria o para la utilización en dispositivos móviles.
- Estudiar el mecanismo por el que tiene lugar la reacción de reformado con vapor del dimetil éter mediante espectroscopia IR y XPS in-situ, así como identificar los intermedios que se forman en el proceso y relacionarlos con el comportamiento catalítico.

2. Preparación y caracterización de los catalizadores

Tal y como se ha explicado en el capítulo anterior, existe una gran variedad de métodos para incorporar las partículas de catalizador en los canales de la estructura cerámica. Este capítulo está destinado a describir el procedimiento que se ha utilizado para la incorporación de los catalizadores en los monolitos, así como los precursores utilizados.

Se incluye además la caracterización antes de los estudios en reacción de los catalizadores monolíticos preparados con tal de conocer algunas de sus propiedades que nos pueden dar pistas sobre su comportamiento catalítico.

Dado que las técnicas para caracterizar las estructuras monolíticas son bastante limitadas, se han preparado también catalizadores en polvo homólogos, cuyo procedimiento también se incluye en este capítulo.

2.1. Preparación de los catalizadores monolíticos

Dados los diferentes tipos de soportes y de metales activos que están descritos en la bibliografía para el reformado de DME con vapor de agua, se han seleccionado un total de 8 soportes diferentes que poseen características ácidas para que tenga lugar la hidratación del DME para formar MeOH (primera etapa del proceso). Los soportes que se han seleccionado son: CeO_2 , ZrO_2 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, MnO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , WO_3 y $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$.

En esta Tesis Doctoral se han utilizado estructuras monolíticas de cordierita ($2\text{MgO}\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) de forma cilíndrica con 400 celdas por pulgada cuadrada y un tamaño de 2 centímetros de diámetro y 2 centímetros de largo. El procedimiento para recubrir los canales de los monolitos con los diferentes soportes, excepto la alúmina, consiste en la preparación de una solución acuosa con los precursores de cada soporte en la que se sumergen los monolitos, llenando sus canales. Posteriormente se secan en la estufa a 353 K durante dos horas bajo rotación axial (figura 2.1) y finalmente se calcinan a la temperatura adecuada mediante una rampa de 10 K/min para formar los óxidos inorgánicos que harán el papel de soporte.

En el caso de la alúmina, el método a seguir es el de *washcoating*. La suspensión está formada por bohemita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$), urea y ácido nítrico en proporción 2:1:5 en peso respectivamente. Posteriormente se secan en la estufa a 353 K durante dos horas bajo rotación axial y se calcinan en aire.

En la tabla 2.1 se resume los precursores utilizados para cada soporte así como las características de calcinación para formar los óxidos inorgánicos.

Soporte	Precursor (marca, referencia)	Características calcinación
CeO_2	$\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 228931)	773 K, 2 horas
ZrO_2	$\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 96609)	773 K, 2 horas
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	773 K, 2 horas
MnO_2	$\text{Mn(NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 1.05940.0500)	673 K, 2 horas
SnO_2	$\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën, 14550)	823 K, 2 horas
Al_2O_3	$\gamma\text{-AlO(OH)}$ (Sasol, 538120)	723 K, 4 horas
WO_3	WCl_6 (Aldrich, 241911)	1023 K, 3 horas
$\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$	WCl_6 , $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1023 K, 3 horas

Tabla 2.1. Precursores y características de la calcinación utilizados para recubrir los monolitos con los soportes

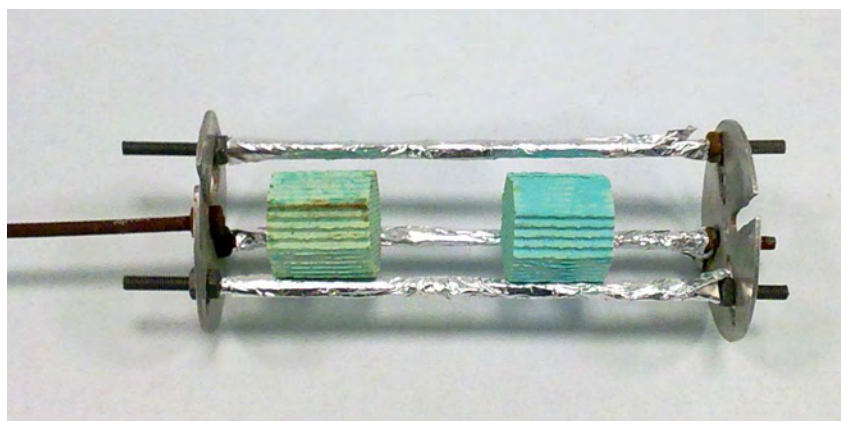


Figura 2.1. Estructura utilizada para secar los monolitos bajo rotación axial

El procedimiento de inmersión en la solución acuosa, secado y calcinación se repite varias veces hasta que el monolito adquiera un incremento de peso de entre el 10 y el 12%. Como cada monolito pesa aproximadamente 2 gramos, la cantidad de soporte añadida será de unos 200 mg.

El siguiente paso en la preparación de los catalizadores monolíticos es la incorporación de la fase activa. Los metales que se han escogido para que el MeOH formado en la primera etapa se convierta preferentemente en H_2 y CO_2 son: cobre, zinc y paladio. Tal y como se ha explicado anteriormente, cobre y zinc son los metales más habituales para el reformado con vapor del dimetil éter, pero también existen trabajos donde se emplean metales nobles como paladio, platino o rodio.

La incorporación de la fase activa a la estructura cerámica recubierta con el soporte se realiza mediante el método de la impregnación con el mínimo volumen (*incipient wetness impregnation*). Este método consiste en disolver la cantidad necesaria de los precursores nitrato de cobre (Panreac, 141267.1210), nitrato de zinc (Scharlau, CI0185) o nitrato de paladio (Alfa Aesar, 011035) en 1 mL de etanol absoluto para obtener un 45% en peso de cobre y/o zinc o un 1% de paladio respecto al peso del recubrimiento catalítico final. A continuación se coloca el monolito en la solución, permitiendo que ascienda el líquido a través de los canales por capilaridad. Se extrae el líquido sobrante y se repite la operación varias veces para intentar que la fase activa quede repartida de forma homogénea. Los monolitos se secan en la estufa a 353 K durante dos horas bajo rotación axial y se calcinan a 773 K durante 5 horas para formar CuO o ZnO o durante 3 horas para formar PdO.

En la figura 2.2 se muestra el aspecto de algunos de los monolitos después de recubrirlos con soporte y con cobre, zinc o paladio así como el aspecto del monolito de cordierita sin recubrir.

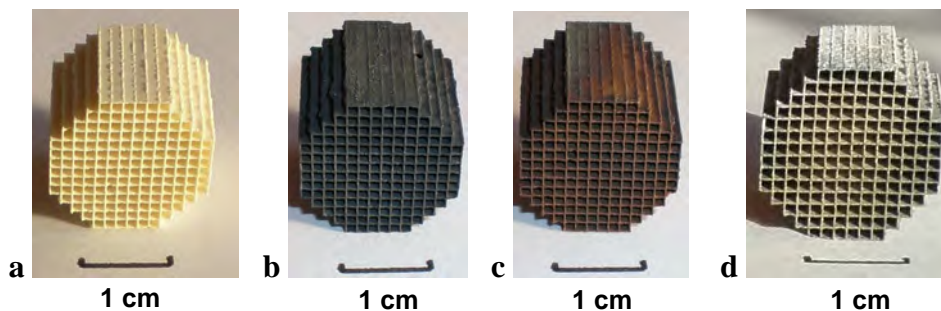


Figura 2.2. Aspecto de los monolitos inicial (a), recubierto con CeO_2 y Cu (b), Pd (c) y Zn (d)

Con cada soporte diferente se han preparado monolitos que contienen: cobre, zinc, paladio, cobre + zinc, cobre + paladio, zinc + paladio y cobre + zinc + paladio (figura 2.3). Asimismo, también se han caracterizado (ver sección 2.3) y probado en la reacción de reformado con vapor del dimetil éter monolitos que únicamente contienen soporte para comprobar su efecto en la reacción.

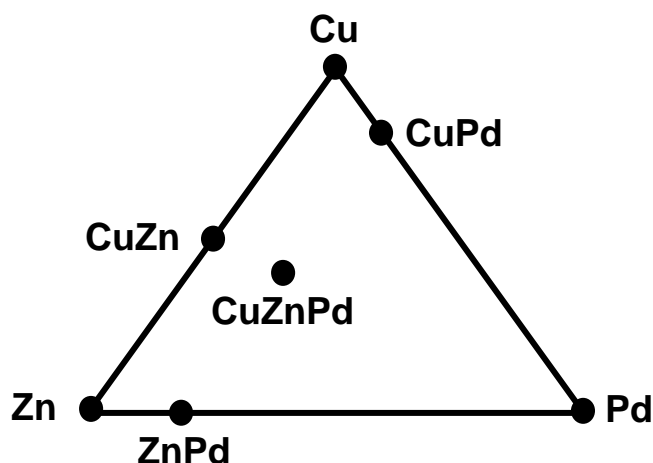


Figura 2.3. Diagrama ternario de las fases activas y sus mezclas que se han utilizado en la preparación de los catalizadores monolíticos

En la tabla 2.2 se especifican todos los catalizadores monolíticos preparados inicialmente así como los porcentajes en peso del soporte y de los metales que contienen con respecto al peso inicial del monolito.

Catalizador	% Soporte	% Cu	% Zn	% Pd
Cu/CeO ₂	13,2	4,5		
Zn/CeO ₂	11,3		4,6	
Pd/CeO ₂	11,2			0,2
CuZn/CeO ₂	13,6	5,4	6,5	
CuPd/CeO ₂	11,4	5,1		0,4
ZnPd/CeO ₂	12,5		5,7	0,6
CuZnPd/CeO ₂	11,2	5,1	5,2	0,4
CeO ₂	11,3			
Cu/ZrO ₂	12,0	4,7		
Zn/ZrO ₂	10,3		5,4	
Pd/ZrO ₂	10,6			0,9
CuZn/ZrO ₂	10,6	4,0	5,2	
CuPd/ZrO ₂	10,5	4,7		0,4
ZnPd/ZrO ₂	11,2		5,0	0,6
CuZnPd/ZrO ₂	11,0	5,0	5,1	0,7
ZrO ₂	10,2			
Cu/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	12,8	5,3		
Zn/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	12,5		4,8	
Pd/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	11,3			0,3
CuZn/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	11,8	4,0	4,9	
CuPd/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	10,8	4,9		0,4
ZnPd/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	11,0		5,0	0,5
CuZnPd/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	10,0	4,6	5,2	0,4
Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	10,5			
Cu/MnO ₂	11,5	3,6		
Zn/MnO ₂	11,2		4,0	
Pd/MnO ₂	11,1			0,1
CuZn/MnO ₂	11,2	4,5	4,5	
CuPd/MnO ₂	13,1	5,3		0,5
ZnPd/MnO ₂	12,6		5,0	0,5
CuZnPd/MnO ₂	11,6	4,7	5,4	0,7
MnO ₂	12,1			
Cu/SnO ₂	12,0	9,1		
Zn/SnO ₂	12,5		3,5	
Pd/SnO ₂	11,0			0,2
CuZn/SnO ₂	10,6	4,4	4,9	
CuPd/SnO ₂	10,6	4,3		0,4
ZnPd/SnO ₂	11,5		4,7	0,4
CuZnPd/SnO ₂	11,4	4,6	4,9	0,4
SnO ₂	10,9			
Cu/Al ₂ O ₃	14,7	5,8		
Zn/Al ₂ O ₃	12,7		4,3	
Pd/Al ₂ O ₃	12,7			0,6
CuZn/Al ₂ O ₃	12,3	4,9	5,1	
CuPd/Al ₂ O ₃	11,3	4,6		0,4
ZnPd/Al ₂ O ₃	10,8		4,3	0,5
CuZnPd/Al ₂ O ₃	12,0	4,8	5,4	0,4
Al ₂ O ₃	12,7			
Cu/WO ₃	10,4	4,0		
Zn/WO ₃	11,0		4,2	
Pd/WO ₃	10,8			0,3
CuZn/WO ₃	10,0	4,1	5,0	
CuPd/WO ₃	10,3	4,2		0,4
ZnPd/WO ₃	10,8		4,4	0,4
CuZnPd/WO ₃	10,3	4,3	4,3	0,4
WO ₃	10,1			

Catalizador	% Soporte	% Cu	% Zn	% Pd
Cu/WO ₃ -ZrO ₂	11,3	3,7		
Zn/WO ₃ -ZrO ₂	11,4		4,1	
Pd/WO ₃ -ZrO ₂	11,4			0,4
CuZn/WO ₃ -ZrO ₂	11,3	4,7	4,8	
CuPd/WO ₃ -ZrO ₂	11,0	4,5		0,4
ZnPd/WO ₃ -ZrO ₂	12,2		4,9	0,6
CuZnPd/WO ₃ -ZrO ₂	11,4	4,7	4,6	0,5
WO ₃ -ZrO ₂	11,0			

Tabla 2.2. Listado de los catalizadores monolíticos preparados

2.2. Preparación de los catalizadores en polvo

Un inconveniente de la utilización de estructuras monolíticas cerámicas es la limitación existente en las técnicas para su caracterización. Por ese motivo se han preparado catalizadores en polvo homólogos a los catalizadores monolíticos explicados en el apartado anterior.

Su preparación, exactamente igual a los monolitos, también consta de dos etapas: primeramente se disuelve el precursor del soporte en agua y se seca en la estufa. Por último se calcina a la temperatura correspondiente (tabla 2.1). En el caso de la alúmina, tras unos minutos en la estufa, la suspensión se deposita en el fondo permitiendo que se pueda decantar el líquido sobrante. El sólido se seca en la estufa durante 2 horas.

Para la adición de la fase activa se disuelven los precursores de los metales en el mínimo volumen de etanol absoluto y se añade la solución al soporte preparado anteriormente, de forma que todo el sólido quede impregnado con la solución etanólica de los metales. A continuación se seca en la estufa y se calcinan a las mismas temperaturas que las utilizadas para preparar los catalizadores monolíticos (tabla 2.1).

2.3. Caracterización de los soportes

En el anexo C se describen las técnicas de caracterización empleadas a lo largo de la Tesis Doctoral, así como el procedimiento realizado para llevar a cabo los análisis.

En primer lugar se ha estudiado el recubrimiento de los canales de los monolitos con el soporte, su homogeneidad y grosor mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Posteriormente se ha estudiado la adherencia del catalizador a la estructura cerámica mediante pruebas de resistencia a las vibraciones de ultrasonidos.

Por otro lado, se han utilizado los catalizadores en polvo para dilucidar qué estructuras cristalinas y qué tamaños tienen las partículas que forman los soportes. Para ello se ha hecho uso de las técnicas de difracción de rayos X y de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Por último, se han utilizado los monolitos que únicamente contienen soporte para comprobar sus características ácidas, ya que éstas son necesarias para hidratar el DME y convertirlo en metanol (primer paso para el reformado del DME). Estas características pueden analizarse mediante desorción térmica programada de amoníaco [53,68,78,81].

2.3.1. Recubrimiento de los canales de los monolitos

El recubrimiento de los canales de los monolitos se ha estudiado tanto longitudinalmente como en sentido perpendicular a los canales. Para poder observar la distribución y homogeneidad del recubrimiento de los canales de los monolitos en sentido perpendicular es necesario embutirlos en una resina especial y posteriormente pulir su superficie para que sea visible mediante el microscopio SEM. En el anexo C.2 se presenta un breve resumen del procedimiento empleado y las características de la instrumentación utilizada.

Como ejemplo, en la figura 2.4 se puede observar imágenes SEM de los canales del monolito antes de recubrir con soporte (a) y después de incorporar el catalizador Pd/ZrO₂ (b).

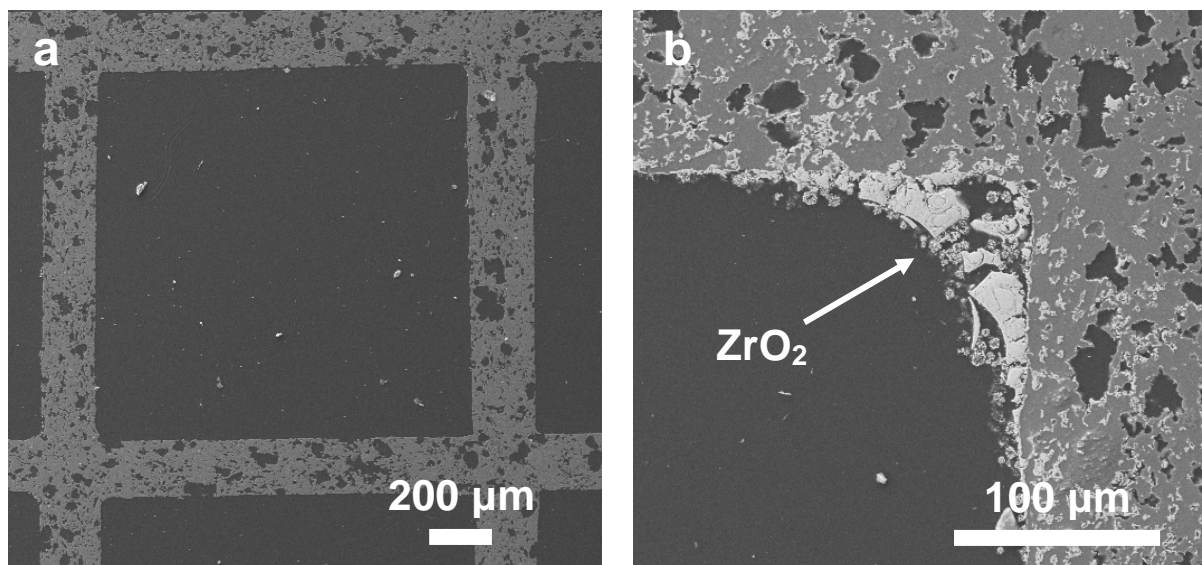


Figura 2.4. Imágenes SEM de los canales de un monolito sin catalizador (a) y con Pd/ZrO₂

En las imágenes se puede apreciar cómo el soporte se acumula en mayor cantidad en las esquinas de los canales, pero se distribuye uniformemente a lo largo de las paredes del monolito. Esta distribución es la esperable por el método de preparación utilizado y coincide plenamente con la descrita en la bibliografía. El grosor de la capa de catalizador en los laterales de los canales es de unos 5 μm y en las esquinas alrededor de 50 μm .

La figura 2.5 muestra imágenes de cortes longitudinales (a lo largo de los canales) de varios monolitos preparados.

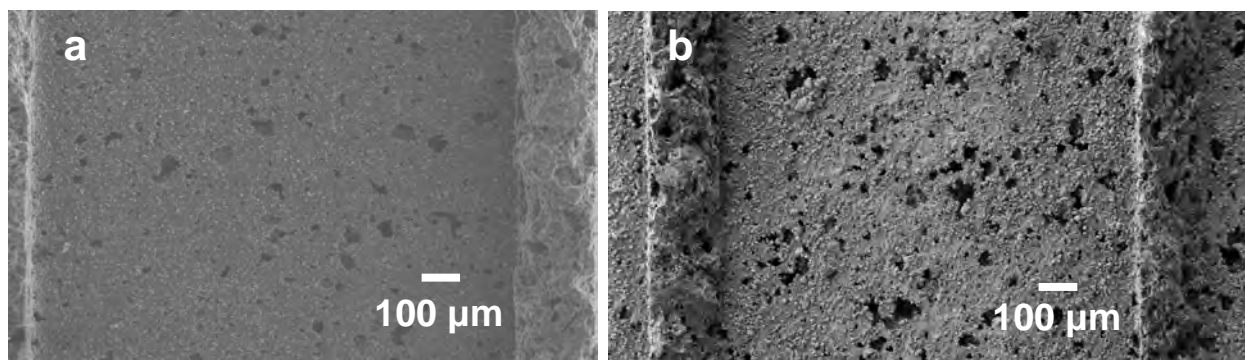


Figura 2.5. Imágenes SEM del interior del canal de un monolito recubierto con ZrO_2 (a) y CuZn/ZrO_2

Las imágenes muestran que en ambos casos existe una buena distribución y homogeneidad de los catalizadores a lo largo de los canales del monolito. Cabe destacar además, que se mantiene la porosidad que ofrece la estructura de cordierita. En el caso del catalizador CuZn/ZrO_2 (figura 2.5b) se pueden apreciar algunas zonas de partículas agregadas que se corresponden con partículas de Zn que contienen Cu, tal y como muestra el análisis EDX.

2.3.2. Pruebas de adherencia

La resistencia a las vibraciones es una medida para saber si el catalizador será aplicable o no a la industria, sobretodo si está destinado a trabajar en un sistema móvil, donde es imprescindible que el catalizador esté suficientemente adherido a la cerámica.

En esta prueba se sumergen los monolitos recubiertos en acetona y se colocan en un baño de ultrasonidos, se aplica una frecuencia de 40 kHz durante diferentes intervalos de tiempo y después de secarlos en la estufa se comprueba si ha habido pérdida de peso. Para ello se han utilizado algunos de los catalizadores monolíticos preparados, en concreto los que están soportados sobre CeO_2 , $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ y ZrO_2 .

En la figura 2.6 se observa la evolución de la pérdida de peso en función del tiempo de exposición a ultrasonidos. En todos los casos la pérdida de peso es inferior al 1% tras 30 minutos de exposición, por lo que la adherencia del catalizador a la estructura cerámica es muy buena. Tal y como se aprecia en los gráficos, los catalizadores que contienen CeO_2 como soporte y Cu y Zn como fase activa tienen una mayor pérdida de peso. Cabe destacar además, que los catalizadores cuyo soporte es ZrO_2 son los que han experimentado menor pérdida de peso, comparándolos con el resto de soportes estudiados.

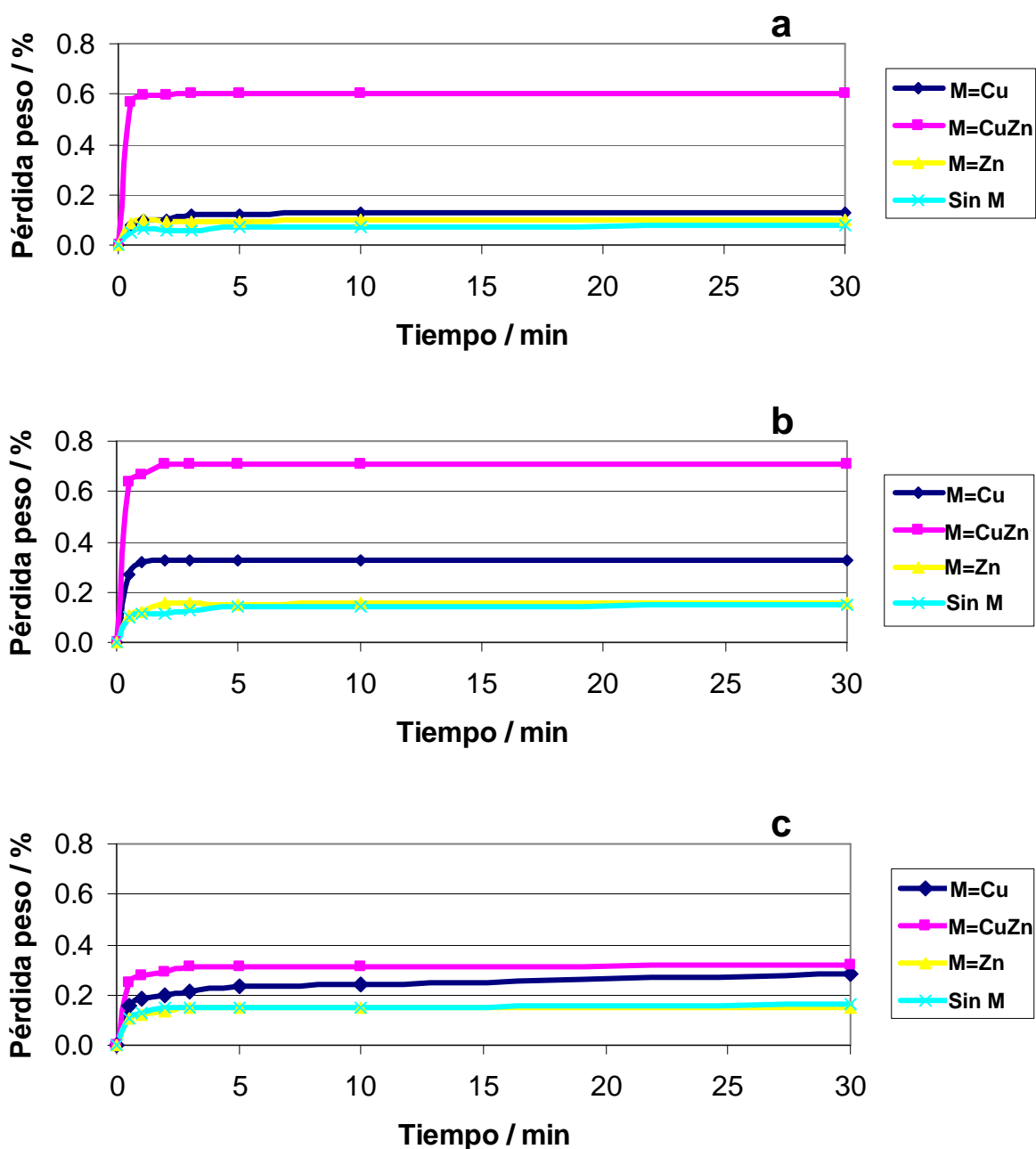


Figura 2.6. Pérdida de peso en función del tiempo de exposición a ultrasonidos para los catalizadores soportados sobre CeO_2 (a), $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (b) y ZrO_2 (c)

2.3.3. Estructura cristalina y tamaños de partícula

Uno de los factores que podría ser determinante para el comportamiento catalítico es la morfología de las partículas del catalizador. Por lo tanto resulta interesante y necesario conocer la estructura cristalina y el tamaño de las partículas que forman parte de los catalizadores.

Para ello se pueden utilizar diferentes técnicas, como por ejemplo la difracción de rayos X o la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. En la figura 2.7 se pueden observar los difractogramas de los ocho diferentes soportes preparados.

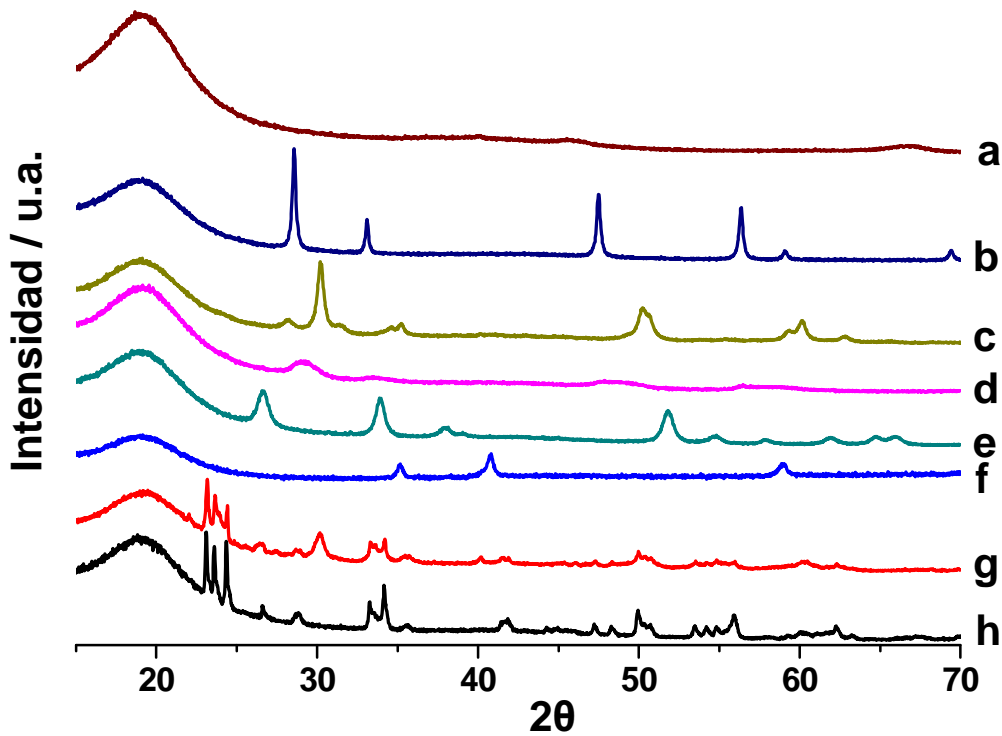


Figura 2.7. Difractogramas de rayos X de los soportes: Al_2O_3 (a), CeO_2 (b), ZrO_2 (c), $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (d), SnO_2 (e), MnO_2 (f), $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ (g), WO_3 (h)

A partir de éstos es posible obtener una estimación del tamaño de partícula a partir de la ecuación de Scherrer [119,120]:

$$t = \frac{k}{B \cos \theta} \quad (2.1)$$

Donde t es la medida del cristal en \AA , k es un parámetro dependiente de la morfología (se ha utilizado un valor de $k=1$), λ es la longitud de onda de la radiación de los rayos X empleada ($0,154 \text{ \AA}$), B es un parámetro que incluye la anchura de pico a la mitad de su altura en radianes y un parámetro que depende del instrumento, θ el ángulo donde la intensidad del pico es máxima.

Para que el error en la estimación sea el menor posible, es conveniente escoger el pico con mayor intensidad. En la tabla 2.3 se compilan las estructuras cristalinas encontradas para cada soporte, así como el tamaño de las partículas calculado mediante la ecuación de Scherrer.

La microscopía electrónica de transmisión permite calcular los tamaños de las partículas a partir de las imágenes obtenidas. Este método es más fiable ya que se observan las partículas a tamaño real y contabilizando suficientes, se puede elaborar un análisis estadístico para determinar el tamaño medio de las partículas observadas. En alta resolución, la microscopía electrónica de transmisión proporciona imágenes en las que es posible medir los espacios interatómicos y por lo tanto, es una herramienta útil para determinar también las estructuras cristalinas de las partículas. La tabla 2.3 muestra los tamaños de partícula y las estructuras cristalinas obtenidas a partir de las imágenes de HRTEM, así como las fichas PCPDF utilizadas en cada soporte.

Soporte	PCPDF	Rayos X		HRTEM	
		Estructura cristalina	Tamaño partícula / nm	Estructura cristalina	Tamaño partícula / nm
CeO ₂	65-2975	cúbica	29	cúbica	11
ZrO ₂	50-1089 (T)	85% tetragonal	22 (T)	tetragonal	13
	65-1022 (M)	15% monoclinica	14 (M)	monoclinica	
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	38-1436	tetragonal	5	tetragonal	8
MnO ₂	65-0641	cúbica	23	cúbica	18
SnO ₂	72-1147	tetragonal	12	tetragonal	12
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	6
WO ₃	72-1465	monoclinica	82	monoclinica	-
WO ₃ -ZrO ₂	72-1465 (W)	WO ₃ monoclinica	60 (WO ₃)	WO ₃ monoclinica	- (WO ₃)
	50-1089 (Zr)	ZrO ₂ tetragonal	15 (ZrO ₂)	ZrO ₂ tetragonal	14 (ZrO ₂)

Tabla 2.3. Comparación de las estructuras cristalinas y tamaños de partícula de los soportes por XRD y HRTEM

Ambas técnicas son coherentes en cuanto a lo que estructuras cristalinas se refiere, las cuales son las esperadas según la bibliografía. Para el caso de la alúmina, debido a su estructura amorfa y al tamaño de partícula tan pequeño, no ha sido posible discernir cuál es su estructura cristalina mediante rayos X. En cambio, en los catalizadores que contienen WO₃ no ha sido posible discernir su estructura cristalina mediante HRTEM, ya que el tamaño de las partículas era muy grande y no se han localizado suficientes para elaborar una estadística.

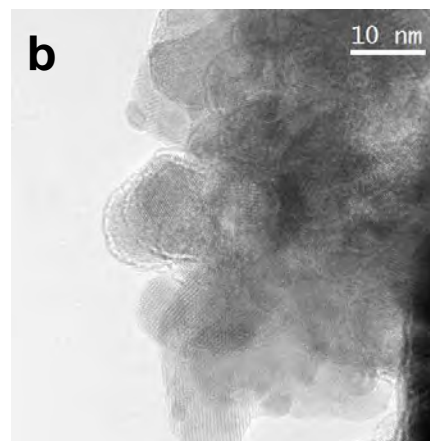
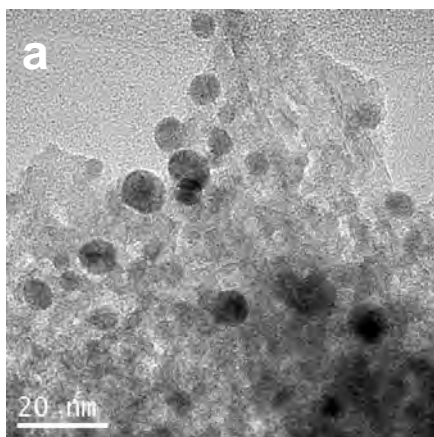
Resulta interesante fijarse en las estructuras cristalinas del ZrO₂. Con el procedimiento de preparación utilizado se obtiene una mezcla de dos estructuras cristalinas, predominando la estructura de tipo tetragonal. El hecho de tener una u otra estructura cristalina puede afectar significativamente a la acidez y al comportamiento catalítico [121-124]. En el caso que se

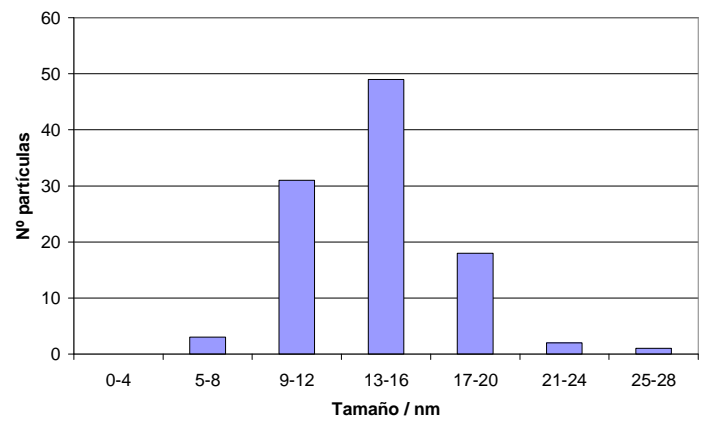
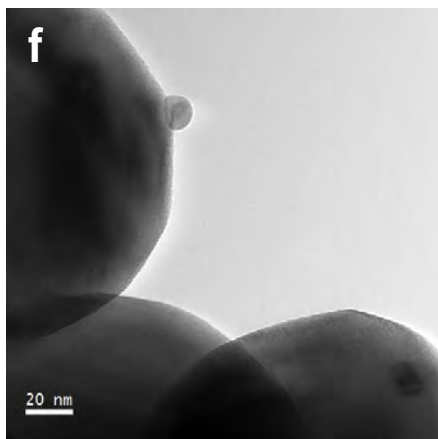
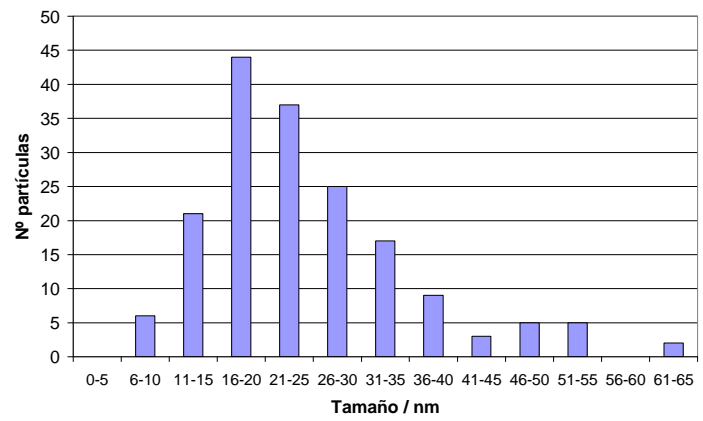
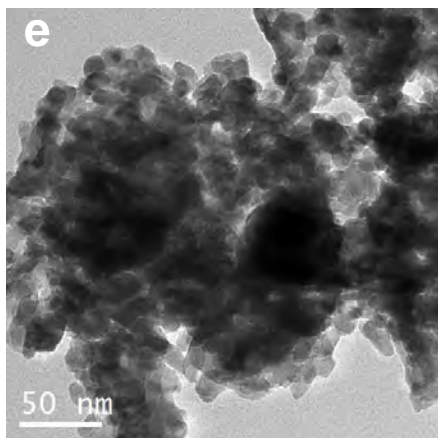
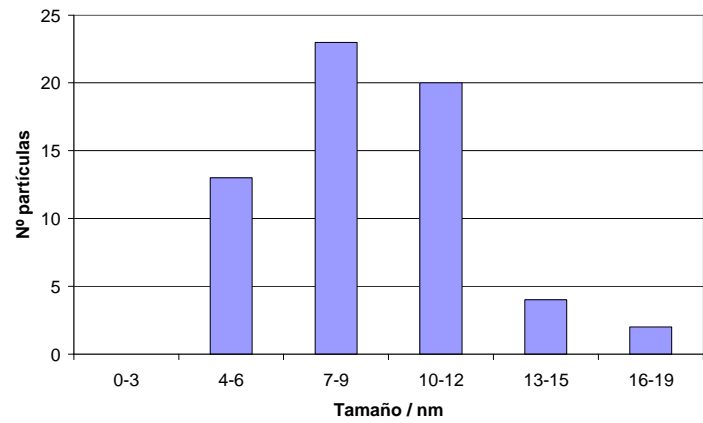
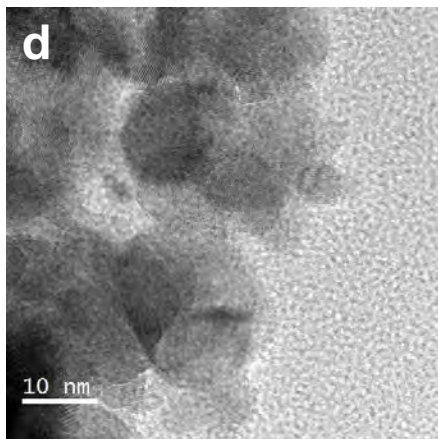
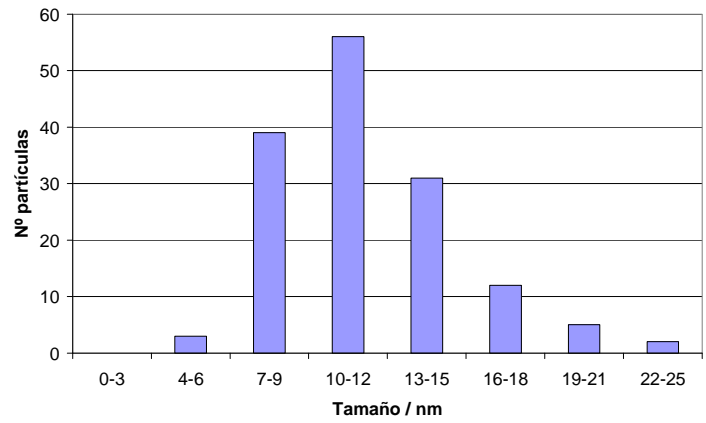
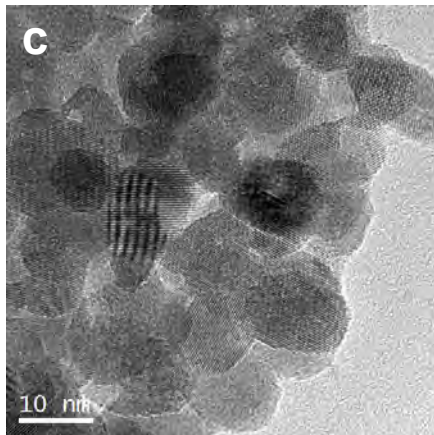
quisiera cambiar la proporción de estructuras cristalinas o hacer solamente exista una de ellas, se habrán de cambiar las condiciones de síntesis.

La incorporación de ZrO_2 a la estructura de CeO_2 forma una solución sólida, ya que no se observan partículas independientes de CeO_2 y ZrO_2 [125,126]. Es interesante observar que ha habido un cambio en la estructura cristalina al incorporar el ZrO_2 al CeO_2 , pasando de cúbica a tetragonal.

Cabe destacar también, que la adición de ZrO_2 al WO_3 no afecta a su estructura cristalina, pero se estabiliza la fase tetragonal del ZrO_2 , no observándose estructura de tipo monoclinico [127,128]. En este caso no se ha formado solución sólida, ya que se identifican partículas independientes.

Todos los tamaños de partícula coinciden aproximadamente por XRD y HRTEM, excepto en el caso del CeO_2 . Para el resto, los tamaños de partícula oscilan alrededor de los 10-20 nm, siendo en la gran mayoría un poco mayores cuando se determinan por rayos X. En la figura 2.8 se muestran imágenes representativas de los diferentes soportes visualizados mediante TEM y los histogramas de la distribución de los tamaños de las partículas en los casos que ha sido posible contabilizarlas.





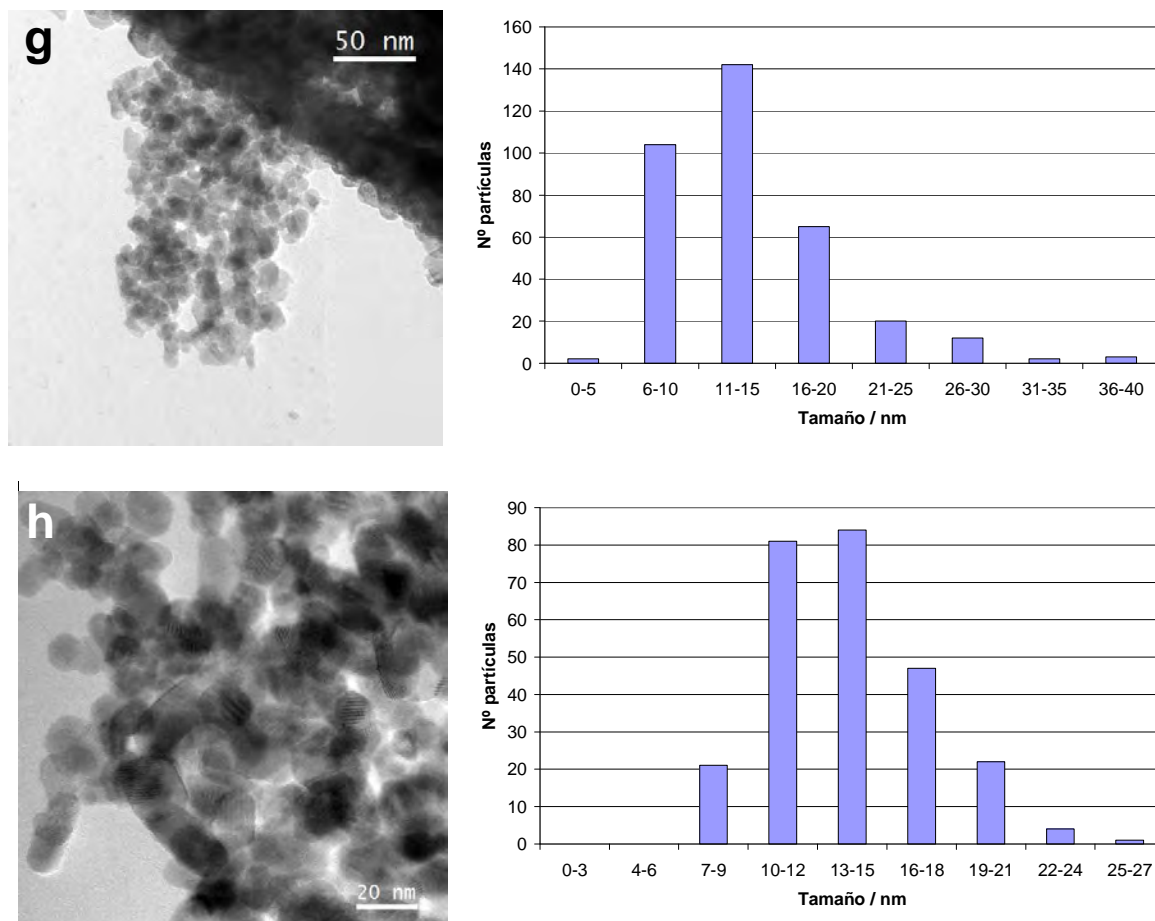


Figura 2.8. Imágenes TEM representativas de los soportes e histogramas: Al_2O_3 (a), WO_3 (b), CeO_2 (c), $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (d), MnO_2 (e), $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ (f), ZrO_2 (g), SnO_2 (h)

2.3.4. Desorción térmica programada de amoníaco (TPD- NH_3)

La figura 2.9 muestra los perfiles TPD- NH_3 de todos los catalizadores monolíticos estudiados. En todos los casos se han observado dos picos diferentes, por lo que existen dos centros ácidos diferentes. La diferencia de acidez de los centros activos es indicativa de una diferente fuerza de adsorción de las moléculas de NH_3 con la superficie.

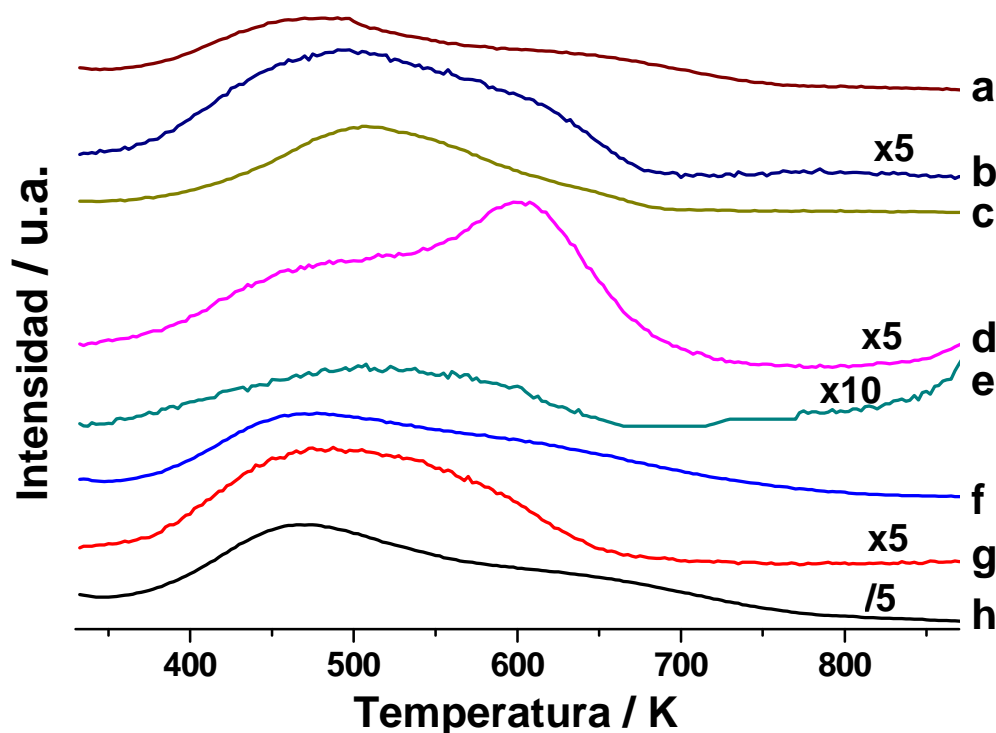


Figura 2.9. TPD-NH₃ de los soportes: ZrO₂ (a), Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (b), CeO₂ (c), WO₃-ZrO₂ (d), WO₃ (e), SnO₂ (f), MnO₂ (g), Al₂O₃ (h)

Tal y como era esperable, la alúmina es el soporte con mayor capacidad de adsorber amoníaco, ya que es el óxido más ácido de la serie, mientras que MnO₂ y WO₃ son los soportes con menos capacidad de adsorción de NH₃.

En la tabla 2.4 se muestran los resultados obtenidos para la desorción de amoníaco con temperatura para los catalizadores monolíticos que contienen únicamente soporte.

Soporte	Pico 1		Pico 2		mmol NH ₃ /g _{cat}
	T / K	% contribución	T / K	% contribución	
CeO ₂	513	90	623	10	9,9
ZrO ₂	471	56	609	44	6,8
Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	485	70	595	30	3,1
MnO ₂	455	40	545	60	1,6
SnO ₂	465	33	579	67	7,3
Al ₂ O ₃	467	46	594	54	27,8
WO ₃	505	95	589	5	1,2
WO ₃ -ZrO ₂	489	48	606	52	4,2

Tabla 2.4. Resultados de los análisis TPD-NH₃ para todos los soportes

Resultan interesantes los resultados obtenidos para los soportes que contienen Ce y/o Zr. El soporte con mayores características ácidas es el CeO₂, mientras que el menos ácido es Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, cuando sería esperable que este catalizador tuviera características ácidas

intermedias entre el catalizador que contiene CeO_2 y el que contiene ZrO_2 . Cabe la posibilidad que la acidez anómala del catalizador $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ sea debida a la diferencia en las estructuras cristalinas entre el CeO_2 (estructura cúbica) y la solución sólida $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (estructura tetragonal). La bibliografía describe comportamientos catalíticos diferentes en función de la acidez y/o de la estructura cristalina en catalizadores de composición similar [121,122,130-132].

Se aprecia un valor de acidez bastante alto para el catalizador que contiene SnO_2 y cabe destacar también, el aumento de acidez al añadir ZrO_2 al catalizador de WO_3 , resultado ya observado con anterioridad en la bibliografía [88,127,133].

3. Reformado de DME en condiciones diluidas con catalizadores monolíticos que contienen Cu-Zn

La fase activa habitual para la reacción de reformado con vapor del dimetil éter es una mezcla de cobre y zinc. En este capítulo se presentan los resultados de la reacción para todos los catalizadores monolíticos que contienen estos metales.

Cabe destacar el comportamiento catalítico de los catalizadores cuyo soporte contiene CeO_2 y/o ZrO_2 , de los cuales se han estudiado sus características redox y la dispersión y homogeneidad de la fase activa.

El catalizador monolítico que presenta un mejor comportamiento catalítico en términos de actividad y selectividad es CuZn/ZrO_2 y por lo tanto, se han realizado estudios adicionales de estabilidad, aumentando la concentración de reactivos y cambiando el tiempo de residencia de los reactivos sobre el catalizador pensando en posibles aplicaciones industriales. Por último, se han estudiado las especies intermedias que aparecen en la descomposición del MeOH y el DME mediante espectroscopia DRIFT para elucidar el mecanismo de la reacción.

En primer lugar se han establecido unas condiciones de trabajo diluidas para evaluar el comportamiento catalítico en la reacción de reformado con vapor de DME y poder comparar los resultados entre todos los catalizadores monolíticos preparados. Se ha hecho uso de un saturador con agua destilada por el cual se burbujea nitrógeno y posteriormente se mezcla con el DME. Antes de llevar a cabo la reacción es necesario un tratamiento previo de activación que consiste en una reducción de los metales que forman la fase activa. En el anexo B.1 se esquematiza el diseño del montaje experimental que se ha utilizado para llevar a cabo la reacción y el sistema de análisis. Las condiciones de reacción establecidas para la evaluación del comportamiento catalítico son:

Tratamiento de activación: 10% H₂/He, calentamiento de 298 K a 573 K a una velocidad de calentamiento de 10 K/min y 1 h a esta temperatura.

Caudal DME = 1 mL/min

Relación molar DME:H₂O = 1:3 (*Steam to Carbon*, S/C = 1,5)

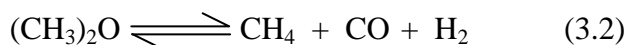
Caudal total = 100 mL/min

Velocidad espacial (VHSV; “*Volume Hourly Space Velocity*”) = 1300 h⁻¹

Temperatura de reacción: estabilización durante 30 min a 473 K. De 473 a 823 K a una velocidad de calentamiento de 2 K/min y 10 min a 823 K.

Aquellos monolitos que presenten un mejor comportamiento catalítico se estudiarán más profundamente, tanto en términos de caracterización como realizando otras pruebas con condiciones más severas, pensando en posibles aplicaciones industriales. Una de estas pruebas consiste en someter el catalizador monolítico a condiciones de reacción cerca de 100 horas, para así evaluar si se desactiva o se mantiene estable con el tiempo. Otras pruebas consisten en aumentar el caudal de reactivos, con la intención de conseguir un caudal de hidrógeno mayor, o variar el tiempo de residencia de los reactivos sobre la superficie del catalizador para ver su efecto sobre la conversión del DME y en la selectividad de los productos.

Tal y como se explicó en la introducción, el uso de un catalizador u otro puede dar lugar a la aparición de productos no deseados, como resultado de la aparición de reacciones paralelas. Para esta Tesis Doctoral se han tenido en cuenta las reacciones secundarias que suelen ser más frecuentes [52,94,75]: reacción de desplazamiento de gas de agua (*water gas shift* o WGS, 3.1), descomposición de DME (3.2) y metanación de CO (3.3) o CO₂ (3.4).



El comportamiento catalítico se ha evaluado a partir de tres conceptos: actividad (conversión, χ), selectividad (S_i) y rendimiento (Y_i). La conversión hace referencia a la cantidad de DME que ha reaccionado respecto al DME inicial, la selectividad a la cantidad de producto obtenido respecto a la suma de todos los productos que se obtienen en base seca (CH_3OH , H_2 , CO_2 , CO y CH_4) y el rendimiento de un producto tiene en cuenta tanto el valor de conversión como el de su selectividad. Las fórmulas para calcular estos valores son:

$$\chi (\%) = \frac{n_{\text{DMEconv}}}{2 \times n_{\text{DMEin}}} \times 100 \quad (3.5)$$

$$S_i (\%) = \frac{n_i}{\sum n_i} \times 100 \quad (3.6)$$

$$Y_i (\%) = \frac{\chi \times S_i}{100} \quad (3.7)$$

Donde n_{DMEconv} representa los moles de DME convertido calculado como la suma de moles de CO_2 , CO , CH_4 y CH_3OH a la salida del reactor, n_{DMEin} son los moles de DME en la entrada del reactor y n_i son los moles de CO_2 , CO , CH_4 o CH_3OH .

A partir de los balances de masa de reactivos y productos y de las reacciones consideradas en el proceso, es posible determinar el avance de las distintas reacciones (ζ_i) y por lo tanto, el porcentaje que tiene lugar de cada reacción. Las reacciones que se han tenido en cuenta para estos cálculos son: reformado de DME que genera CO (3.8), WGS (3.1) y metanación de CO (3.3). La reacción de descomposición de DME no se ha considerado ya que es combinación lineal de las reacciones anteriores. Los avances de reacción se pueden calcular a partir de las fórmulas listadas a continuación.



$$\zeta_{3.8} = \frac{1}{2} (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4}) \quad \zeta_{3.1} = n_{\text{CO}} \quad \zeta_{3.3} = n_{\text{CH}_4}$$

Los porcentajes de las reacciones de reformado (SR) y metanación de CO (MT) se calculan:

$$\%SR = \frac{3.8 + 3.1}{3.8 + 3.1 + 3.3} \times 100 \quad \quad \%MT = \frac{3.3}{3.8 + 3.1 + 3.3} \times 100$$

3.1. Evaluación del comportamiento catalítico

Para comparar el comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos que contienen solamente soporte y soporte con cobre, zinc y cobre y zinc se han representado los datos en diagramas de barras (figuras 3.2-3.9), donde se representa el rendimiento a tres temperaturas diferentes (693, 753 y 823 K). La altura de la barra se corresponde con el valor de conversión del DME y la repartición de la misma se corresponde con la selectividad de los productos que se obtienen: H₂, CO₂, CO, CH₄ y CH₃OH.

Antes de evaluar el comportamiento catalítico de los monolitos preparados conviene probar la reacción de reformado con la estructura monolítica de cordierita sin recubrimiento adicional a modo de blanco, por si resultase ser catalíticamente activa.

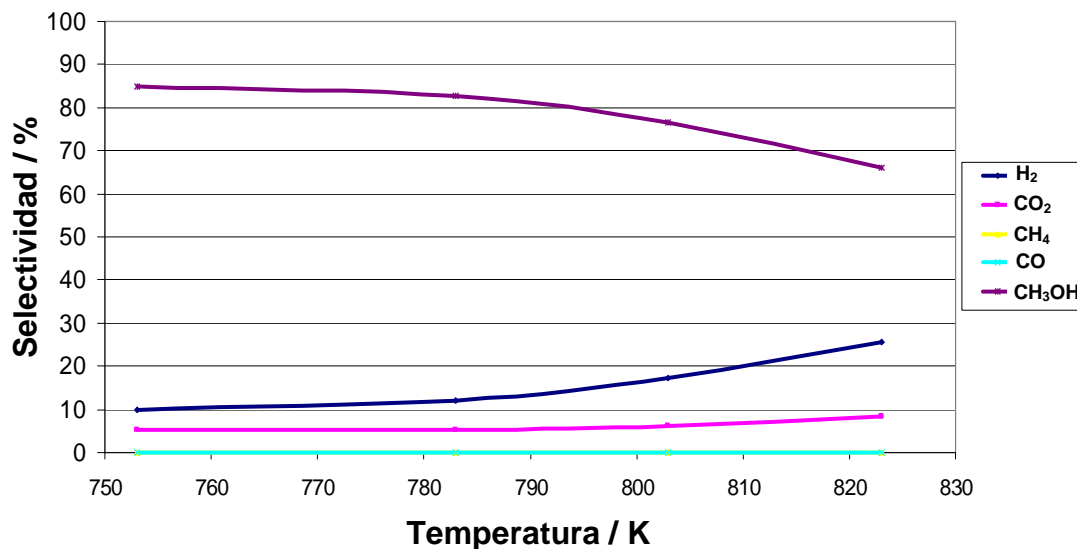


Figura 3.1. Selectividad en función de la temperatura para los productos de la reacción catalizada por cordierita

El valor de conversión no alcanza el 2% a la temperatura máxima probada (823 K), mientras que por otro lado la selectividad muestra que de la pequeña cantidad de DME convertida, mayoritariamente se forma MeOH (figura 3.1). Por esta razón, es posible que la cordierita posea

ciertas características ácidas para poder hidratar el DME pero al no disponer de metales no consiga convertirlo en los productos deseados. Aun así, la actividad de la cordierita para la reacción de reformado de DME es prácticamente nula.

3.1.1. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/Al₂O₃

La alúmina es el soporte más ácido según se ha comprobado mediante los análisis TPD de amoníaco de los soportes (apartado 2.3.4). En la figura 3.2 se muestran los resultados catalíticos para los catalizadores monolíticos que contienen Cu y/o Zn y el que no contiene fase activa.

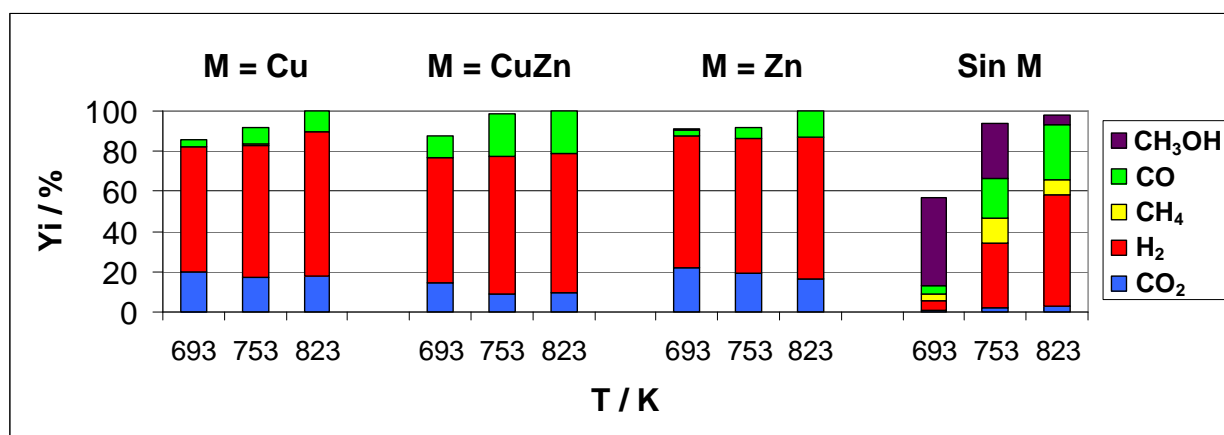


Figura 3.2. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen Al₂O₃ como soporte

El catalizador que no contiene fase activa muestra una gran proporción de MeOH, lo cual corrobora que tiene lugar la primera etapa de la reacción gracias a las características ácidas de la alúmina. Es interesante observar que incluso en ausencia de fase activa, el catalizador es capaz de convertir más del 50% de DME a 693 K y prácticamente la totalidad de DME a 823 K. A esta temperatura, tiene lugar el reformado en un porcentaje del 80% frente al 20% de la metanación del CO. Se aprecia un aumento de la cantidad de CO al aumentar la temperatura debido a la reacción de WGS inversa (ecuación 3.1).

Los catalizadores que contienen fase activa muestran valores de conversión que superan el 80% a 693 K y alcanzan el 100% a 823 K. No se aprecian cantidades significativas de CH₄, por lo tanto las reacciones de descomposición o metanación de CO son prácticamente inexistentes. Sin embargo, muestran una cantidad importante de monóxido de carbono, la cual se incrementa cuando están presentes cobre y zinc en el catalizador.

3.1.2. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/CeO₂

La presencia de cobre o zinc aumenta la actividad de forma significativa, aunque en el caso del catalizador que contiene ambos mejora ligeramente, quizás debido a una menor cantidad de CeO₂ expuesto a la superficie y, por lo tanto, de centros ácidos.

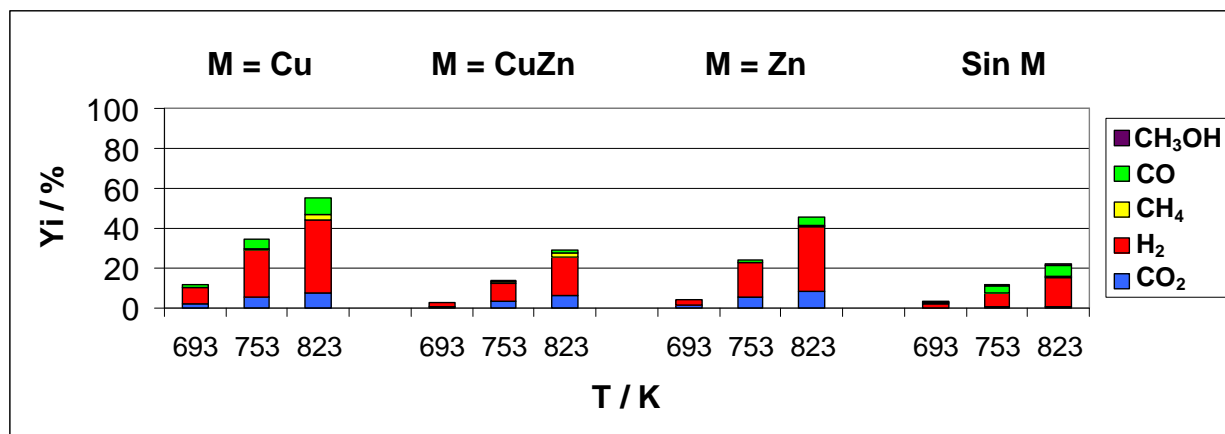
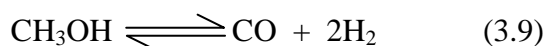


Figura 3.3. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen CeO₂ como soporte

El catalizador que contiene únicamente soporte es activo en la transformación de DME a una mezcla de H₂ y CO principalmente, en una relación 2:1 respectivamente. Este resultado indica que el CeO₂ es capaz de transformar el DME en MeOH, debido a la presencia de centros ácidos en la superficie y posteriormente descompone el MeOH obteniéndose H₂ y CO₂ (ecuación 3.9).



La baja concentración de CO₂ en relación con el resto de productos a la salida del reactor indica que la reacción de WGS entre el CO y el agua no está favorecida. Sin embargo, la adición de cobre y/o zinc favorece esta reacción y la selectividad hacia H₂ y CO₂ aumenta significativamente.

3.1.3. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂

El catalizador que contiene únicamente soporte muestra una selectividad similar a la observada en el caso de los catalizadores recubiertos con CeO₂, aunque la presencia de metanol es indicativa de que es menos activo a la hora de llevar a cabo la segunda etapa de la reacción. La adición de Zn favorece significativamente la reacción de WGS dado el aumento en la proporción de CO₂. La anormal baja actividad del catalizador que contiene únicamente Cu puede ser debida a la sinterización de las partículas metálicas.

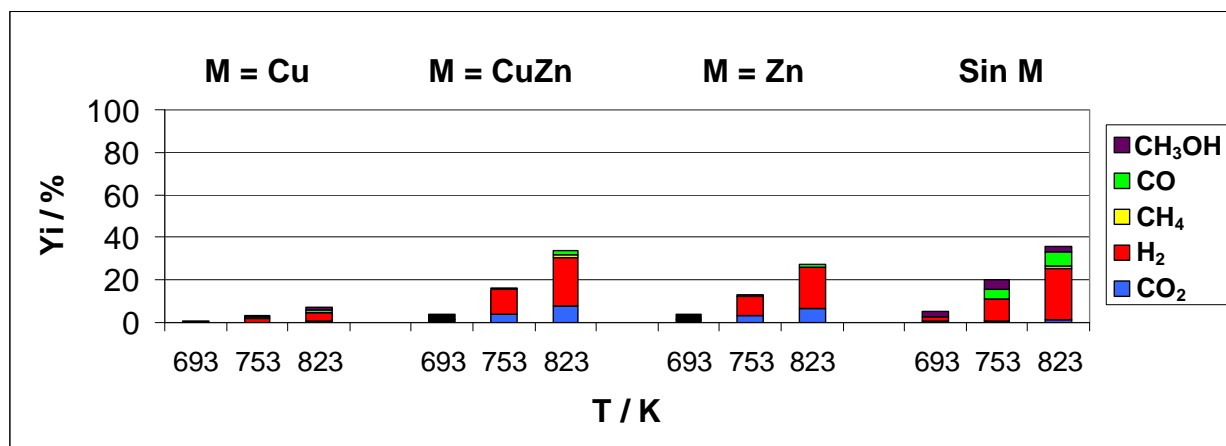


Figura 3.4. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ como soporte

3.1.4. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/MnO₂

En general todos los catalizadores que contienen este soporte muestran un nivel de actividad no superior al 23% en ninguno de los casos, probablemente debido al bajo nivel de acidez del MnO₂.

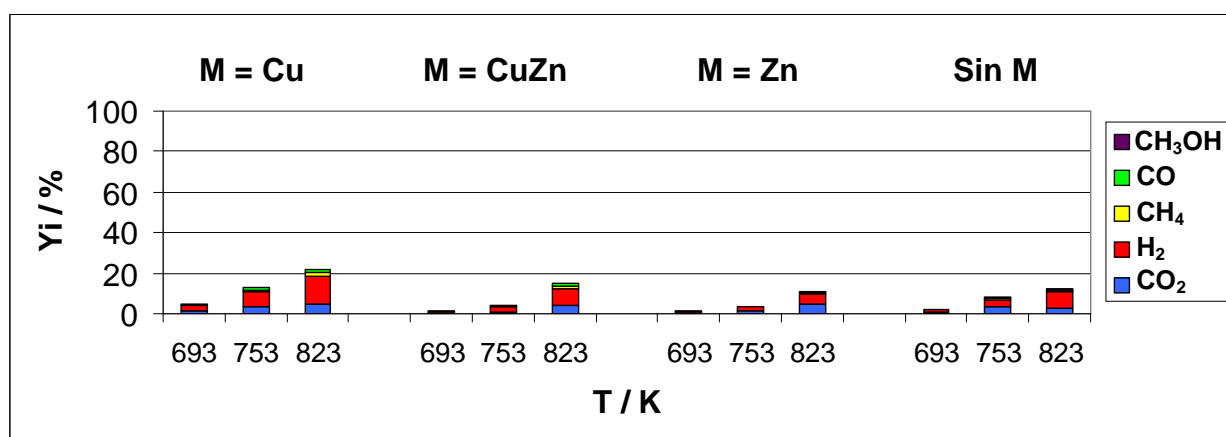


Figura 3.5. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen MnO₂ como soporte

La adición de metales causa un ligero aumento de la actividad, siendo más acusado en el caso de la adición de Cu. En este caso se aprecia cierta cantidad de CH₄, indicativa de procesos de descomposición o metanación de CO. Según el porcentaje de cada tipo de reacción, la presencia de fase activa causa que la reacción de reformado tiene lugar en un 85% mientras que la descomposición o metanación de CO ocurre en un 15%. La presencia de metales también favorece la reacción de WGS, tal y como se ha observado en el catalizador que contiene $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ como soporte y que refleja el aumento de la proporción de CO₂.

3.1.5. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/SnO₂

La actividad del catalizador que contiene únicamente SnO₂ es muy baja teniendo en cuenta el alto valor de acidez obtenido. A la temperatura de 693 K se observa mayoritariamente MeOH, pero el soporte no es capaz de transformarlo en H₂ y CO₂.

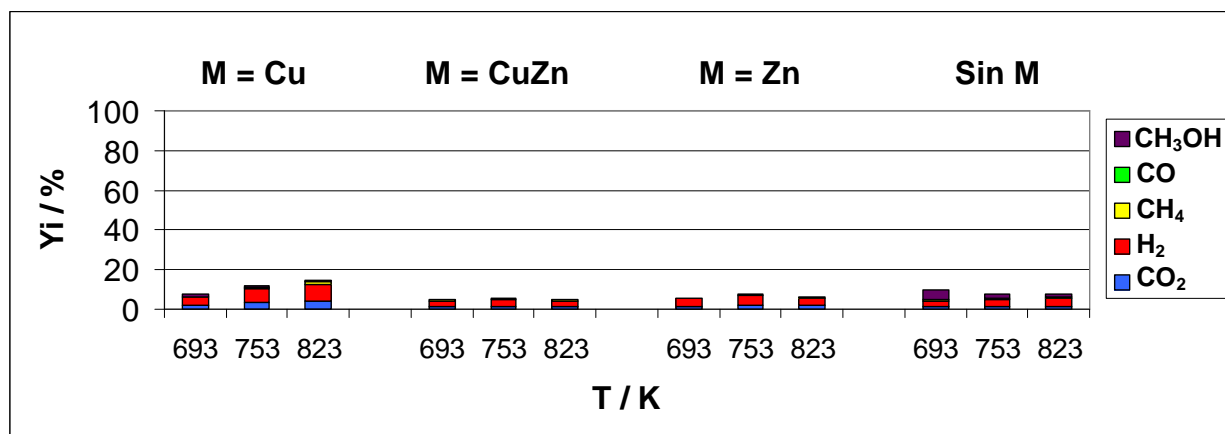


Figura 3.6. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen SnO₂ como soporte

La adición de fase activa no aumenta la actividad de los catalizadores, ya que si el soporte no es capaz de producir una proporción considerable de MeOH, éste no se podrá transformar en los productos del reformado. Cabe destacar que aunque las actividades son bajas, estos catalizadores muestran buenas selectividades ya que la reacción de reformado tiene lugar en una proporción de más del 80%, mientras que la descomposición o metanación de CO tiene lugar en menos del 20%. No obstante, excepto en el caso de Cu/SnO₂, la conversión de DME en los catalizadores no aumenta con la temperatura, lo que indica baja actividad y/o estabilidad de los catalizadores.

3.1.6. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/WO₃

El catalizador de WO₃ es poco activo en la reacción de reformado de DME. Se aprecia cierta cantidad de MeOH a baja temperatura y una selectividad aceptable a 823 K, donde predominan los productos principales de la reacción de reformado H₂ y CO₂. La adición de Cu no mejora la actividad del catalizador. La presencia de MeOH a 823 K es indicativa que el reformado de éste no está favorecido y que por tanto, la segunda etapa del proceso no depende únicamente de la fase activa. La adición de Zn tanto si hay o no presencia de Cu, en cambio, sí causa un aumento considerable de la actividad sobretodo a elevada temperatura. Aunque hay presente cierta cantidad de CO, mayoritariamente se obtiene H₂ y CO₂ como productos principales. La reacción de reformado tiene lugar en un porcentaje superior al 90%.

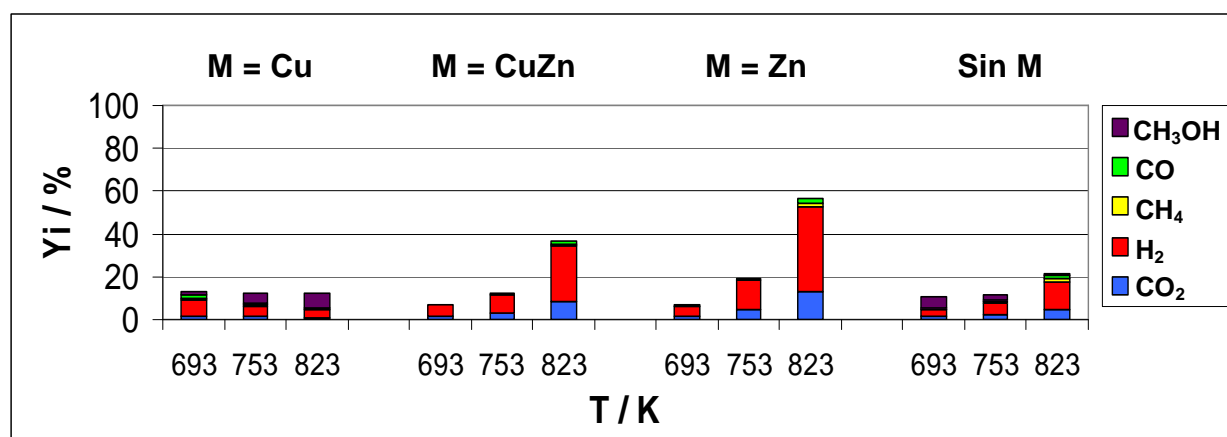


Figura 3.7. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen WO_3 como soporte

3.1.7. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos $\text{M}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$

Los resultados catalíticos con este soporte corroboran el aumento de acidez que causa la adición de ZrO_2 al WO_3 (tabla 2.4), tal y como se aprecia por la cantidad de MeOH que se forma [128,133]. Sin embargo, al aumentar la temperatura hay un descenso considerable de la actividad, hecho que indica que el catalizador se desactiva rápidamente. Asimismo, la cantidad de CH_4 presente indica que la reacción de descomposición está favorecida en un 40% frente a la reacción de reformado.

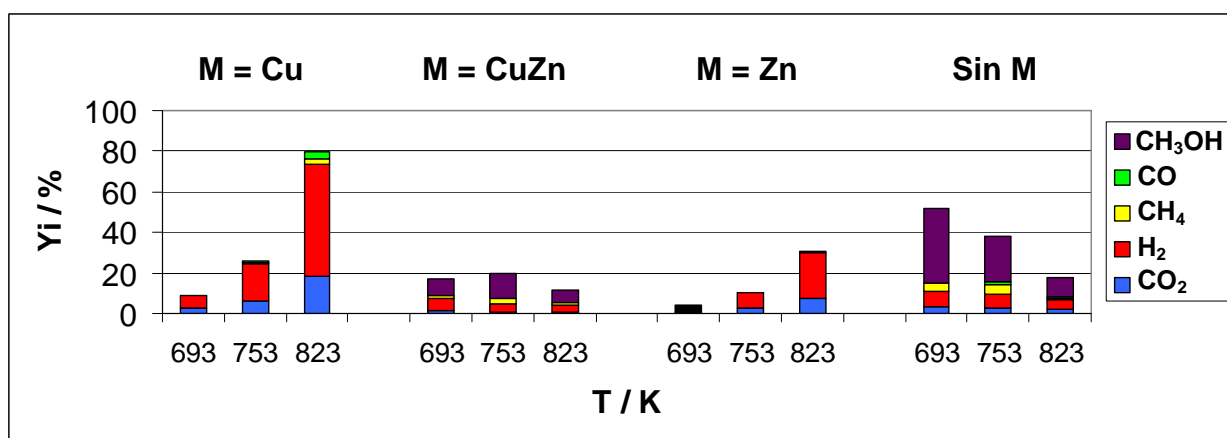


Figura 3.8. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ como soporte

La adición de Cu y Zn muestra una tendencia similar al catalizador sin fase activa pero su actividad es menor, seguramente porque los centros ácidos no son tan accesibles. Se observa también desactivación a partir de 753 K. Por otro lado, la adición de un único metal aumenta la actividad, sobretudo en el caso de la adición de Cu y mejora notablemente la selectividad, produciéndose principalmente CO_2 y H_2 , aunque se aprecian cantidades de CO y CH_4 . Para el

caso de la adición de cobre, la reacción de descomposición está favorecida en un 10%, mientras que en la adición de zinc lo está en menos de un 4%.

3.1.8. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/ZrO₂

De acuerdo con su elevada acidez (tabla 2.4), la actividad de estos catalizadores es elevada.

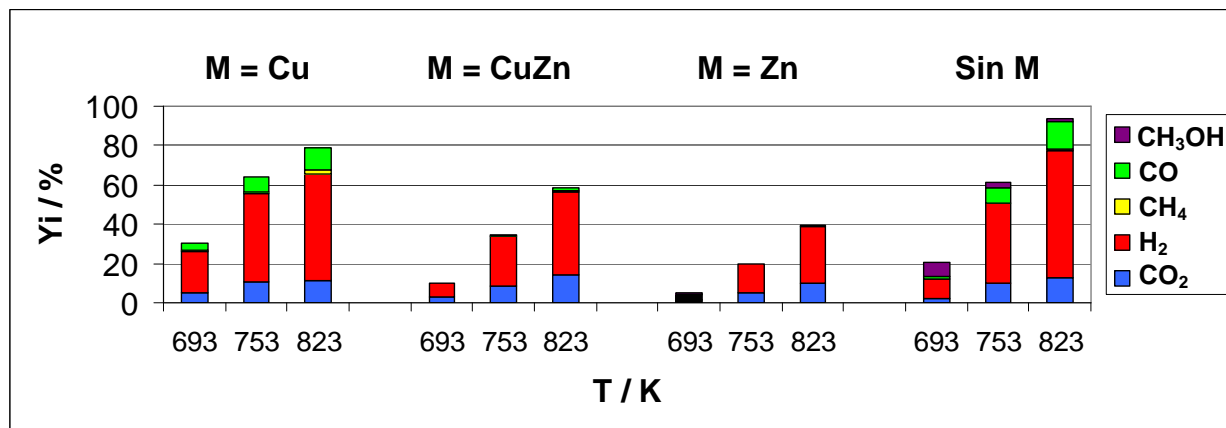


Figura 3.9. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen ZrO₂ como soporte

El catalizador que contiene únicamente soporte muestra una transformación del DME en una mezcla de MeOH, H₂, CO y CO₂ hasta un nivel del 90%, lo cual indica que mayoritariamente se produce el reformado de MeOH y parcialmente tiene lugar la reacción de WGS. La adición de Cu causa la desaparición del metanol pero la selectividad respecto el resto de productos se mantiene prácticamente inalterada. Por el contrario la adición de Zn favorece la reacción de WGS transformando prácticamente la totalidad del CO en CO₂, tal y como ya describen otros autores [134]. La actividad observada en este catalizador es la más baja de esta serie.

El comportamiento del catalizador que contiene Cu y Zn se encuentra en una situación intermedia con respecto los catalizadores que contienen los metales por separado, mostrando una actividad intermedia y manteniendo una buena selectividad hacia los productos de reformado. Es por ello que se ha preparado una serie de nuevos catalizadores monolíticos que contienen diferentes porcentajes de Cu y Zn pero manteniendo la proporción entre ellos. La tabla 3.1 muestra la composición de los nuevos monolitos preparados.

Catalizador	% ZrO ₂	% Cu	% Zn
CuZn(A)/ZrO ₂	10,4	2,1	2,5
CuZn/ZrO ₂	10,6	4,0	5,2
CuZn(B)/ZrO ₂	9,6	6,2	7,3
CuZn(C)/ZrO ₂	11,9	7,8	9,7

Tabla 3.1. Composición de la serie de monolitos con diferente porcentaje de Cu y Zn sobre ZrO₂

El comportamiento catalítico en esta serie se muestra en la figura 3.10:

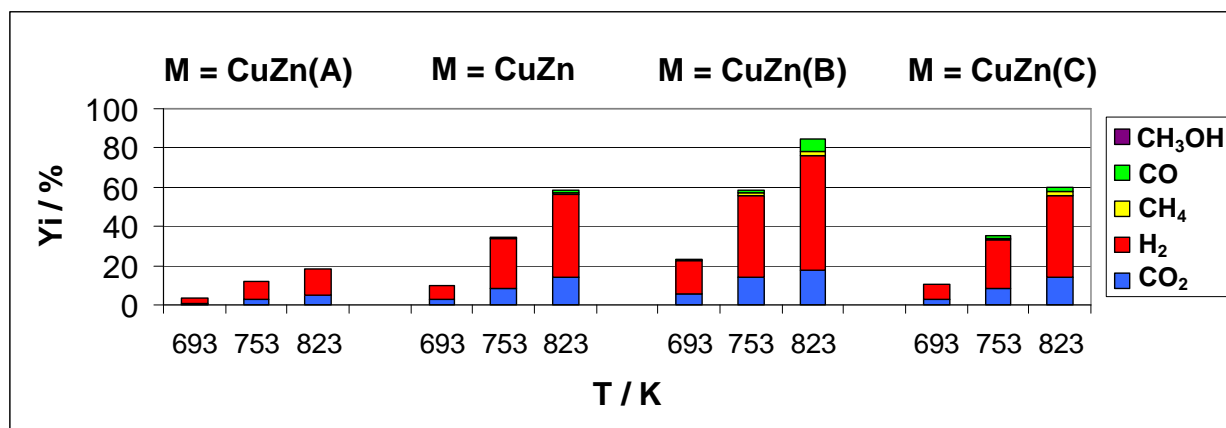


Figura 3.10. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen diferentes proporciones de CuZn sobre ZrO₂

La conversión de DME sigue la tendencia:



Mientras que la selectividad hacia los productos de reformado, H₂ y CO₂, sigue la tendencia:



La figura 3.10 muestra claramente como una disminución en la proporción de fase activa provoca una pérdida importante de actividad, aunque la selectividad hacia los productos de reformado se mantiene, probablemente por los niveles bajos de conversión. En cambio, un aumento en la cantidad de fase activa provoca un ligero aumento en la actividad, a pesar que hay presentes mayor cantidad de subproductos CO y CH₄. Al aumentar más la proporción de fase activa disminuye un 20% la actividad.

Estos resultados indican que la presencia o no de ZrO₂ en la superficie del catalizador puede tener un efecto importante en el comportamiento catalítico y, por ello, se han realizado las pruebas de acidez en los catalizadores monolíticos que contienen ZrO₂ y Cu y/o Zn como fase activa. En la figura 3.11 se comparan los perfiles de los TPD-NH₃ de estos catalizadores y en la tabla 3.2 se listan los resultados de acidez obtenidos y las temperaturas en las que tienen lugar la desorción de NH₃.

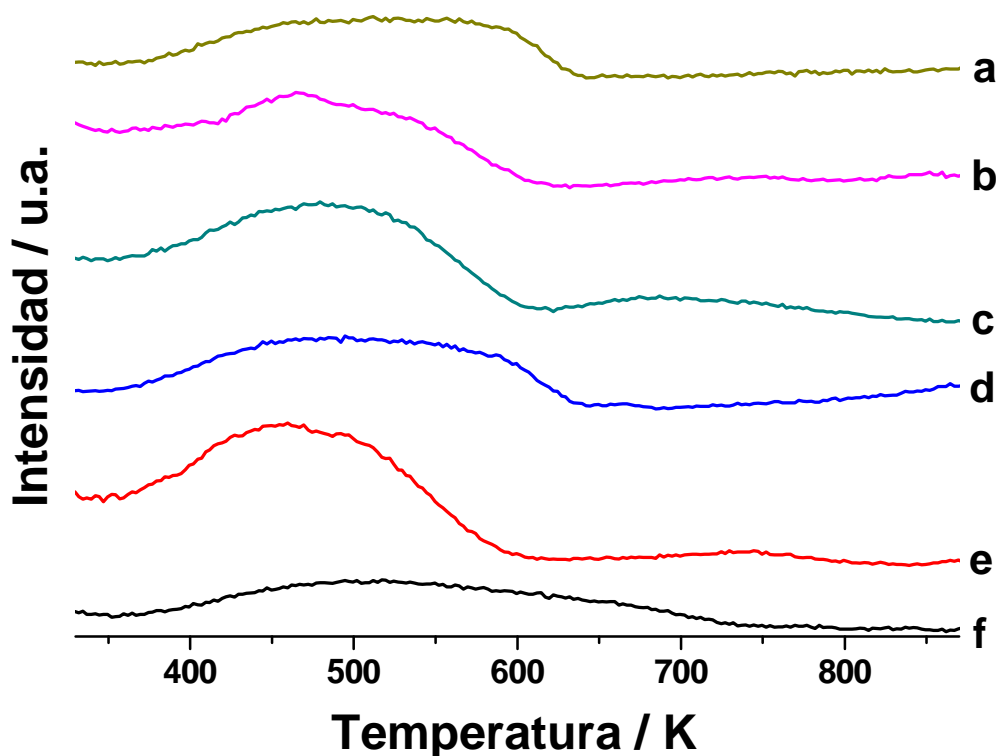


Figura 3.11. TPD-NH₃ de los catalizadores monolíticos: Cu/ZrO₂ (a), CuZn(A)/ZrO₂ (b), CuZn/ZrO₂ (c), CuZn(B)/ZrO₂ (d), CuZn(C)/ZrO₂ (e), Zn/ZrO₂ (f)

Catalizador	Pico 1		Pico 2		mmol NH ₃ /g _{cat}
	T / K	% contribución	T / K	% contribución	
Cu/ZrO ₂	484	70	595	29	0,9
CuZn(A)/ZrO ₂	473	90	623	24	0,9
CuZn/ZrO ₂	488	56	609	16	1,2
CuZn(B)/ZrO ₂	475	71	576	31	0,8
CuZn(C)/ZrO ₂	444	76	548	40	0,8
Zn/ZrO ₂	482	84	717	53	0,9

Tabla 3.2. Resultados de los análisis TPD-NH₃ para los catalizadores con ZrO₂ y Cu y/o Zn como fase activa

El catalizador que muestra el mejor comportamiento catalítico, CuZn/ZrO₂, es el que presenta una mayor acidez. No obstante, los perfiles de desorción con temperatura y los valores de acidez para estos catalizadores monolíticos son muy similares y no permiten extraer conclusiones claras sobre las tendencias observadas en el comportamiento catalítico, por lo que es posible que las tendencias podrían ser debidas a diferencias entre la composición en la superficie y/o al contacto entre cobre, zinc y el soporte.

3.1.9. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/ZnO

Vista la importancia de la presencia del cobre y el zinc en la superficie, se ha preparado un nuevo catalizador monolítico con ZnO como soporte y un 40% de Cu respecto al peso de catalizador como fase activa (misma proporción que la de los catalizadores CuZn/ZrO₂ de la tabla 3.1) y se ha comparado su comportamiento catalítico con un catalizador monolítico que únicamente contiene ZnO como soporte.

La adición de Cu al catalizador que contiene ZnO como soporte muestra resultados similares al catalizador CuZn/ZrO₂ en cuanto a lo que a selectividad de productos se refiere, aunque es menos activo. La presencia de Cu favorece ligeramente la reacción de descomposición, la cual tiene lugar en una proporción del 14% mientras la reacción de reformado tiene lugar en un 86%. La ausencia de Cu provoca que la reacción de descomposición sea desfavorable, no observándose CH₄ con este catalizador. La actividad es menor respecto al catalizador que contiene Cu pero tampoco se observan cantidades significativas de CO, por lo que se vuelve a corroborar que el Zn favorece la reacción de WGS.

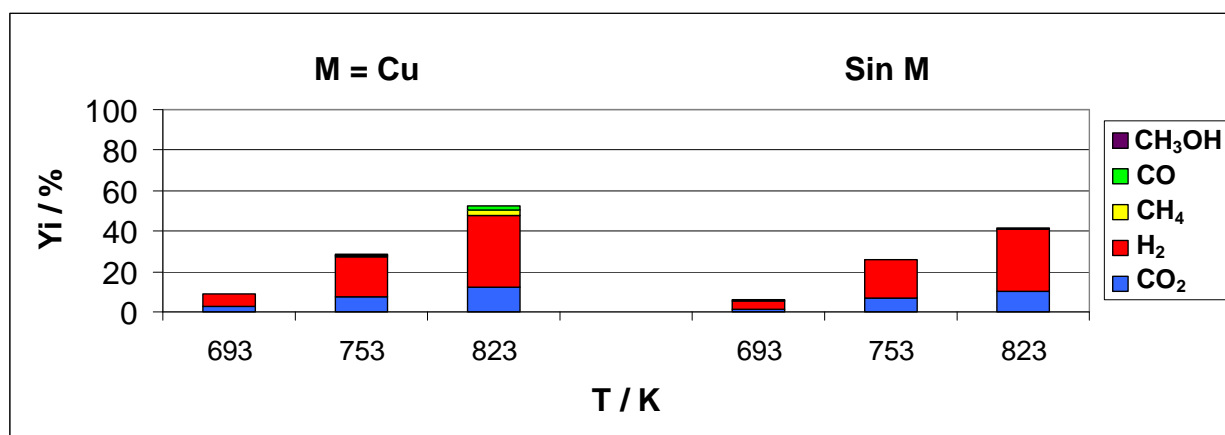


Figura 3.12. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen ZnO como soporte

3.1.10. Comparación de los resultados catalíticos con todos los soportes

En la figura 3.13 se representan los moles de H₂ respecto los moles de CO₂ producidos por cada mol de DME convertido a 823 K. La diagonal marca la relación H₂/CO₂ = 3, que es la correspondiente al reformado catalítico del DME con vapor. Una relación H₂/CO₂ > 3 es indicativa que tiene lugar la reacción de reformado de forma incompleta, es decir se convierte el DME en H₂ y CO (ecuaciones 3.8, 3.10). Una relación H₂/CO₂ < 3 indica que tienen lugar reacciones de descomposición del DME (ecuaciones 3.11, 3.12) además del reformado.

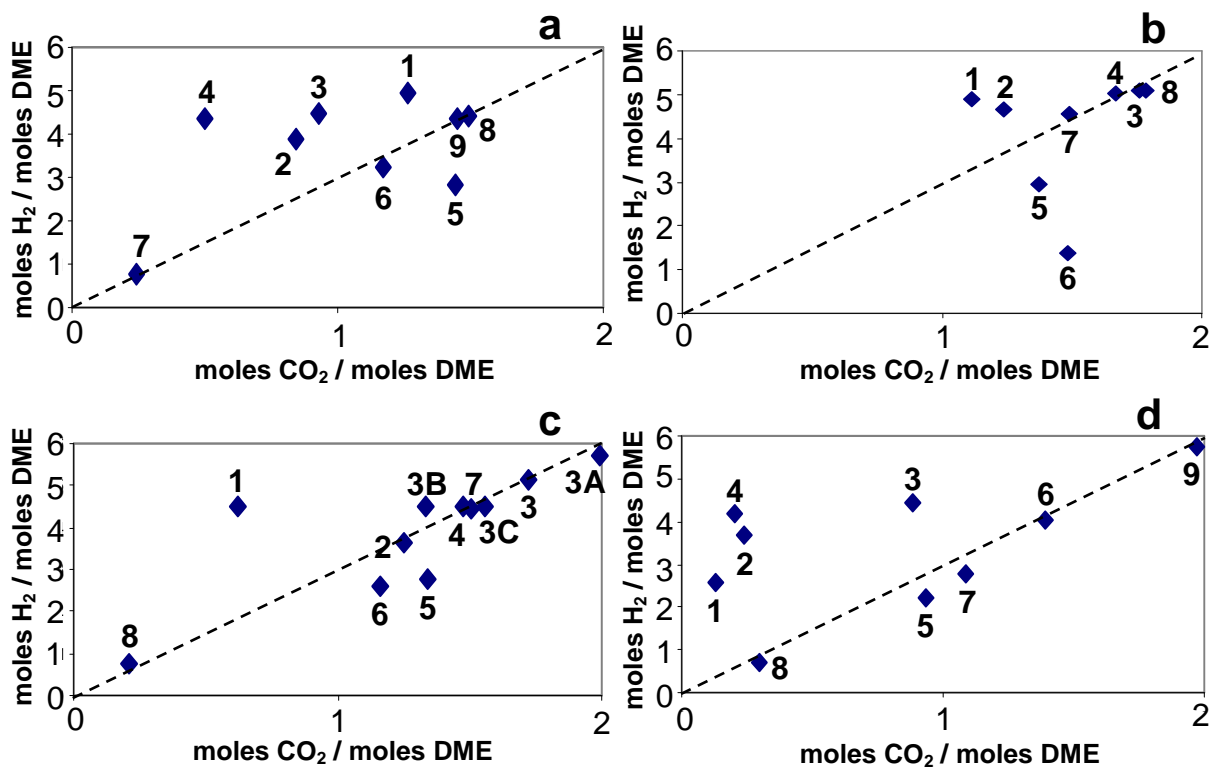
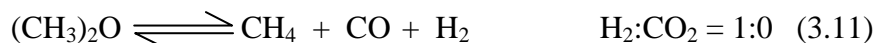
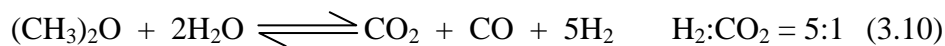


Figura 3.13. Selectividad frente los productos de reformado CO_2 y H_2 por mol de DME convertido para los catalizadores que contienen Cu (a), Zn (b), CuZn (c) y los que no tienen fase activa (d). Los números indican el tipo de soporte: Al_2O_3 (1), CeO_2 (2), ZrO_2 (3), $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (4), SnO_2 (5), MnO_2 (6), WO_3 (7), $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ (8), ZnO (9)

La mayoría de catalizadores que no contienen fase activa favorecen las reacciones de reformado con vapor, únicamente los catalizadores de SnO_2 y WO_3 favorecen ligeramente reacciones de descomposición. En general, la adición de Cu provoca un aumento de la relación H_2/CO_2 , excepto en el caso del catalizador que contiene WO_3 . Además, en algunos casos como los catalizadores que contienen ZrO_2 , CeO_2 y $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ se acercan a la diagonal ya que aumenta la proporción de CO_2 y por consiguiente, indica que la reacción de WGS está favorecida. La presencia de Zn también favorece este efecto, ya que en la mayoría de casos las relaciones H_2/CO_2 se acercan a la diagonal debido al aumento en la proporción de CO_2 . Para los catalizadores que contienen MnO_2 y SnO_2 la adición de Zn favorece las reacciones de descomposición.

Por último, la adición de Cu y Zn muestra claramente una mejora en la formación de los productos de reformado, ya que no solamente los catalizadores se acercan a la diagonal sino que aumentan significativamente las proporciones acercándose al valor estequiométrico. Cabe destacar los resultados obtenidos por los catalizadores que contienen ZrO_2 , ya que sea cual sea la proporción de CuZn, los catalizadores se encuentran sobre la diagonal del gráfico y a valores próximos a la relación estequiométrica. Por el contrario, los catalizadores de SnO_2 y MnO_2 son los únicos donde además del reformado, están favorecidas las reacciones de descomposición.

Si en lugar de representar los moles de H_2 y CO_2 producidos por mol de DME convertido se representan por mol de DME inicial, también se tiene en cuenta el nivel de conversión (figura 3.14).

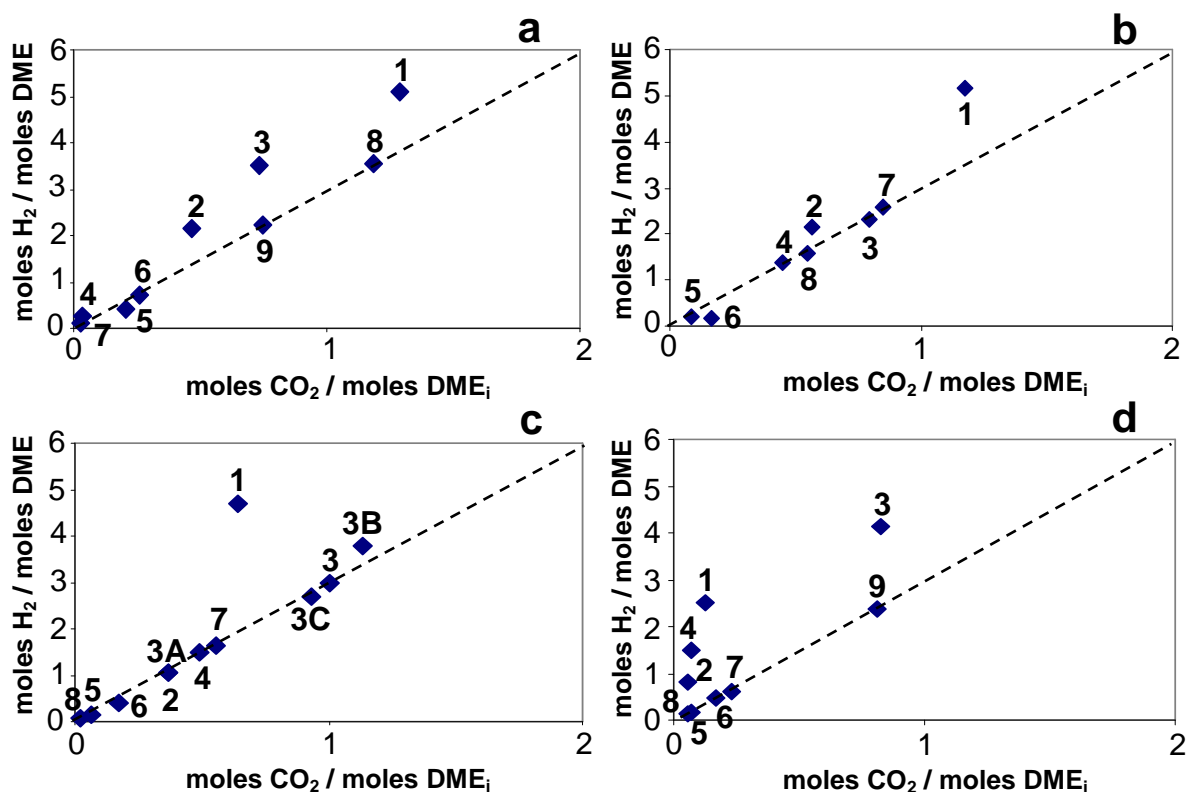


Figura 3.14. Selectividad frente los productos de reformado CO_2 y H_2 por mol de DME inicial para los catalizadores que contienen Cu (a), Zn (b), CuZn (c) y los que no tienen fase activa (d). Los números indican el tipo de soporte: Al_2O_3 (1), CeO_2 (2), ZrO_2 (3), $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (4), SnO_2 (5), MnO_2 (6), WO_3 (7), WO_3-ZrO_2 (8), ZnO (9)

Los catalizadores que únicamente contienen soporte se localizan mayormente en la diagonal, excepto en algunos casos donde también está favorecido el reformado que produce CO. Excepto en los catalizadores de ZrO_2 y ZnO , la conversión es bastante baja a nivel general. La adición de Cu aumenta considerablemente la conversión en la mayoría de casos, manteniéndose los valores sobre la diagonal o en algunos casos a valores por encima de la diagonal indicando que se

favorece la formación de CO. La adición de Zn provoca también un aumento en la actividad pero no tan acusado como en el caso de la adición de Cu. También se puede corroborar nuevamente que la presencia de Zn favorece la reacción de WGS ya que los puntos se encuentran más cercanos a la diagonal comparándolo con el gráfico donde se representan los resultados al añadir Cu al catalizador. Por último, con la adición de CuZn todos los catalizadores excepto el que contiene Al_2O_3 están situados sobre la diagonal. Cabe destacar los buenos resultados de los catalizadores de ZrO_2 ; no solamente se encuentran sobre la diagonal sino que además son los que están más próximos a los valores estequiométricos.

En resumen, a la vista de los resultados presentados a lo largo de este apartado se ha podido descubrir que los catalizadores más activos para la reacción de reformado de DME con vapor de agua son aquellos que contienen como soportes: Al_2O_3 , CeO_2 , $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, ZrO_2 y ZnO . Desde el punto de vista de la selectividad hacia los productos principales de reformado, H_2 y CO_2 , destacan los catalizadores que contienen como fase activa una mezcla de Cu y Zn dentro de los soportes más activos. En esta selección cabe destacar, además, el catalizador CuZn/ZrO_2 ya que ofrece un muy buen comportamiento catalítico tanto en términos de actividad como selectividad.

3.2. Caracterización de los catalizadores que contienen CeO_2 y/o ZrO_2

Los catalizadores monolíticos que han mostrado los mejores resultados catalíticos en términos de actividad y selectividad son los que contienen ZrO_2 como soporte, en especial el que contiene Cu y Zn como fase activa. Se ha comprobado a partir de los TPD- NH_3 que no solamente la acidez juega un papel importante, sino que las interacciones entre los metales y soporte pueden ser claves en el comportamiento catalítico. Los catalizadores monolíticos que contienen CeO_2 y $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ han mostrado también buenos resultados catalíticos, sobretodo desde el punto de vista de la selectividad.

Por un lado se ha evaluado la reducibilidad de los catalizadores mediante reducción térmica programada. Junto con los análisis de acidez, difracción de rayos X y TEM presentados en el capítulo anterior se podrá comparar entre ellos para dar explicación a los diferentes comportamientos catalíticos observados. Por otro lado se ha estudiado mediante microscopía SEM-EDX cómo se distribuye la fase activa sobre el soporte de ZrO_2 .

3.2.1. Reducción térmica programada (TPR)

En el anexo C.7 se detalla el procedimiento que se ha llevado a cabo para la obtención de los perfiles de temperatura que se presentan a continuación. Para estos análisis se han utilizado muestras homólogas de los catalizadores monolíticos en polvo. En la figura 3.15 se presentan los perfiles TPR de los catalizadores que contienen Cu y/o Zn o no contienen fase activa.

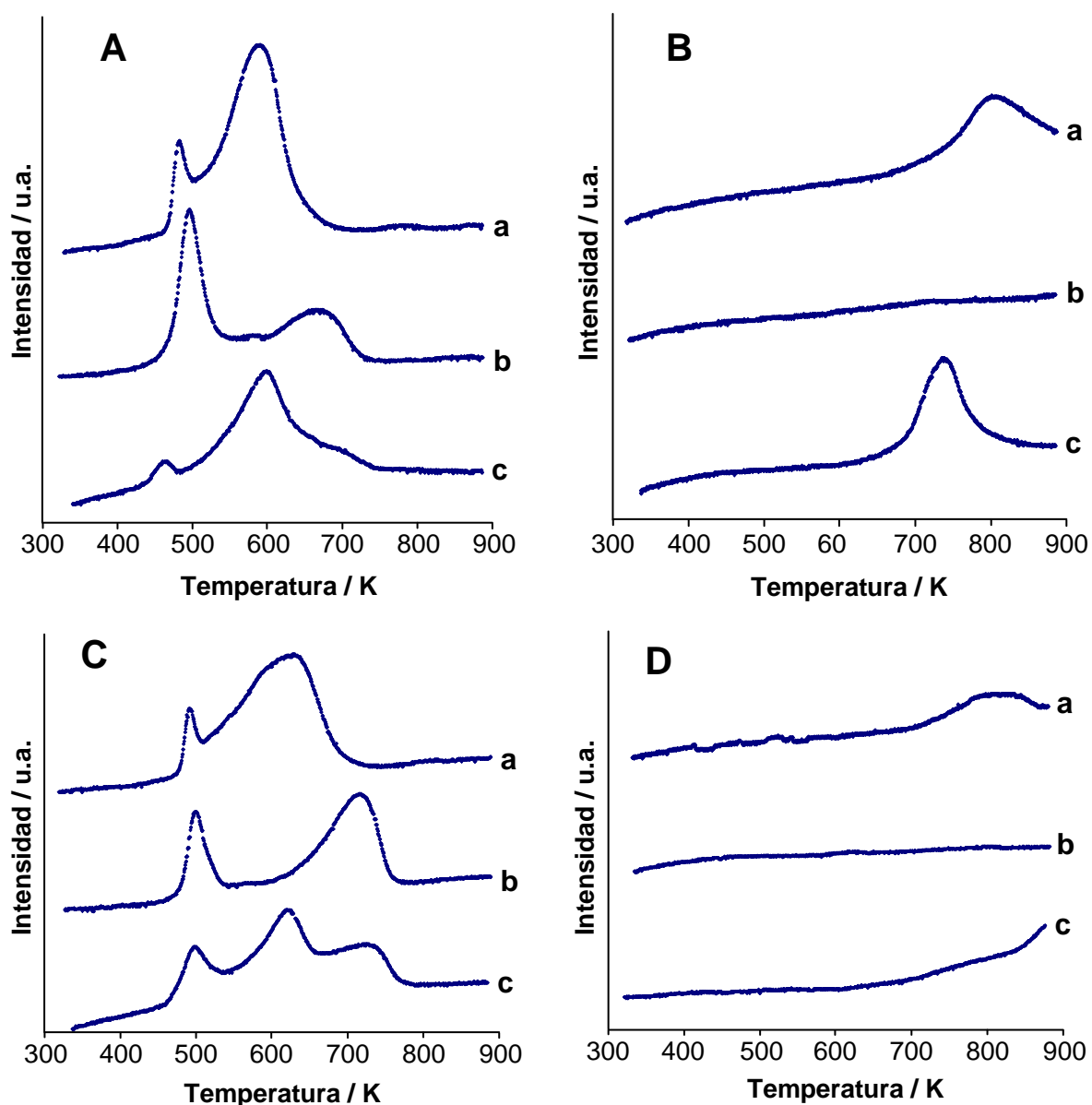


Figura 3.15. Perfiles TPR de los catalizadores que contienen Cu (A), Zn (B), CuZn (C) y los que no tienen fase activa (D) soportados sobre: CeO_2 (a), ZrO_2 (b) o $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (c)

El catalizador que contiene CeO_2 como soporte muestra un pico a 810 K, el cual se asocia a la reducción del óxido CeO_2 a Ce_2O_3 que se encuentra en la superficie del catalizador [135]. Por otro lado, mientras que no se reduce ninguna especie en el catalizador de ZrO_2 , parece que su

presencia en la estructura del cerio estabiliza la red cristalina y causa que éste se reduzca con mayor extensión.

El perfil de reducción de los catalizadores que contiene Cu como fase activa presenta más de un pico. La posición de éstos depende de varios factores, como por ejemplo el tamaño de las partículas, la interacción de éstas con el soporte o las condiciones experimentales del análisis. La bibliografía expone que para los catalizadores Cu/CeO₂ suelen aparecer dos picos, uno relativo a clústers de CuO que interaccionan fuertemente con el soporte a una temperatura de 393 K y posteriormente otro pico correspondiente a la reducción de partículas grandes de CuO, que no se encuentran asociadas al soporte, a una temperatura de 448 K [135-138]. Por tanto, los picos encontrados evidencian la presencia de partículas de cobre que interaccionan de forma diferente con el soporte.

En el caso del catalizador de CeO₂ las partículas de CuO interaccionan más que con el ZrO₂, el cual muestra el segundo pico desplazado a temperaturas más elevadas. En el caso del catalizador de Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ aparecen 3 picos, donde comparándolos con los picos que aparecen en los catalizadores con ZrO₂ y CeO₂, se puede apreciar que probablemente unas partículas interaccionen con el cerio y otras con el zirconio.

No es esperable que dadas las características del ZnO se reduzca en el intervalo de temperaturas en el que se trabaja, sin embargo, la presencia de zinc favorece la reducción de otras especies [139,140]. Este efecto se observa claramente en los catalizadores que contienen cerio en el soporte y zinc como fase activa. El pico de reducción de CeO₂ observado alrededor de los 800 K es más intenso y el pico de reducción del cerio en el catalizador de Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ aparece a temperatura más baja.

La presencia de ZnO en los catalizadores que contienen CuO provoca cambios en la interacción entre éste y los soportes, varían tanto la posición de los picos como sus intensidades. En el caso del catalizador que contiene CeO₂, el segundo pico describe un frente mucho más amplio y dado que este pico se asocia al CuO que no interacciona muy fuertemente con el soporte, es posible que ahora interaccione con el zinc, facilitando su reducción. En el caso del catalizador que contiene ZrO₂, el segundo pico se encuentra desplazado a una temperatura un poco más elevada, hecho que apunta a que la presencia de ZnO afecta la interacción con el

soporte. Asimismo, en el caso del catalizador que contiene $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ hay un desplazamiento del segundo y tercer pico a temperaturas más altas.

Dados los resultados obtenidos y teniendo en cuenta que los catalizadores que contienen ZrO_2 como soporte son los que han manifestado mejores resultados catalíticos, un factor importante para la reacción que se está estudiando puede ser la interacción de las partículas de CuO con el soporte. A diferencia de los otros dos soportes, en los catalizadores que contienen ZrO_2 hay una parte importante del CuO que interacciona débilmente con el soporte (segundo pico de los análisis), hecho más acusado si hay presencia de ZnO . Por consiguiente, el hecho que el CuO esté débilmente asociado al soporte y pueda estar mayormente asociado al ZnO podría ser un factor determinante para los buenos resultados catalíticos obtenidos con este catalizador.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se ha estudiado la dispersión y homogeneidad de la fase activa en los catalizadores monolíticos Cu/ZrO_2 y $CuZn/ZrO_2$ mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX). Las imágenes de microscopía también nos permitirán revelar de qué manera interacciona el cobre con el resto de elementos presentes en el catalizador. En la figura 3.16 se muestran dos imágenes SEM que corresponden a un canal de un monolito recubierto con Cu/ZrO_2 y con $CuZn/ZrO_2$.

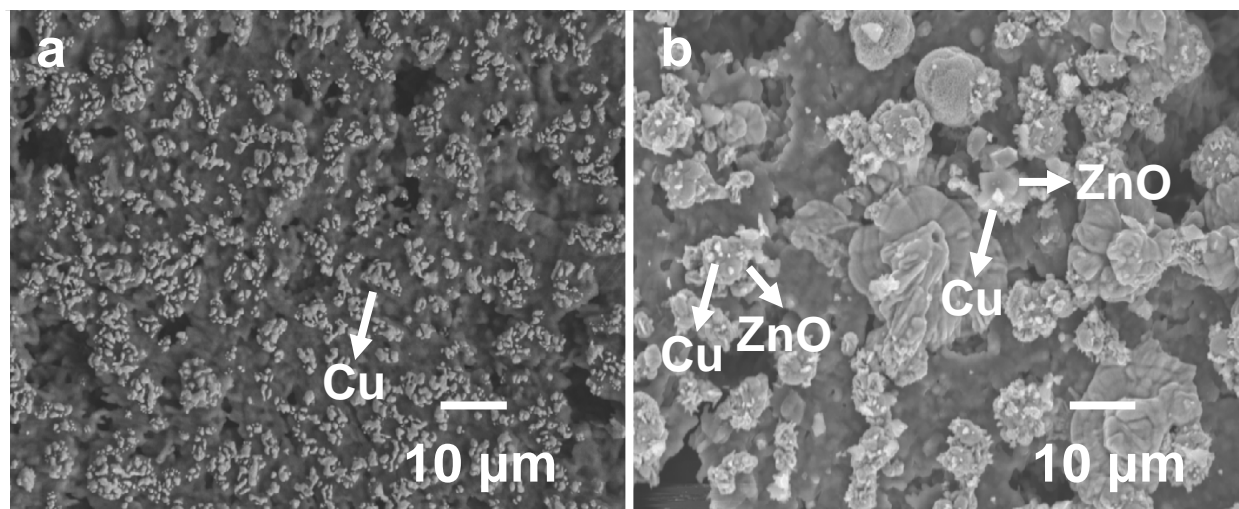


Figura 3.16. Imágenes SEM correspondientes a un canal de un monolito recubierto con Cu/ZrO_2 (a) y $CuZn/ZrO_2$ (b) después de reacción

La imagen del catalizador Cu/ZrO_2 muestra una muy buena dispersión y homogeneidad de las partículas, las áreas brillantes corresponden a zonas ricas en Cu . Sin embargo, la dispersión del Zn en el catalizador $CuZn/ZrO_2$ es pobre, como resultado de la existencia de agregados ricos en

zinc. Un exhaustivo análisis EDX sobre este catalizador muestra que la presencia de cobre está siempre asociada con la presencia de Zn, por consiguiente, existe un contacto íntimo entre ambos metales. Este hecho corrobora la diferencia en las características de reducción de los catalizadores sobre ZrO_2 que contienen Cu o CuZn. La interacción entre ambos metales es, por tanto, uno de los factores presumiblemente determinantes del buen comportamiento catalítico que presenta el catalizador CuZn/ ZrO_2 en el reformado con vapor de DME.

3.3. Pruebas catalíticas adicionales con los catalizadores Cu/ ZrO_2 y CuZn/ ZrO_2

Los buenos resultados catalíticos obtenidos con el catalizador CuZn/ ZrO_2 lo sitúan como una buena elección de cara a posibles aplicaciones industriales. Sin embargo es necesario realizar un estudio más profundo de sus características catalíticas. Por un lado conviene estudiar su estabilidad y por otro estudiar los cambios que pueden surgir en la actividad y la selectividad si se incrementa la alimentación o se varía el tiempo de contacto.

3.3.1. Estabilidad de los catalizadores Cu/ ZrO_2 y CuZn/ ZrO_2

Se ha realizado una prueba catalítica de estabilidad sobre un monolito recubierto con CuZn/ ZrO_2 y sus resultados se han comparado con los de un monolito recubierto con Cu/ ZrO_2 . Las condiciones experimentales que se han utilizado son:

Tratamiento de activación: 10% H_2/He , calentamiento de 298 K a 573 K a una velocidad de calentamiento de 10 K/min y 1 h a esta temperatura.

Caudal DME = 1 mL/min

Relación molar DME: H_2O = 1:3 (S/C = 1,5)

Caudal total = 100 mL/min

Velocidad espacial (VHSV) = 1300 h^{-1}

Temperatura de reacción: 753 K

En la figura 3.17 se representan los moles de H_2 , CO_2 , CO, CH_4 y MeOH por mol de DME convertido frente al tiempo de reacción. Después de un periodo de estabilización de 3 horas, el catalizador monolítico CuZn/ ZrO_2 presenta un caudal a la salida que contiene 5,4 moles H_2 / mol DME, 1,9 moles CO_2 / mol DME (siendo 6 y 2 los valores máximos esperables por la estequiometría de la reacción, respectivamente) y pequeñas cantidades de CO (0,9%) y CH_4 (0,3%). La concentración de metanol es inferior a 50 ppm. Bajo estas condiciones, el catalizador se mantiene muy estable tras 96 horas de reacción.

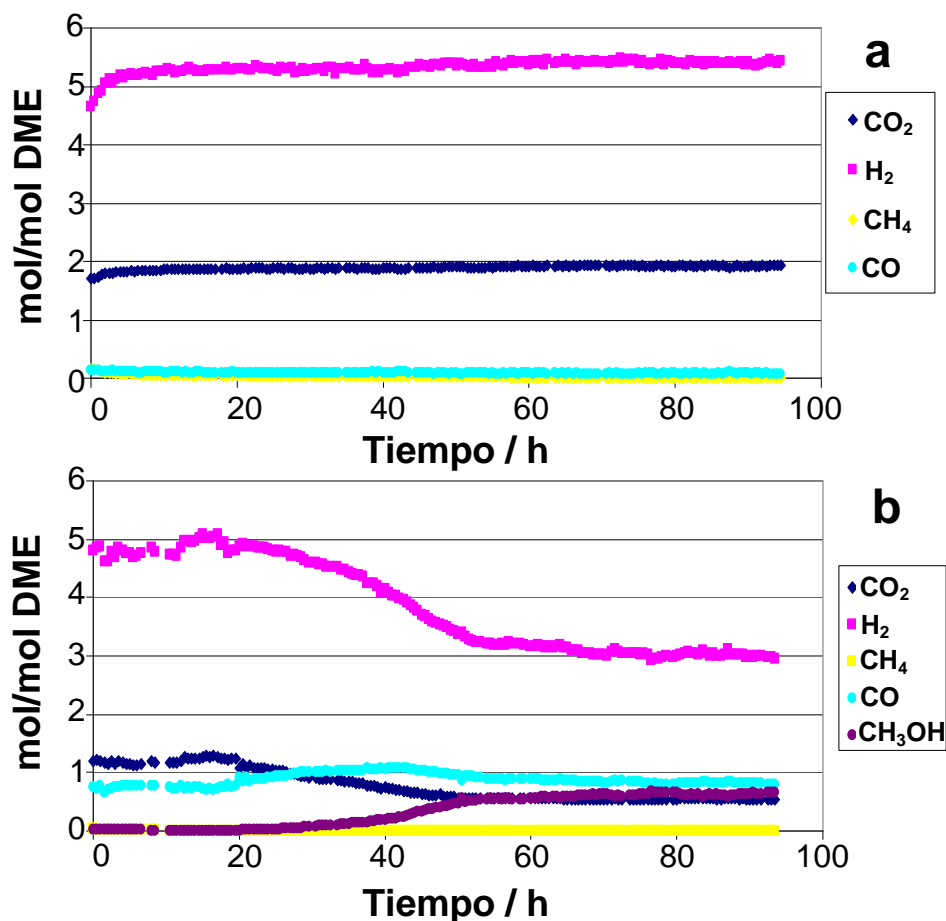


Figura 3.17. Prueba de estabilidad con los catalizadores monolíticos CuZn/ZrO₂ (a) y Cu/ZrO₂ (b)

El catalizador monolítico Cu/ZrO₂ muestra una severa desactivación entre las 20 y 50 h de reacción (1,4% desactivación / hora), la cual va acompañada de un aumento de la concentración de metanol. Este resultado señala que probablemente está teniendo lugar la sinterización del Cu en la superficie del catalizador y éste no es capaz de reformar el metanol formado por el ZrO₂. Por otro lado cabe remarcar que la cantidad de CO es superior en este caso, ya que la ausencia de partículas de ZnO no favorece la reacción de WGS.

Por consiguiente, el monolito que contiene CuZn/ZrO₂ constituye un catalizador activo, selectivo y estable para la reacción de reformado del DME con vapor de agua. La acidez del ZrO₂ es apropiada para transformar el DME a metanol sin promover la deposición de carbono, el Cu es activo para reformar el metanol y la presencia de ZnO favorece la reacción de WGS y estabiliza las partículas de Cu, obteniéndose como productos casi exclusivamente H₂ y CO₂ [134,139,141-143].

3.3.2. Variación en la alimentación y el tiempo de contacto con el catalizador CuZn/ZrO₂

La gran estabilidad mostrada por el catalizador CuZn/ZrO₂ bajo condiciones de reacción suscita que sea un buen candidato para posibles aplicaciones industriales. Dado que las condiciones de reacción utilizadas eran muy diluidas y alejadas de condiciones reales, se han realizado experimentos adicionales en los que, o bien se ha incrementado la alimentación de reactivos, o bien se ha variado el tiempo de contacto de los reactivos con la catalizador, para ver qué efecto tienen estas variaciones en la actividad y la selectividad.

La tabla 3.3 recoge los resultados catalíticos para el catalizador monolítico CuZn/ZrO₂ en la reacción de reformado del DME bajo las siguientes condiciones experimentales:

Tratamiento de activación: 10% H₂/He, calentamiento de 298 K a 573 K a una velocidad de calentamiento de 10 K/min y 1 h a esta temperatura.

Caudal DME = $5,3 \times 10^{-3}$ - $1,1 \times 10^{-2}$ mol_{DME}/h

Relación molar DME:H₂O = 1:3 (S/C = 1,5)

Caudal total = 20-100 mL/min

Velocidad espacial (VHSV) = 260-1300 h⁻¹

Temperatura de reacción: 753 K

VHSV / h ⁻¹	mol _{DME} /h	Conversión / %	Selectividad / %			
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
260	$5,3 \times 10^{-3}$	26,7	71,8	27,1	0,8	0,3
520	$5,3 \times 10^{-3}$	23,2	71,7	26,2	1,7	0,4
780	$5,3 \times 10^{-3}$	15,0	71,4	26,1	2,1	0,4
1040	$5,3 \times 10^{-3}$	13,8	71,4	25,7	2,5	0,4
1300	$5,3 \times 10^{-3}$	14,2	71,0	25,7	2,9	0,4
1300	$2,7 \times 10^{-3}$	56,0	70,4	25,5	3,7	0,4
1300	$1,1 \times 10^{-2}$	10,4	70,9	25,3	3,4	0,4

Tabla 3.3. Resultados catalíticos a 753 K y S/C=1,5 del catalizador monolítico CuZn/ZrO₂ bajo diferentes cargas de DME y tiempos de contacto

Los resultados de la tabla indican que, tal y como era predecible, la conversión de DME aumenta cuando disminuye el valor de VHSV, ya que los reactivos están más tiempo en contacto con la superficie de catalizador y puede transformarse en mayor cantidad.

Cabe destacar que el incremento de conversión de DME no afecta prácticamente a la distribución de productos, siendo H₂ y CO₂ los productos mayoritarios de la reacción en todos los casos. De hecho, al aumentar el tiempo de contacto, puede tener lugar la reacción de WGS en

mayor proporción, tal y como sucede en un esquema típico de reacciones consecutivas, y la cantidad de CO disminuye progresivamente mientras que las cantidades de H₂ y CO₂ aumentan. Además, las variaciones en la carga de DME tampoco han mostrado una variación significativa en la distribución de productos, incluso a un nivel de conversión del 56%.

La cantidad de CH₄ se mantiene prácticamente constante a lo largo del experimento mientras que la cantidad de CO varía en función del tiempo de contacto. Este hecho es indicativo que la reacción de descomposición de DME está más favorecida que la reacción de metanación de CO, ya que si estuviera ésta favorecida, al variar la cantidad de CO variaría la cantidad de CH₄.

3.4. Estudio DRIFTS de los catalizadores soportados sobre ZrO₂

La espectroscopia DRIFT (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) es una técnica que permite caracterizar las especies que se adsorben en la superficie de un catalizador bajo condiciones de reacción y, de esta manera, elucidar el mecanismo de reacción. En el anexo C.8 se detalla el equipamiento utilizado y el procedimiento mediante el cual se han llevado a cabo los análisis.

Se ha estudiado mediante esta técnica la desorción térmica programada (TPD) del DME entre 298 y 873 K, para comprobar las especies intermedias adsorbidas en el catalizador y así tener indicios de cual puede ser el mecanismo de reacción en las muestras ZrO₂, Cu/ZrO₂, Zn/ZrO₂ y CuZn/ZrO₂. Estos resultados se han comparado con los obtenidos a partir de la descomposición del metanol en el mismo intervalo de temperaturas, ya que es el intermedio principal del proceso de reformado del DME.

A pesar de que la reacción de reformado de DME requiere vapor de agua, para estos experimentos no es necesaria ya que la superficie del catalizador ya contiene grupos hidroxilo y, además, la presencia de vapor de agua enmascararía la mayor parte de las bandas.

3.4.1. Desorción y evolución del MeOH con la temperatura

La adsorción del metanol a temperatura ambiente tiene lugar de forma similar en todos los catalizadores, la cual se ha estudiado mediante las bandas C-H observadas en la zona de los metilos, los grupos OH y las bandas del enlace C-O. En la figura 3.18 se muestran las bandas en la zona de los metilos para todos los catalizadores a 298 K.

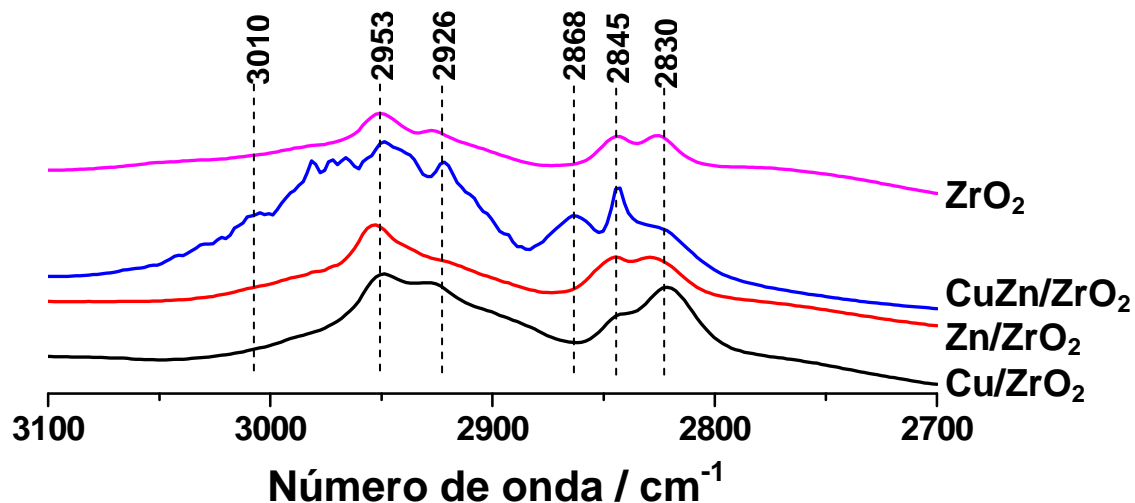


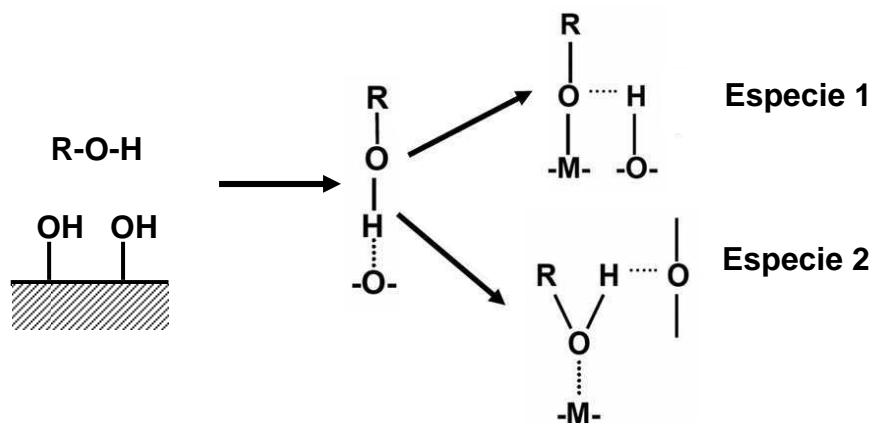
Figura 3.18. Comparación de las bandas observadas en la zona de los metilos a 298 K

La asignación de estas bandas se recoge en la siguiente tabla (tabla 3.4) [144]:

Núm. onda / cm^{-1}	Vibración
2830	<i>Bending</i> simétrico (especie 1)
2845	<i>Bending</i> simétrico (especie 2)
2868	<i>Bending</i> asimétrico (especie 1)
2926	<i>Stretching</i> simétrico (especie 1)
2953	<i>Stretching</i> simétrico (especie 2)
3010	<i>Stretching</i> asimétrico (especie 1)

Tabla 3.4. Asignación de las bandas en la zona de los metilos al adsorber MeOH a 298 K

La especie 1 corresponde a una especie tipo “metoxi” (CH_3O^-) que interacciona con la superficie del catalizador. La especie 2 corresponde a una molécula de metanol no disociada, tal y como se muestra en el esquema siguiente (3.1):



Esquema 3.1. Especies presentes al interaccionar el MeOH con la superficie de ZrO_2 a 298 K ($\text{R}=\text{CH}_3$)

Observando el conjunto de bandas en la región de los metilos (figura 3.18) que presentan los diferentes catalizadores estudiados, se puede comprobar cómo ambas especies están presentes en cada uno de los catalizadores. Las bandas asimétricas de la especie metoxi solamente se aprecian en el catalizador que contiene Cu y Zn. La presencia de la especie 2 se hace patente, además, por la banda negativa de vibración de los grupos OH a 3700 cm^{-1} , adsorbidos sobre el ZrO_2 como consecuencia de su participación en la especie, y por la aparición de nueva banda muy intensa correspondiente a la vibración del enlace C-O a 1035 cm^{-1} .

Estudios anteriores describen que es la especie metoxi la que posteriormente evoluciona a CO_2 , aunque al aumentar la temperatura la intensidad de ambas especies disminuye, por lo tanto, es posible que exista algún tipo de equilibrio entre ambas en la superficie del catalizador [144,145]. A continuación se detalla la evolución de las especies con la temperatura para cada catalizador.

3.4.1.a. Catalizador Cu/ZrO₂

En la figura 3.19 se muestra la evolución de las bandas con la temperatura después de adsorber MeOH en la superficie del catalizador Cu/ZrO₂.

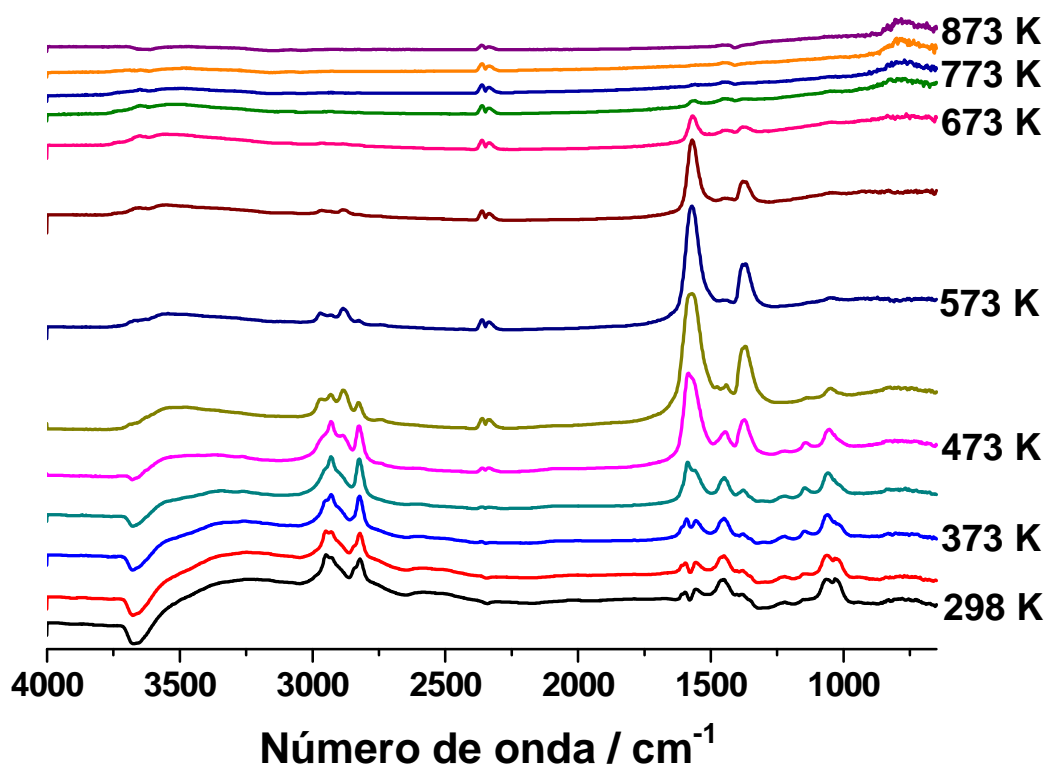


Figura 3.19. Espectros DRIFT de la desorción de MeOH con temperatura sobre el catalizador Cu/ZrO₂

La asignación de las bandas se ha basado en el estudio que realizó Bianchi en el año 1993 sobre las bandas de adsorción en IR que aparecían al interaccionar el CO y el CO₂ con la superficie de catalizadores de ZrO₂ en presencia de Cu y/o Zn [146,147].

A temperatura ambiente se aprecian bandas de las dos especies de metanol descritas anteriormente. Al aumentar la temperatura, a partir de 423 K aparecen dos bandas a 1380 y 1580 cm⁻¹, las cuales adquieren su máximo a 573 K (figura 3.20). En principio, estas bandas pueden asociarse a especies de tipo formiato o carbonato [145,147,148].

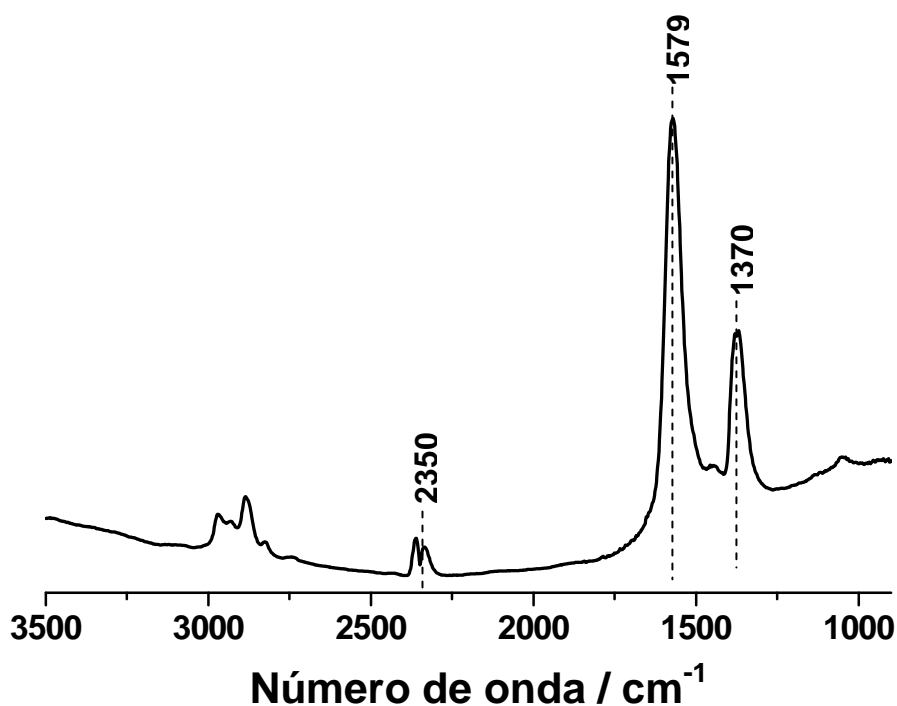
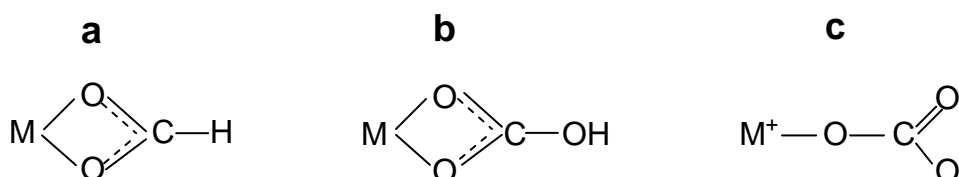


Figura 3.20. Espectro DRIFT después de adsorber MeOH sobre Cu/ZrO₂ a 573 K

A partir de 423 K aparecen dos bandas a 2300 cm⁻¹ las cuales pertenecen a CO₂ gas y permanecen presentes en todos los espectros hasta 873 K. La ausencia de bandas alrededor de 1220, 1330 y 1520 cm⁻¹ permiten descartar especies de tipo bicarbonato (esquema 3.2). La ausencia de bandas en 1250 y 1450 cm⁻¹ permiten descartar especies de tipo carbonato, por consiguiente, las bandas pueden asignarse a una especie tipo formiato (esquema 3.2):



Esquema 3.2. Estructura de las especies formiato (a), bicarbonato bidentado (b) y carbonato monodentado (c)

Las especies tipo formiato pueden formarse a partir de la reacción entre los grupos metoxi y grupos OH adsorbidos en la superficie del catalizador [149]. Las especies tipo formiato pueden evolucionar a carbonatos monodentados (esquema 3.2) si reaccionan con otros grupos OH adsorbidos o bien con moléculas de agua [150], estas nuevas especies presentan una banda adicional a 1450 cm^{-1} la cual se observa a partir de 373 K. Sin embargo, la evolución de las especies tipo formiato a carbonatos monodentados no es tan evidente, dado que puede haber confusión en las bandas.

La especie metoxi presenta una banda a 1460 cm^{-1} correspondiente al enlace M-O, la cual disminuye al aumentar la temperatura. En cambio, a partir de 373 K esta banda empieza a aumentar nuevamente mientras aparecen las bandas de tipo formiato. Las bandas de estas especies crecen hasta 473 K, temperatura a partir de la cual únicamente crecen las bandas de formiato hasta 573 K.

Esta evolución podría explicarse de la siguiente manera: al comenzar a aumentar la temperatura disminuyen las bandas de metoxi, especie que evoluciona a especies tipo formiato y carbonato monodentado. A 473 K la banda OH aumenta en intensidad y por tanto, las bandas de carbonato disminuyen porque el formiato ya no tiene accesibles tantos grupos OH para evolucionar.

A partir de 573 K los formiatos disminuyen en intensidad y dado que únicamente se observa CO_2 gas a partir de esta temperatura, es indicio de que las especies tipo formiato se acaban desorbiendo como CO_2 .

3.4.1.b. Catalizador Zn/ZrO₂

En este caso, tal y como se aprecia en la figura 3.21, a partir de 323 K aparecen las bandas de CO_2 , formiato y carbonato monodentado. Las bandas evolucionan de forma similar al caso del catalizador que contiene Cu, aunque en este caso los formiatos comienzan a descomponerse a temperatura más elevada, a partir de 623 K. La aparición de CO_2 a temperaturas más bajas se atribuye a la presencia de Zn, ya que favorece la reacción de WGS.

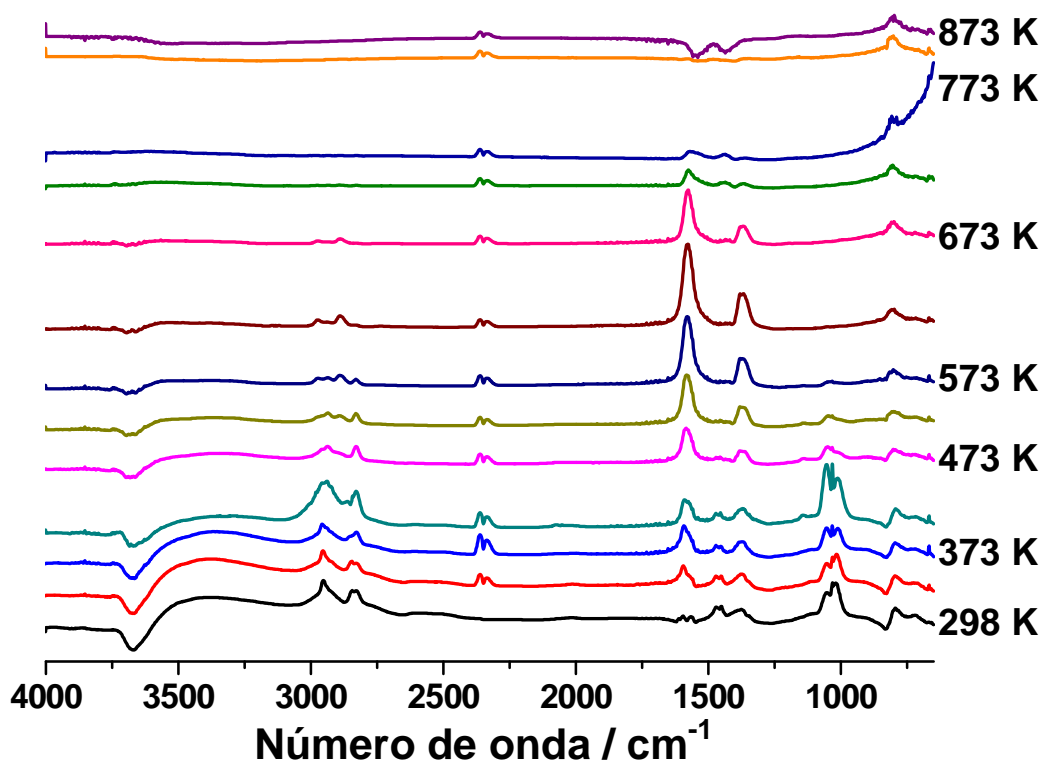


Figura 3.21. Espectros DRIFT de la desorción de MeOH con temperatura sobre el catalizador Zn/ZrO₂

3.4.1.c. Catalizador CuZn/ZrO₂

En la figura 3.22 se muestra la descomposición del metanol sobre el catalizador de CuZn/ZrO₂.

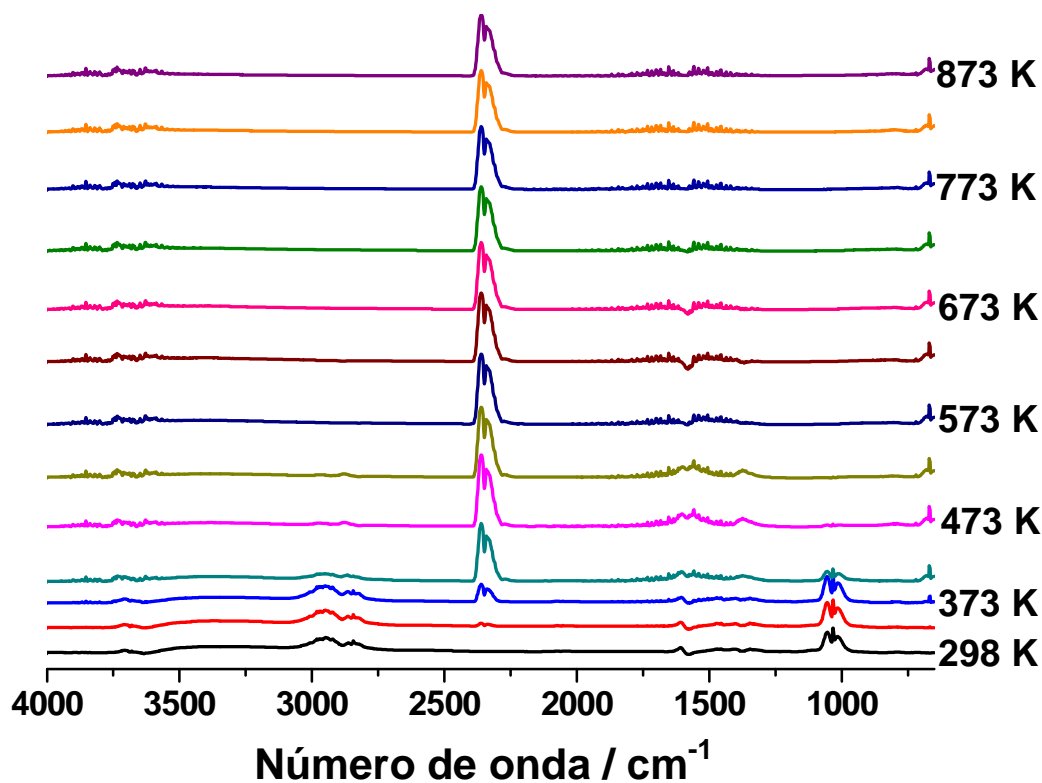


Figura 3.22. Espectros DRIFT de la desorción de MeOH con temperatura sobre el catalizador CuZn/ZrO₂

Las bandas que corresponden a las dos especies de metanol adsorbido en la superficie disminuyen en intensidad al aumentar la temperatura, desapareciendo a 473 K. A partir de 323 K aparecen las bandas de CO₂ gas a 2350 cm⁻¹ [151,152] y se mantienen durante todo el experimento y en gran intensidad, comparándolas con las bandas de CO₂ de los catalizadores que contenían uno de los dos metales como fase activa. Entre 373 y 573 K aparecen unas bandas débiles a 1375 y 1560 cm⁻¹ que se corresponden con especies de tipo formiato.

La presencia simultánea de Cu y Zn favorecen de forma significativa la transformación de metanol sobre ZrO₂, ya que no se aprecian apenas intermedios, a diferencia de los casos estudiados anteriormente.

3.4.1.d. Catalizador ZrO₂

Se ha realizado el mismo experimento con el catalizador que únicamente contiene ZrO₂ y así poder evaluar cual es el papel del soporte en la descomposición del metanol. A continuación se muestran los espectros de la desorción de metanol sobre ZrO₂ (figura 3.23):

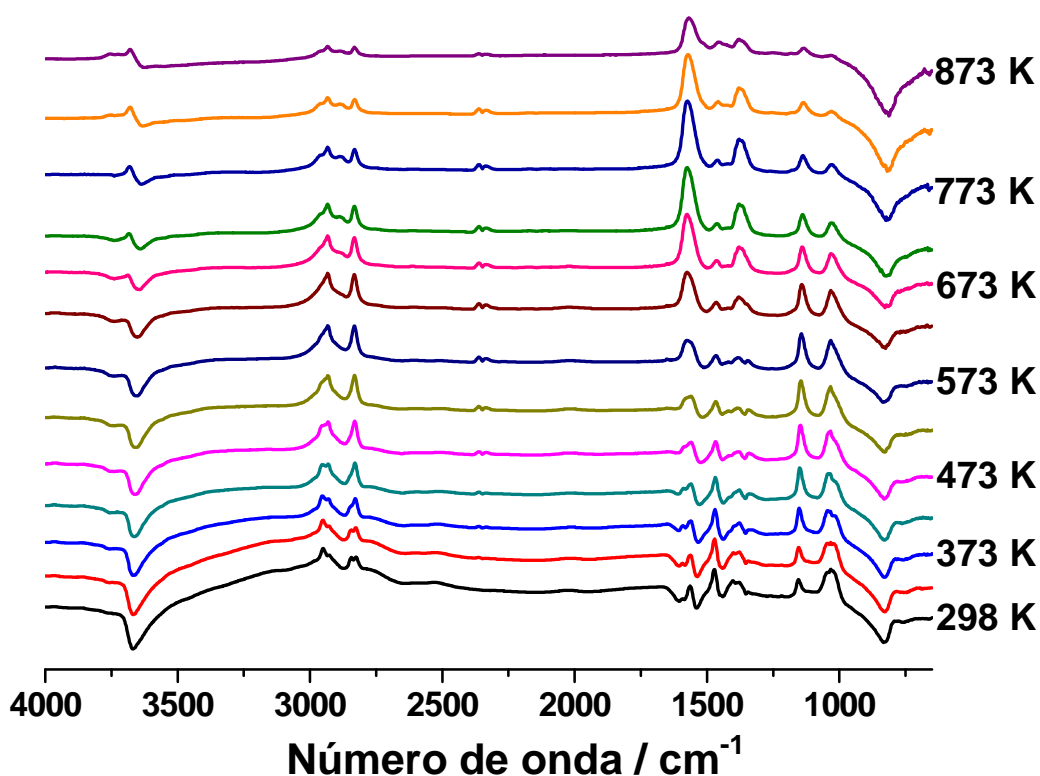


Figura 3.23. Espectros DRIFT de la desorción de MeOH con temperatura sobre el catalizador ZrO₂

A temperatura ambiente se observa una intensa banda negativa a 3650 cm^{-1} aproximadamente, que se corresponde a grupos hidroxilo que interaccionan fuertemente con la superficie de ZrO_2 . También se observan las bandas correspondientes a las dos especies diferentes de metanol adsorbido en la superficie: metanol intacto y especie metoxi.

Al aumentar la temperatura, todas las bandas correspondientes a las especies de metanol adsorbidas disminuyen. Las bandas de metanol intacto adsorbido desaparecen a 573 K , mientras que las bandas de las especies tipo metoxi se mantienen hasta 873 K , lo que significa que estas especies se encuentran fuertemente adsorbidas sobre el ZrO_2 y, por tanto, son muy poco reactivas. La disminución de la intensidad de estas bandas está relacionada con la aparición de bandas de CO_2 , el cual se origina por la reacción de las especies metoxi con grupos hidroxilo de la superficie.

En la figura 3.24 muestra en detalle las bandas que se observan entre 980 y 1700 cm^{-1} a 573 K . La banda a 1036 corresponde a la vibración del enlace C-O del metanol intacto adsorbido. Además aparecen bandas de especies de tipo formiato (1350 y 1579 cm^{-1}) y de posibles especies tipo carbonato a 523 K . Tal y como se comentó anteriormente, las bandas de las especies tipo carbonato (1350 , 1450 y 1470 cm^{-1}) pueden confundirse con las bandas de especies metoxi (1146 , 1389 , 1406 y 1470 cm^{-1}), por lo que es complicado identificar exactamente qué especies están presentes.

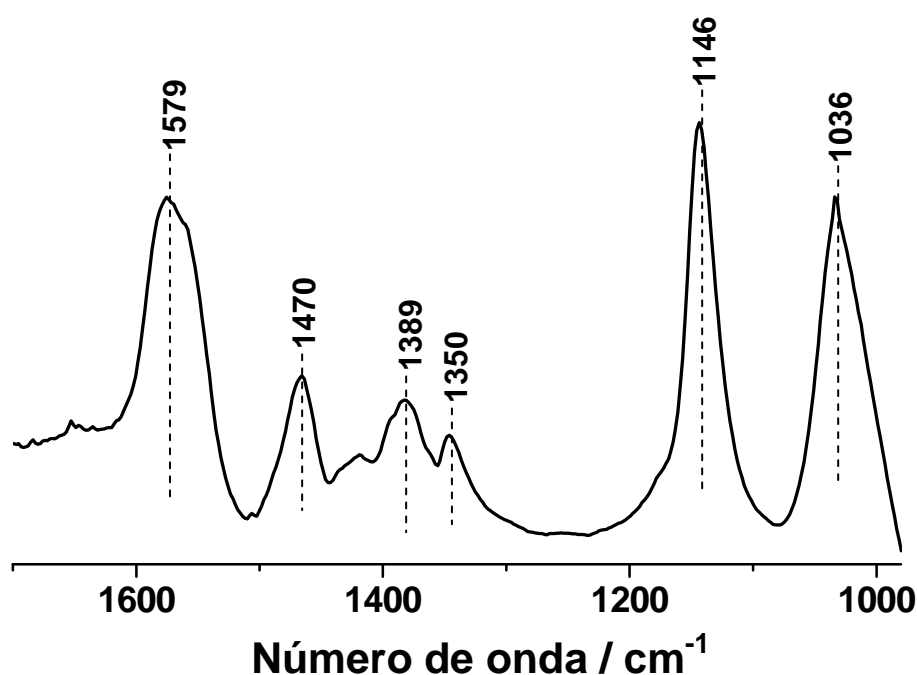


Figura 3.24. Espectros DRIFT de la desorción de MeOH a 573 K sobre el catalizador ZrO_2

Para los cinco catalizadores estudiados, la adsorción y reacción de metanol tiene lugar de forma similar: a temperatura ambiente el metanol se adsorbe de dos formas diferentes (especie metoxi o especie intacta). Estas especies pueden reaccionar con grupos hidroxilo adsorbidos en la superficie para formar especies tipo formiato, las cuales a su vez, pueden reaccionar con otros grupos hidroxilo para formar especies tipo carbonato. Tanto las especies intermedias tipo formiato como carbonato se desorben de la superficie como CO_2 .

Según los resultados presentados, el catalizador CuZn/ZrO_2 es el que genera CO_2 a menor temperatura y en mayor intensidad, observándose únicamente pequeñas bandas correspondientes a especies intermedias tipo formiato. La presencia de ambos metales facilita la interacción de las especies metoxi con los hidroxilos de la superficie del ZrO_2 para desorberse en forma de CO_2 .

En la tabla 3.5 se compilan a modo de resumen las proporciones de las especies observadas tras la adsorción de MeOH a 573 K en todos los catalizadores estudiados. A esta temperatura el catalizador que únicamente contiene ZrO_2 muestra una mayor proporción de especie metoxi frente a las otras especies. La presencia de Cu o Zn facilita la evolución de las especies metoxi a especies formiato, siendo éstas las mayoritarias en ambos catalizadores. Por último, la coexistencia de ambos metales facilita la evolución de los intermedios a CO_2 gas, siendo ésta la única especie observada a esta temperatura.

Catalizador	Metoxi	Formiato	CO_2
ZrO_2			
Cu/ZrO_2			
Zn/ZrO_2			
CuZn/ZrO_2			

Tabla 3.5. Proporción de las especies observadas tras la adsorción de MeOH a 573 K en los catalizadores soportados sobre ZrO_2

3.4.2. Desorción y evolución del DME con la temperatura

Las bandas observadas durante los experimentos DRIFTS en los que se adsorbe DME muestran intensidades mucho más débiles que las obtenidas en los experimentos que se adsorbe metanol, hecho que sugiere que la interacción entre el DME y los catalizadores es más débil y, por tanto, menos reactiva.

En primer lugar se han analizado las principales bandas observadas a temperatura ambiente para todos los catalizadores estudiados. Por un lado se han estudiado las bandas en la zona de los metilos (figura 3.25) y posteriormente las bandas observadas en el rango entre 1000 y 1800 cm^{-1} (figura 3.26).

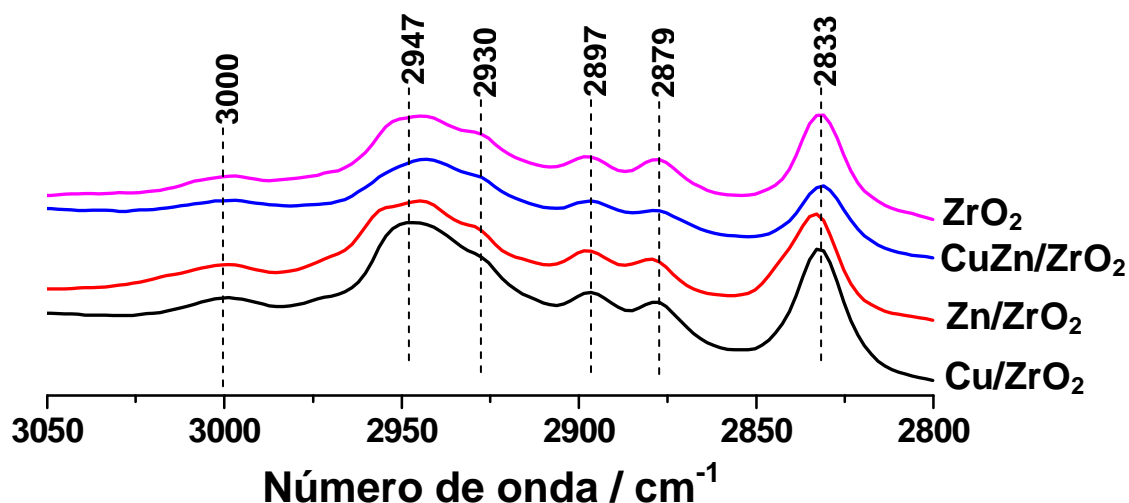


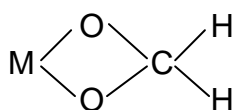
Figura 3.25. Comparación de las bandas observadas en la zona de los metilos a 298 K para todos los catalizadores tras la adsorción de DME a temperatura ambiente

La asignación de las bandas en la zona C-H de los metilos se detalla en la tabla 3.6, comparándola con las bandas observadas en la adsorción del metanol. La adsorción de DME en la superficie de los catalizadores muestra únicamente bandas de la especie metoxi, tal y como era previsible. En ningún caso se observan picos de metanol intacto ni se observan durante todo el experimento.

Núm. onda / cm^{-1} (MeOH)	Núm. onda / cm^{-1} (DME)	Vibración
2830	2833	<i>Bending</i> simétrico (especie 1)
2845	-	<i>Bending</i> simétrico (especie 2)
2868	-	<i>Bending</i> asimétrico (especie 1)
2926	2930	<i>Stretching</i> simétrico (especie 1)
2953	-	<i>Stretching</i> simétrico (especie 2)
3010	3000	<i>Stretching</i> asimétrico (especie 1)

Tabla 3.6. Asignación de las bandas en la zona de los metilos al adsorber MeOH o DME a 298 K

En la adsorción de DME se observan una serie de bandas a 2879, 2897 y 2947 cm^{-1} que no aparecían en los experimentos de adsorción de metanol. La banda de 2897 cm^{-1} junto con las pequeñas bandas que se han observado a 1560 y 1380 cm^{-1} hacen pensar que a temperatura ambiente ya hay presencia de especies tipo formiato. Las bandas a 2879 y 2947 cm^{-1} se pueden asignar, junto a una banda a 1475 cm^{-1} (figura 3.26) a una especie tipo oximetileno, cuya estructura se muestra en el esquema 3.3:



Esquema 3.3. Estructura de la especie tipo oximetileno

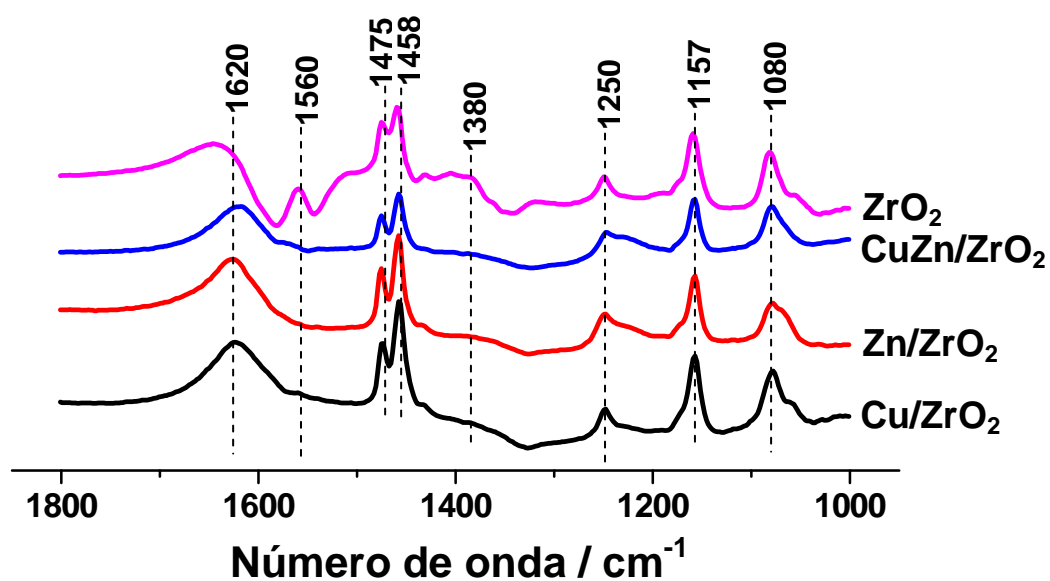


Figura 3.26. Comparación de las bandas observadas en la zona 1000-1800 cm^{-1} a 298 K para todos los catalizadores

En la figura 3.26 se puede apreciar cómo en este intervalo de número de onda también se observan las mismas bandas para todos los catalizadores a temperatura ambiente.

Las bandas a 1080, 1157 y 1458 cm^{-1} pertenecen a especies tipo metoxi, junto con las observadas en la zona de los metilos. Las bandas a 1250, 1380 y 1620 cm^{-1} , junto con la banda ancha a 3600 cm^{-1} se ajustan adecuadamente a una especie tipo bicarbonato bidentado (esquema 3.2).

La banda a 1475 cm^{-1} , como se ha comentado anteriormente, se podría asignar a una especie tipo oximetileno. De forma minoritaria, se observan pequeñas bandas en la zona de 2000 cm^{-1} . Estas bandas se podrían corresponder a DME sin disociar. La presencia de esta especie debería estar acompañada por bandas alrededor de 1100-1200 y 1450 cm^{-1} , pero su intensidad es previsible que sea bastante baja y por lo tanto pueden estar enmascaradas en los picos descritos anteriormente.

3.4.2.a. Catalizador Cu/ZrO₂

La figura 3.27 muestra los espectros DRIFT de la evolución con la temperatura de las especies tras adsorber DME.

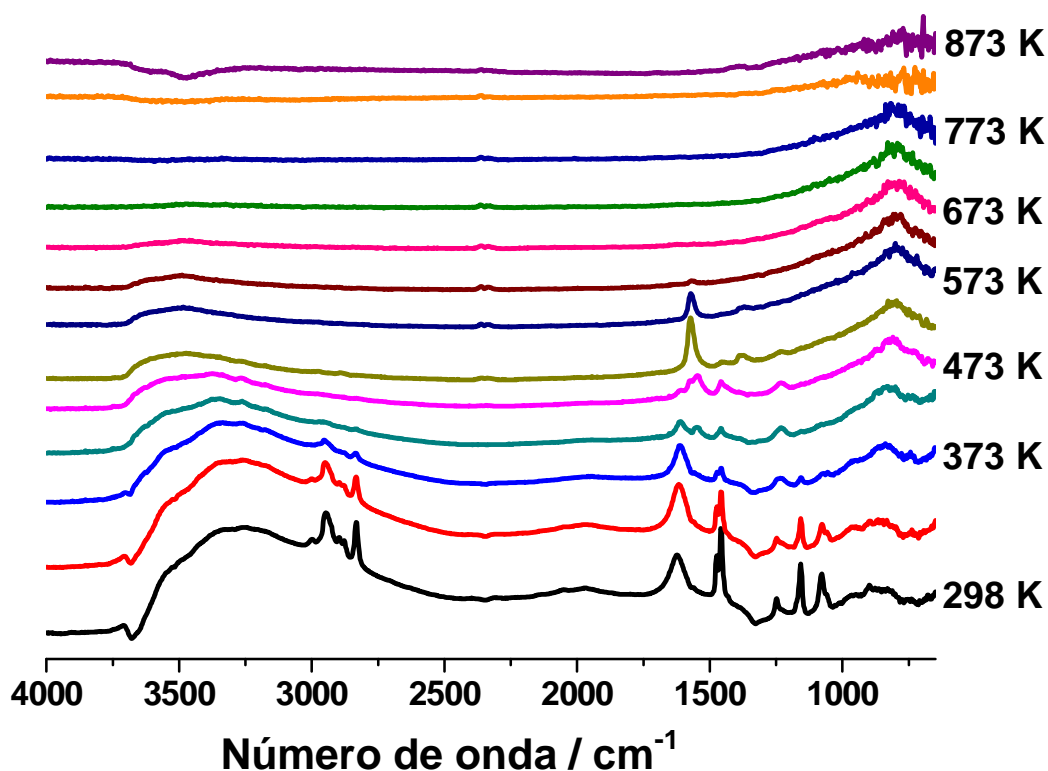


Figura 3.27. Espectros DRIFT de la desorción de DME con temperatura sobre el catalizador Cu/ZrO₂

Entre 298 y 373 K coexisten las especies metoxi, oximetileno, DME y bicarbonato bidentado, aunque al aumentar la temperatura éstas disminuyen en intensidad. A partir de 423 K ya no se aprecian las bandas de especie metoxi y oximetileno, en cambio, aparecen las bandas típicas de especies tipo formiato, cuya intensidad crece con la temperatura hasta 523 K. Cabe destacar que el aumento de la intensidad de las bandas de formiato viene acompañado de la disminución de las bandas de bicarbonato bidentado.

A partir de 523 K, aparecen las bandas típicas del CO₂ gas (2350 cm⁻¹) y tanto las bandas de formiato como las de bicarbonato bidentado disminuyen hasta desaparecer a 673 K, temperatura a partir de la cual únicamente se observan los picos característicos del CO₂.

3.4.2.b. Catalizador Zn/ZrO₂

A continuación se muestran los espectros DRIFT tras la adsorción de DME sobre el catalizador de Zn/ZrO₂.

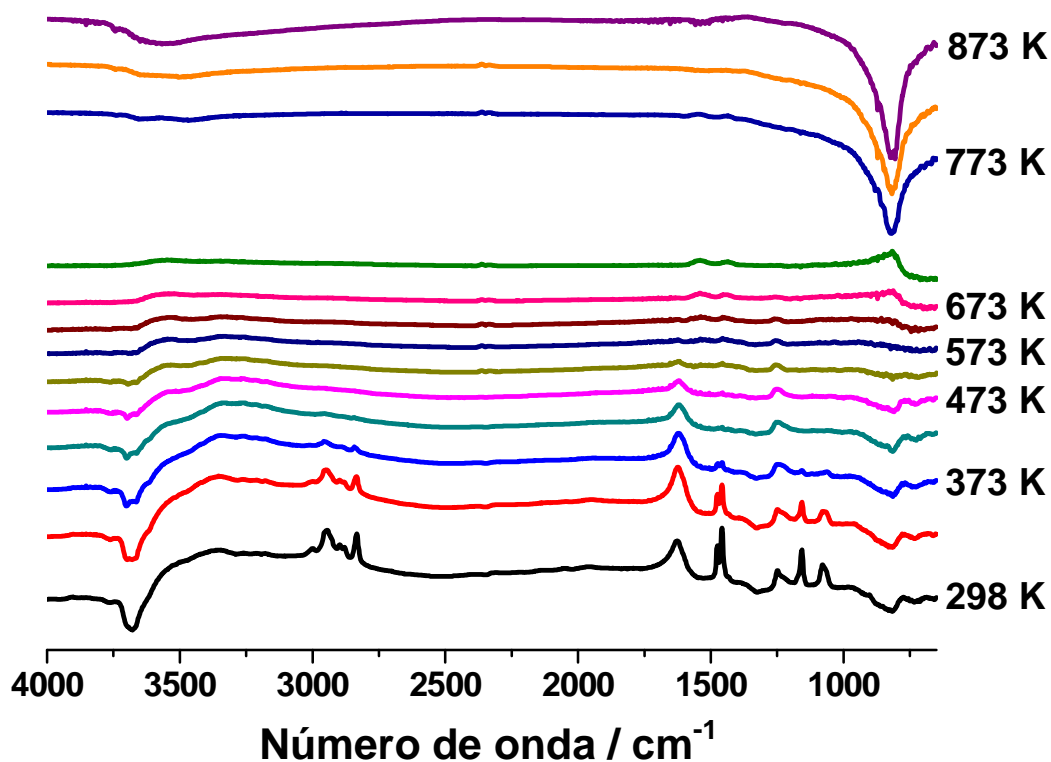


Figura 3.28. Espectros DRIFT de la desorción de DME con temperatura sobre el catalizador Zn/ZrO₂

En este caso la evolución de las bandas es similar a la observada con el catalizador anterior. No obstante en este caso a partir de 423 K únicamente existen bandas de bicarbonato bidentado y hasta 623 K no aparecen las bandas de formiato. Hasta 773 K existen ambas especies,

temperatura a partir de la cual comienza a disminuir su intensidad. Las bandas de CO_2 aparecen a 573 K y se mantienen hasta el final del experimento.

3.4.2.c. Catalizador CuZn/ZrO₂

En la figura 3.29 se muestran los espectros DRIFT tras la reacción del DME sobre el catalizador que contiene CuZn/ZrO₂ al aumentar la temperatura.

En este caso cabe destacar que las bandas de formiato aparecen a temperatura más baja, 423 K, y a 473 K no se aprecia la banda de bicarbonato bidentado a 1620 cm^{-1} . Dado que aún se observa la banda a 1250 cm^{-1} , es posible que el bicarbonato bidentado haya evolucionado a bicarbonato monodentado (la banda de 1620 se desplaza a 1520 cm^{-1} aproximadamente), pero como en esa posición aparece también la banda de formiato, es difícil de asegurar si efectivamente ha tenido lugar dicha evolución.

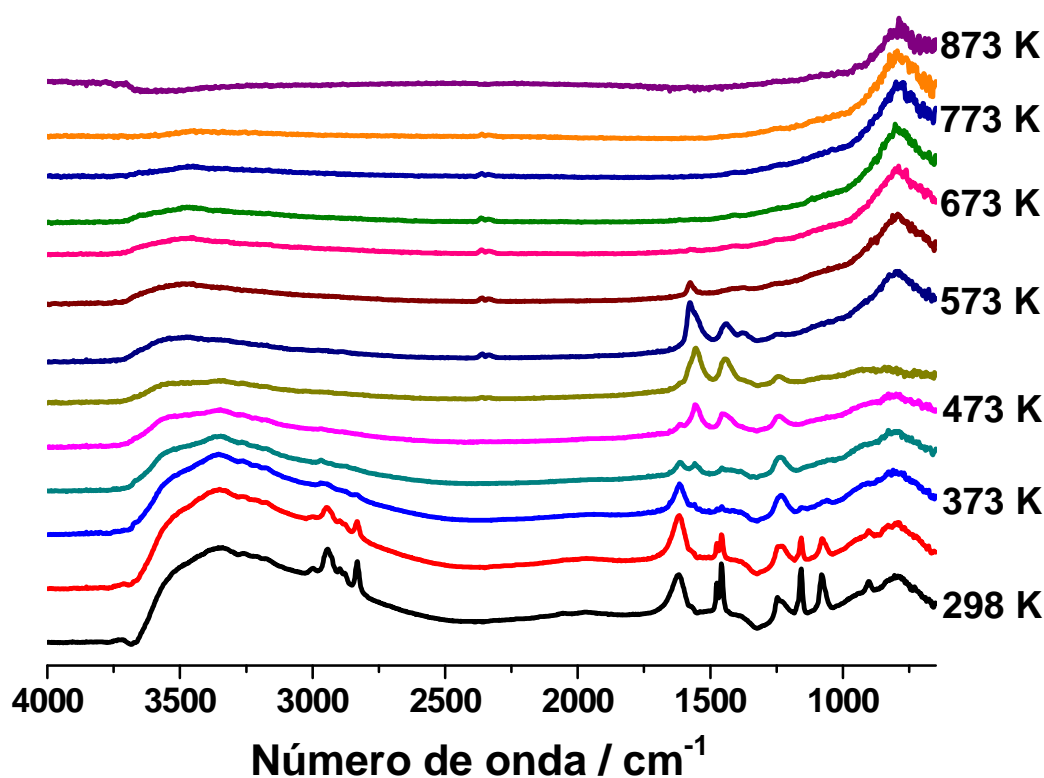


Figura 3.29. Espectros DRIFT de la desorción de DME con temperatura sobre el catalizador CuZn/ZrO₂

A partir de 523 K disminuye la intensidad de las bandas de bicarbonato y crecen las de formiato, las cuales no empiezan a disminuir hasta que no se alcanza la temperatura de 623 K. A partir de 673 K únicamente se aprecian bandas de CO_2 , el cual comenzó a aparecer aproximadamente a una temperatura de 473 K.

Éste es el caso en el que las especies tipo formiato aparecen a temperatura más baja, por lo que es posible que, dados los buenos resultados catalíticos de este catalizador, esta especie sea el intermedio clave en la reacción de reformado.

3.4.2.d. Catalizador ZrO_2

En este caso a temperatura ambiente se aprecian las mismas bandas descritas en el resto de casos: DME, especie metoxi, oximetileno, bicarbonato bidentado y también se observan bandas de formiato de mayor intensidad. A 1416 cm^{-1} aparece una banda que se podría corresponder con una especie carbonato monodentado (esquema 3.2). A 573 K empiezan a disminuir las bandas de bicarbonato bidentado, mientras que las de formiato continúan aumentando hasta 723 K.

Las bandas de CO_2 gas aparecen a partir de 473 K y se mantienen durante el resto del experimento. A 873 K se observan bandas de CO_2 , formiato y carbonato monodentado.

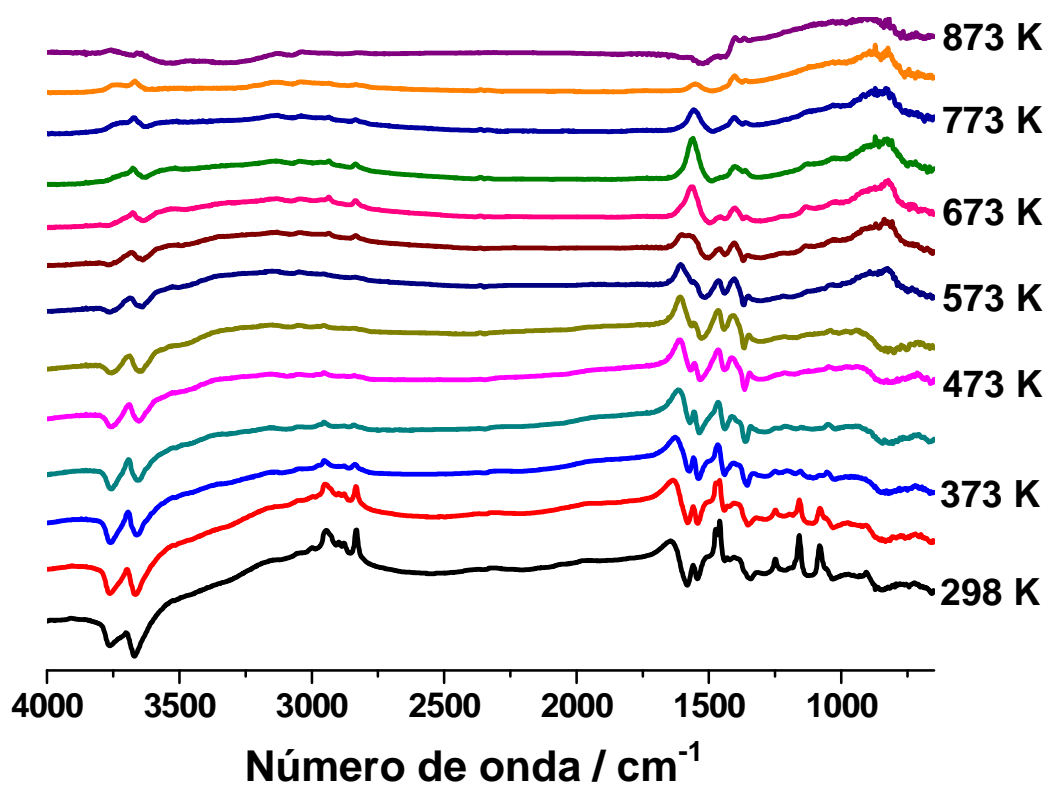


Figura 3.30. Espectros DRIFT de la desorción de DME con temperatura sobre el catalizador ZrO_2

3.4.3. Conclusiones de la evolución de las especies adsorbidas con la temperatura a partir de la adsorción de MeOH y DME

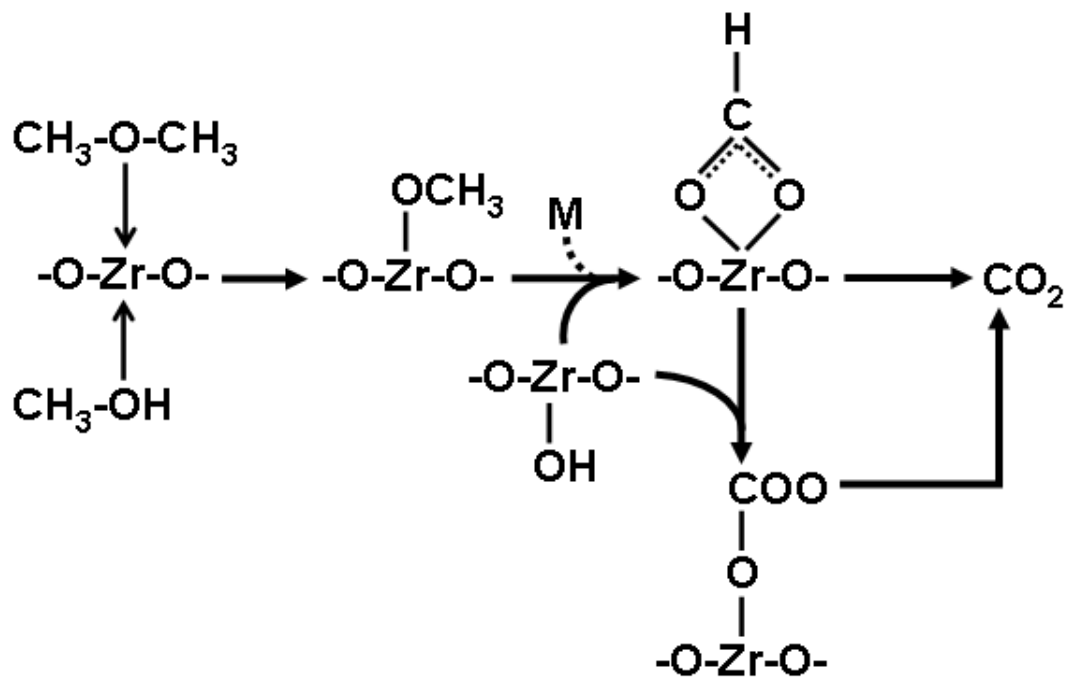
La reactividad de MeOH y DME tiene lugar de forma similar sobre los catalizadores estudiados, siendo la diferencia más notable la menor reactividad del DME, lo que significa que hace falta más temperatura para que las transformaciones tengan lugar.

La adsorción de MeOH sobre la superficie de los catalizadores a temperatura ambiente da lugar a dos especies diferentes: especies tipo metoxi y moléculas de metanol intactas. Al aumentar la temperatura, las especies metoxi pueden reaccionar con grupos hidroxilo adsorbidos en la superficie dando lugar a la formación de especies tipo formiato, especialmente en presencia de Cu y/o Zn. Posteriormente, éstas pueden evolucionar a carbonatos monodentados o bien se pueden desorber en forma de CO₂ y H₂.

Por su parte, la adsorción de DME sobre la superficie de los catalizadores a temperatura ambiente da lugar a especies tipo metoxi y especies tipo oximetileno. También se observan otras especies pero sus bandas muestran poca intensidad, como bicarbonatos bidentados y DME intacto.

En ambos casos se ha comprobado como la evolución de las especies con la temperatura convergen en un tipo concreto de especie intermedia, la especie tipo formiato. Los catalizadores que han mostrado un mejor comportamiento catalítico son en los que las especies tipo formiato aparecen a temperaturas más bajas y, por lo tanto, tienen un papel significativo como intermedio de reacción.

A continuación se muestra un esquema donde se recoge un posible mecanismo de la reactividad de las especies en superficie, según los resultados obtenidos en estos experimentos:



Esquema 3.4. Proceso esquemático de descomposición del MeOH y DME sobre catalizadores de M/ZrO₂

4. Reformado de DME en condiciones diluidas con catalizadores monolíticos que contienen Pd

La reacción de reformado de DME también se ha estudiado empleando metales nobles como fase activa. Existen varios ejemplos en la literatura de catalizadores que contienen paladio, rodio y/o platino. Sin embargo, no se han estudiado tan extensamente como los catalizadores que contienen Cu y Zn.

Este capítulo está dedicado al estudio de los catalizadores monolíticos que contienen los diversos soportes preparados y un 1% de paladio como fase activa en la reacción de reformado de DME. Se ha determinado el tamaño de partícula mediante microscopía TEM para calcular la dispersión del Pd en la superficie de cada soporte e intentar relacionarla con la actividad catalítica.

Por otro lado se ha realizado una comparativa entre el rendimiento de H₂ con los parámetros de acidez del soporte o la dispersión del paladio para intentar esclarecer si alguno de estos parámetros tiene mayor influencia en la obtención de hidrógeno.

Se han estudiado los intermedios de reacción mediante espectroscopia DRIFT y se han comparado con los que se obtenían en la transformación del MeOH y DME sobre la superficie de ZrO₂.

Para poder comparar los resultados catalíticos, las condiciones de la reacción de reformado de DME con los catalizadores monolíticos que contienen Pd son las mismas que las utilizadas con los catalizadores que contienen Cu y/o Zn:

Tratamiento de activación: 10% H₂/He, calentamiento de 298 K a 573 K a una velocidad de 10 K/min y 1 h a esta temperatura.

Caudal DME = 1 mL/min

Relación molar DME:H₂O = 1:3 (S/C = 1,5)

Caudal total = 100 mL/min

Velocidad espacial (VHSV) = 1300 h⁻¹

Temperatura de reacción: estabilización durante 30 min a 473 K. De 473 a 823 K a una velocidad de calentamiento de 2 K/min y 10 min a 823 K.

4.1. Evaluación del comportamiento catalítico

A continuación se presentan los gráficos de barras donde se representa el rendimiento a cuatro temperaturas diferentes (633, 693, 753 y 823 K), análogos a los utilizados en el capítulo anterior. Se han representado los resultados de los catalizadores que contienen paladio como fase activa y se han comparado con los resultados presentados en el capítulo anterior de los catalizadores que no contienen metales, con tal de determinar el efecto de la adición de paladio.

4.1.1. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/Al₂O₃

El catalizador monolítico que contiene alúmina, típico soporte utilizado en la reacción de reformado de DME, es muy activo para la hidratación del DME para producir metanol a baja temperatura, dadas sus características ácidas (tabla 2.4). A alta temperatura el metanol es convertido mayoritariamente a H₂ y CO.

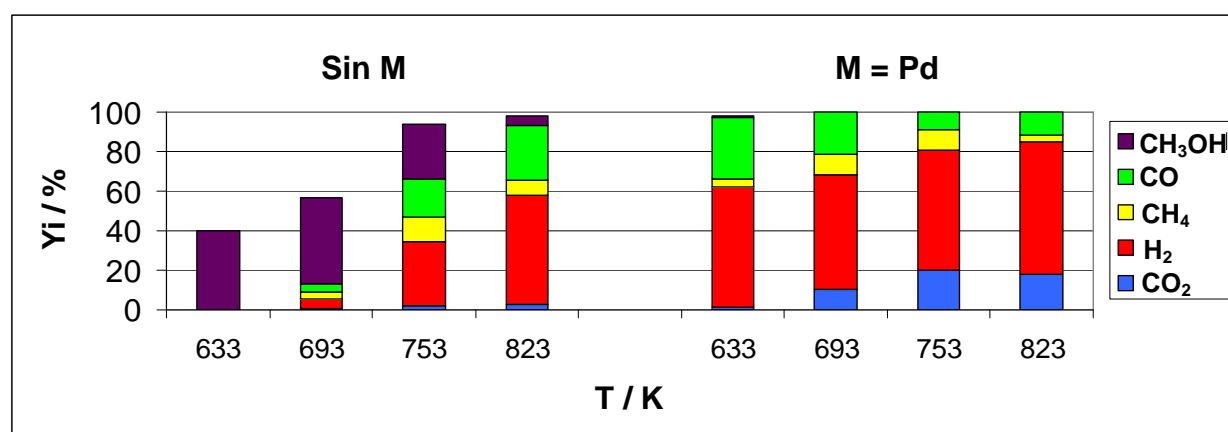


Figura 4.1. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen Al₂O₃ como soporte

La adición del Pd a la alúmina provoca un incremento en la actividad catalítica y la conversión de DME en una mezcla de H_2 , CO_2 y CO a baja temperatura. Es por ello que la reacción principal es la reacción de reformado ($\sim 90\%$) y únicamente se observa una pequeña cantidad de CH_4 .

4.1.2. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/CeO₂

El catalizador monolítico que contiene CeO₂ no muestra una conversión de DME significativa hasta 823 K y principalmente se produce H_2 y CO , tal y como indica la bibliografía [84,85].

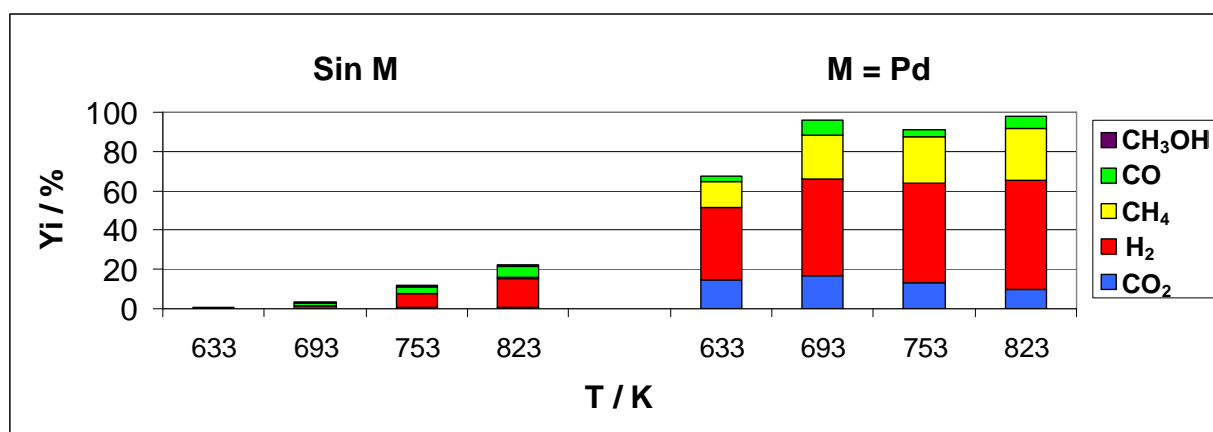


Figura 4.2. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen CeO₂ como soporte

La incorporación de Pd incrementa notablemente la conversión de DME. La gran cantidad de CH_4 sobre los productos de reacción indica que la reacción de descomposición (ecuación 3.2) y/o metanación de CO (ecuación 3.3) tienen lugar en un elevado porcentaje. A 693 K el DME se ha convertido casi por completo y únicamente un 25% de DME se ha convertido mediante reacción de reformado.

4.1.3. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂

Tal y como ya se ha discutido anteriormente, el monolito recubierto con Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ es poco activo, hecho que podría ser debido a la baja acidez del soporte Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (tabla 2.4). La adición de Pd aumenta la conversión de DME a alta temperatura, pero ambos catalizadores son muy similares a nivel de selectividad.

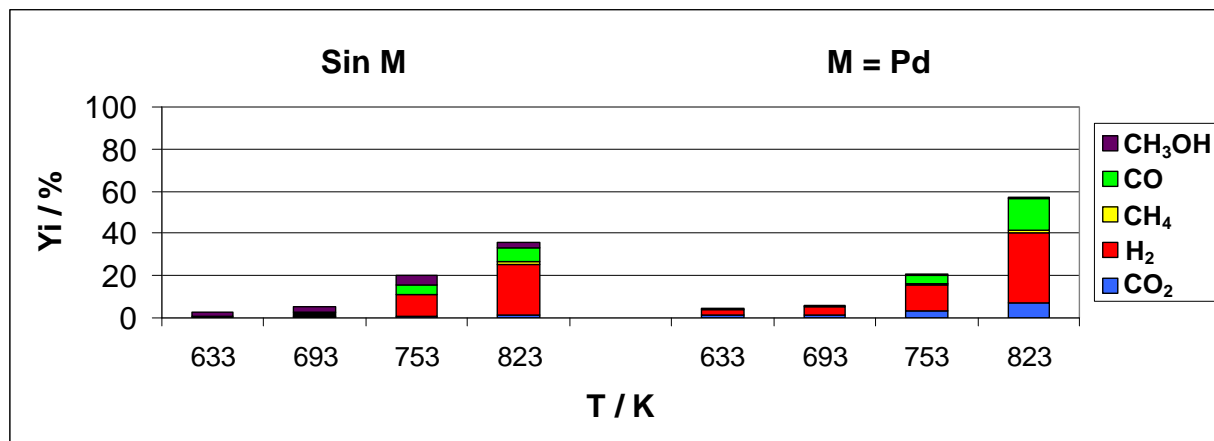


Figura 4.3. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ como soporte

4.1.4. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/MnO₂

El catalizador monolítico que contiene MnO₂ como soporte muestra una actividad pobre pero una buena selectividad hacia H₂ y CO₂. La incorporación de Pd incrementa la actividad notablemente, pero una importante cantidad de CH₄ está presente sobre los productos de reacción debida principalmente a que la reacción de descomposición del DME está favorecida.

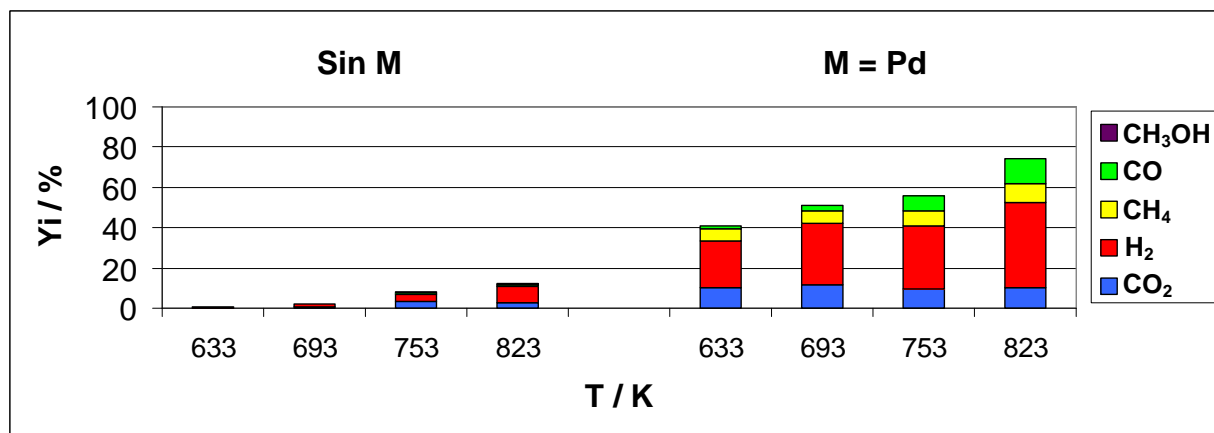


Figura 4.4. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen MnO₂ como soporte

4.1.5. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/SnO₂

El monolito recubierto con SnO₂ muestra una actividad muy baja en todo el rango de temperaturas estudiado, y ésta no aumenta al añadir paladio como fase activa. El DME se transforma prácticamente en H₂, CO₂ y metanol.

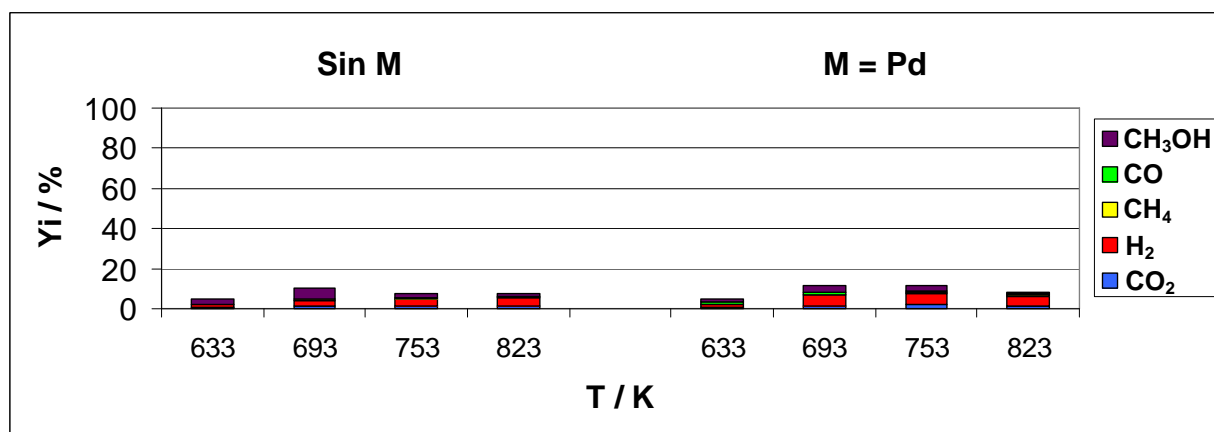


Figura 4.5. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen SnO₂ como soporte

4.1.6. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/WO₃

La actividad catalítica sobre el catalizador de WO₃ es baja y se observa mayormente metanol en los productos de reacción, sobretodo hasta 693 K. La adición de Pd incrementa notablemente la actividad desde 633 K, pero el DME se descompone mayoritariamente ([H₂]~[CO]~[CO₂]) y apenas tiene lugar la reacción de reformado.

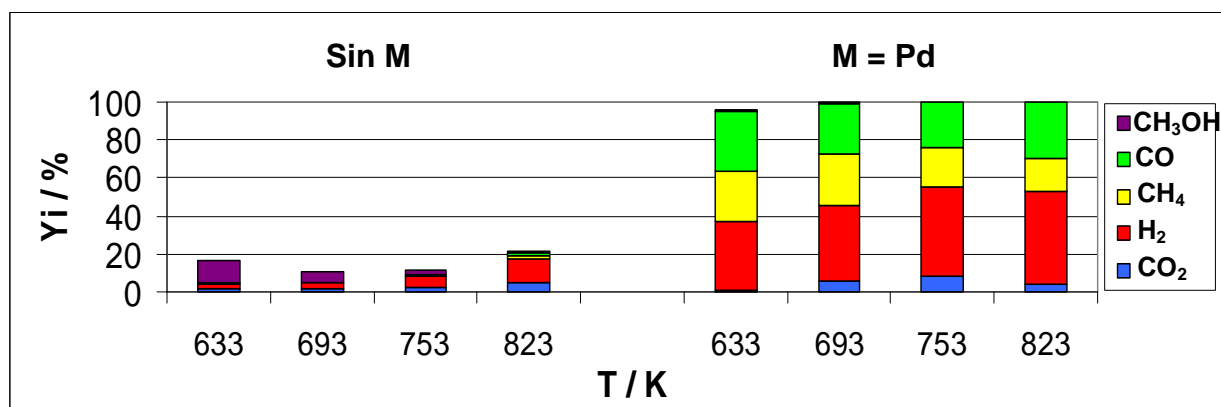


Figura 4.6. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen WO₃ como soporte

4.1.7. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/WO₃-ZrO₂

La adición de ZrO₂ a WO₃ aumenta la acidez del soporte (tabla 2.4), este hecho también se confirma por el incremento notable de la producción de metanol observada, aunque el catalizador no es estable con la temperatura. La actividad catalítica del catalizador que contiene Pd aumenta significativamente a temperaturas superiores a 753 K, aunque la gran cantidad de CH₄ obtenida indica que las reacciones de descomposición de DME y/o metanación de CO están muy favorecidas. Una parte de CO se transforma a CO₂ mediante la reacción WGS.

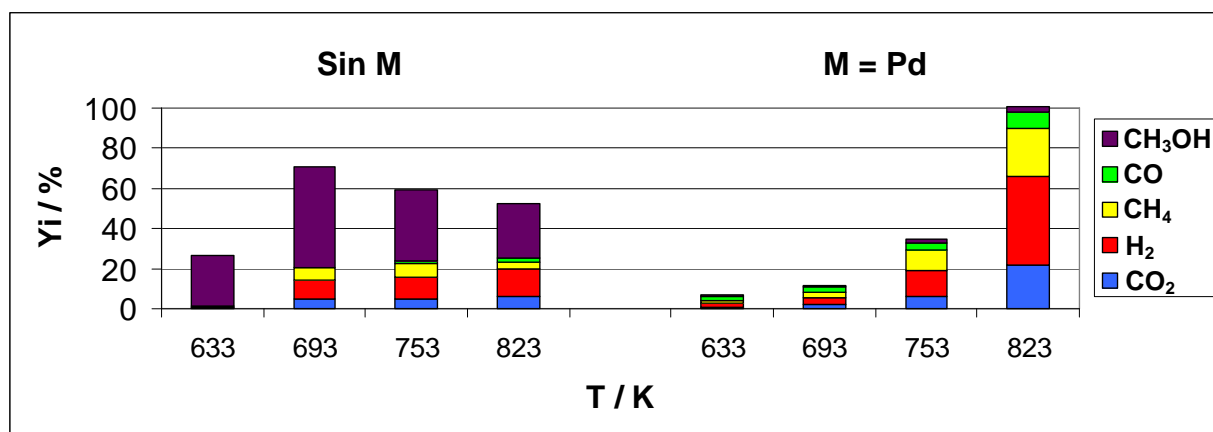


Figura 4.7. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ como soporte

4.1.8. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/ZrO_2

Por último, el catalizador de ZrO_2 es otro de los catalizadores que muestra una conversión de DME elevada. El soporte convierte el DME en metanol, H_2 , CO y CO_2 principalmente a partir de 753 K. La adición de Pd incrementa la actividad catalítica, sobretodo a baja temperatura, y no se observa metanol sobre los productos de reacción a partir de 753 K. A 823 K la reacción de reformado tiene lugar en un 95%, observándose una cantidad importante de CO tal y como se ha visto en otros casos de la bibliografía [154].

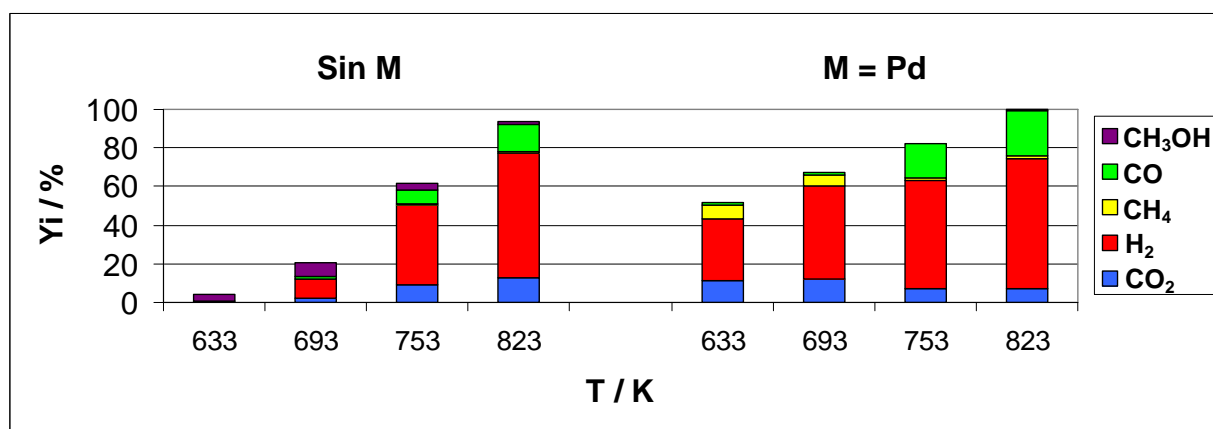


Figura 4.8. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen ZrO_2 como soporte

4.1.9. Comparación de los resultados catalíticos con todos los soportes

En la figura 4.9 se representan los moles de H_2 respecto los moles de CO_2 producidos por cada mol de DME convertido o por cada mol de DME inicial a 823 K. Tal y como se explicó en el capítulo anterior, la diagonal marca la relación $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, que es la correspondiente al reformado catalítico del DME con vapor. Una relación $\text{H}_2/\text{CO}_2 > 3$ es indicativa que la reacción de reformado tiene lugar de forma incompleta, es decir se convierte el DME en H_2 y CO

(ecuaciones 3.8, 3.10). Una relación $H_2/CO_2 < 3$ indica que tienen lugar reacciones de descomposición del DME (ecuaciones 3.11, 3.12) además del reformado.

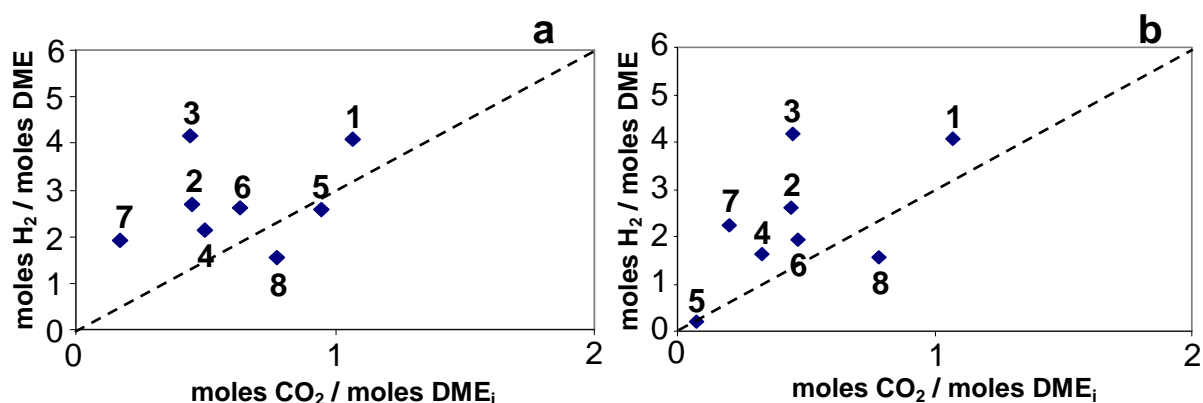


Figura 4.9. Selectividad frente los productos de reformado CO_2 y H_2 por mol de DME convertido (a) o por mol de DME inicial (b) para los catalizadores que contienen Pd. Los números indican el tipo de soporte: Al_2O_3 (1), CeO_2 (2), ZrO_2 (3), $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (4), SnO_2 (5), MnO_2 (6), WO_3 (7), WO_3-ZrO_2 (8)

La mayoría de los catalizadores están situados por encima de la diagonal, dado que con la gran mayoría se obtienen grandes cantidades de CO. El catalizador de Al_2O_3 es el que se encuentra situado más próximo a la relación estequiométrica H_2/CO_2 pero levemente por encima de la diagonal. El catalizador de MnO_2 es el que se encuentra más próximo a la diagonal, pero como el nivel de conversión no es excesivamente elevado, se encuentra alejado de la proporción estequiométrica. Los catalizadores de CeO_2 y ZrO_2 se encuentran en la zona superior de la diagonal, pero al tener valores de conversión bastante elevados, pueden resultar interesantes de cara a posibles aplicaciones. Por otro lado, los catalizadores de SnO_2 , WO_3 , $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ y WO_3-ZrO_2 muestran valores de conversión bastante bajos y, en el último caso, están favorecidas las reacciones de descomposición.

Tal y como se ha visto en los comportamientos catalíticos, en la mayoría de casos la adición de 1% en peso de Pd respecto el peso de catalizador resulta en un incremento significativo de la actividad y selectividad hacia los productos gaseosos H_2 , CO, CO_2 y CH_4 respecto los monolitos recubiertos con soporte únicamente. De todos los monolitos probados en reacción, Pd/ Al_2O_3 , Pd/ ZrO_2 , Pd/ CeO_2 , Pd/ MnO_2 y Pd/ WO_3 son los más activos en términos de conversión de DME.

Por otro lado, el rendimiento de H_2 (ecuación 3.7) es bajo para los catalizadores Pd/ CeO_2 y Pd/ WO_3 porque la reacción de descomposición de DME está muy favorecida en estos casos y se generan cantidades importantes de CH_4 que, recordemos, solo puede ser reformado a temperaturas mucho más altas. En cambio, el DME es convertido selectivamente en H_2 , CO y

CO₂ con los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Pd/ZrO₂. La cantidad de CH₄ obtenida sobre el catalizador de Pd/ZrO₂ es menor que la obtenida sobre Pd/Al₂O₃ y, además, el CO producido sobre el catalizador Pd/ZrO₂ se podría convertir en CO₂ y H₂ mediante la reacción WGS usando relaciones S/C superiores a la estequiométrica, que es la relación utilizada en estas pruebas.

4.1.10. Comportamiento catalítico con mezclas de catalizadores

Dado que el catalizador monolítico con Al₂O₃ es el más activo a baja temperatura, se han preparado monolitos adicionales con mezclas de soportes de Al₂O₃ y aquellos que han dado mejor resultado tras la adición de paladio.

Se han realizado dos tipos de pruebas diferentes: por un lado se han dispuesto en serie dos mitades de monolito (1 cm de largo) con Al₂O₃ y con Pd/MO₂ (siendo M= Ce, Zr o Mn), de manera que primero entre en contacto el DME con el soporte ácido para convertirlo en MeOH y posteriormente el MeOH entre en contacto con el monolito que contiene Pd/MO₂ para que tenga lugar la reacción de reformado. Por otro lado, se han preparado monolitos con 1% Pd en peso y mezclas al 50% de Al₂O₃ y CeO₂, ZrO₂ o MnO₂ como soportes. La figura 4.10 esquematiza ambos tipos de pruebas:

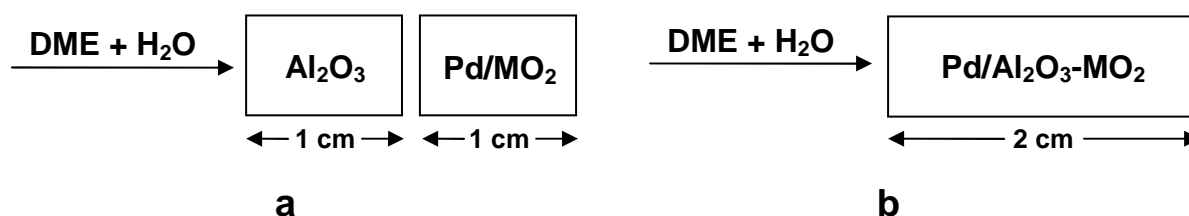


Figura 4.10. Esquema de las pruebas catalíticas con mezclas de catalizadores. M = Ce, Zr o Mn

Las condiciones de reacción son exactamente las mismas que las utilizadas anteriormente. La tabla 4.1 recoge la lista de los nuevos catalizadores monolíticos preparados y el porcentaje en peso de los soportes y el Pd respecto al peso inicial del monolito.

Catalizador	Longitud / cm	% Al ₂ O ₃	% MO ₂	% Pd
Al	1	11,3		
PdCe	1		10,3	0,4
PdCeAl	2	6,2	6,3	0,5
Al	1	12,5		
PdMn	1		10,8	0,4
PdMnAl	2	5,4	5,3	0,4
Al	1	12,5		
PdZr	1		10,6	0,4
PdZrAl	2	6,0	5,0	0,4

Tabla 4.1. Composición de las nuevas series de monolitos con Pd y soportes más ácidos

Las figuras 4.11-4.13 muestran los rendimientos de los nuevos monolitos preparados a 633, 693, 753 y 823 K.

El catalizador de Pd con CeO_2 mejora su actividad a baja temperatura tanto si hay un monolito previo con Al_2O_3 (Al + PdCe) como si el soporte es una mezcla de Al_2O_3 y CeO_2 (PdCeAl). Por otro lado, aunque en menor cantidad, se sigue obteniendo CH_4 , por lo que la reacción de descomposición sigue favorecida. Se aprecia una mayor cantidad de CO_2 a 823 K, por lo que la reacción de reformado está más favorecida cuando la alúmina participa en el proceso.

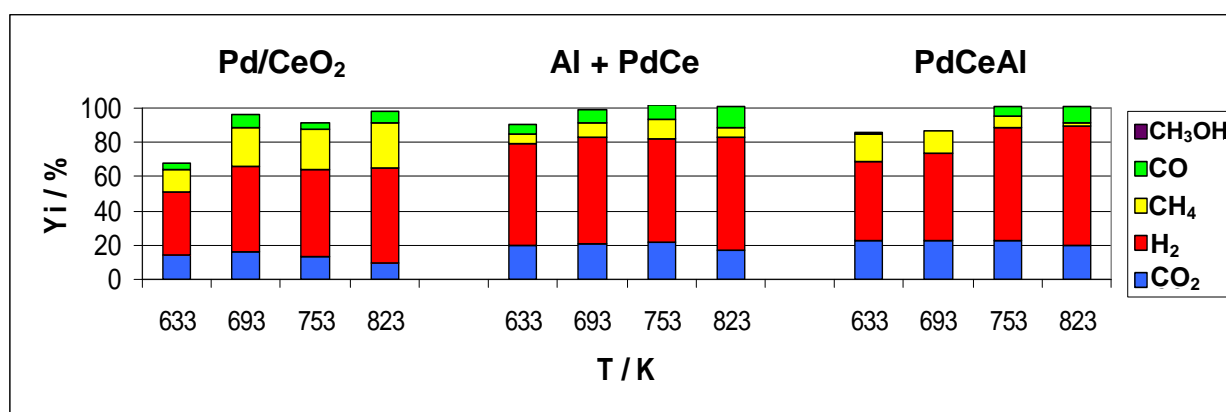


Figura 4.11. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen Pd, CeO_2 y Al_2O_3

La presencia de Al_2O_3 en el catalizador monolítico que contiene MnO_2 como soporte causa un aumento notable de la actividad. En el caso de los fragmentos de monolito de 1 cm se aprecian cantidades similares de CH_4 , pero a partir de 753 K se observa una mayor cantidad de CO. En el monolito con mezcla de MnO_2 - Al_2O_3 también ha habido un aumento significativo de la conversión de DME, no obstante se obtiene una mayor proporción de CH_4 y proporciones similares de CO.

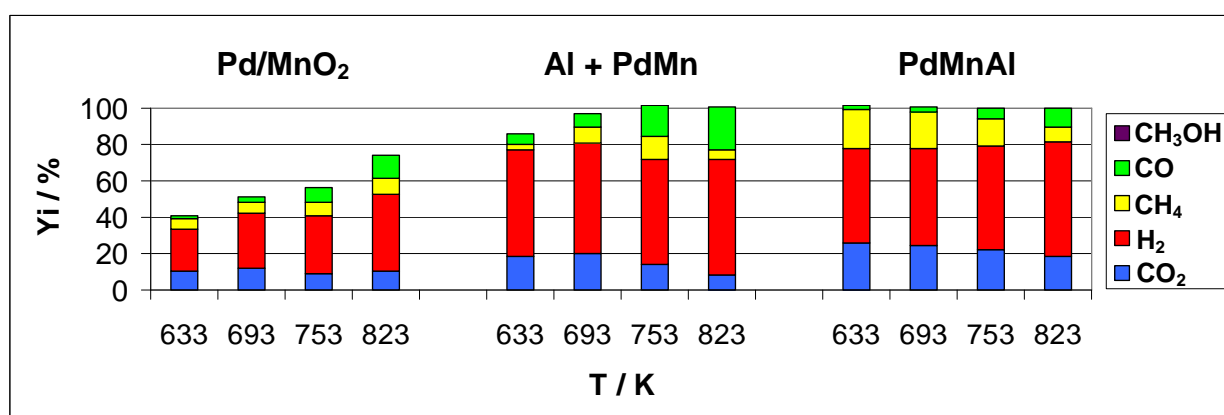


Figura 4.12. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen Pd, MnO_2 y Al_2O_3

Por último, el catalizador monolítico de ZrO_2 que contiene el catalizador monolítico de Al_2O_3 previo, muestra un aumento de la conversión de DME a baja temperatura, tal y como también se aprecia en los casos anteriores. Aún así, aumenta sensiblemente la cantidad obtenida de CH_4 y se obtienen cantidades similares de CO . Un resultado parecido se obtiene con el catalizador monolítico que contiene una mezcla de ZrO_2 y Al_2O_3 como soporte, obteniéndose una mayor proporción de CH_4 y cantidades parecidas de CO .

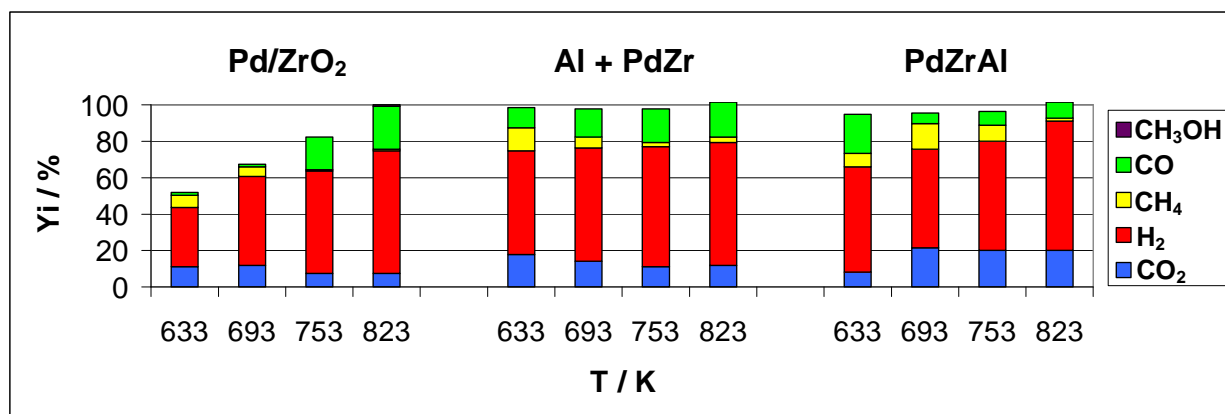


Figura 4.13. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen Pd, ZrO_2 y Al_2O_3

En resumen, la presencia de Al_2O_3 en los catalizadores monolíticos de CeO_2 , ZrO_2 o MnO_2 , o la adición de un monolito con alúmina aumentan la acidez del sistema y causan un aumento en la conversión de DME, sobretodo a baja temperatura. Sin embargo, el aumento en la actividad viene acompañado en la mayor parte de los casos de un mayor aumento en la cantidad de CH_4 obtenido y no disminuye la cantidad de CO .

La acidez de los soportes tiene un papel fundamental en la actividad catalítica de la reacción de reformado de DME, tal y como se ha visto a lo largo del capítulo. Un incremento en la acidez ha mejorado la actividad pero no la selectividad de los productos de reformado. Para intentar descubrir qué papel tiene la acidez en el proceso de reformado de DME se han estudiado varias relaciones entre la acidez y otros parámetros, como por ejemplo, el rendimiento de metanol obtenido y el rendimiento de CH_4 por si hay alguna relación entre la acidez y la reacción de descomposición. También se ha establecido una relación entre el rendimiento de hidrógeno y cada una de las señales obtenidas en los perfiles TPD- NH_3 (figura 2.9), por si uno de los dos centros ácidos influye más en la obtención de hidrógeno. En estos estudios no se ha incluido el catalizador monolítico Pd/ SnO_2 por tener valores de conversión mucho más bajos que el resto de catalizadores.

En la figura 4.14 se representa el rendimiento de metanol frente a la acidez a 693 K, temperatura en la cual hay una mayor proporción de metanol en todos los catalizadores respecto los productos obtenidos.

Tal y como era predecible, existe una relación lineal entre el grado de acidez y el rendimiento de metanol obtenido, de forma que a mayor acidez, mayor cantidad de metanol porque se favorece la reacción de hidratación de DME. Dos de los catalizadores monolíticos no siguen la tendencia, Pd/CeO₂ y Pd/ZrO₂, lo cual puede deberse a que la reacción de reformado ya tiene lugar a esta temperatura por lo que parte del MeOH que se debería obtener ya se ha consumido para la segunda etapa de la reacción.

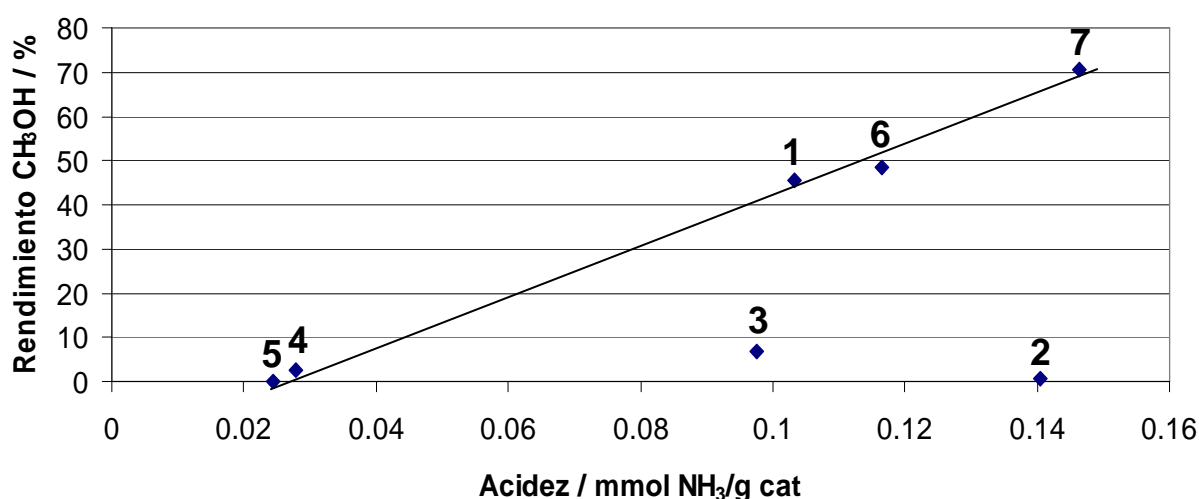


Figura 4.14. Representación del rendimiento de CH₃OH frente la acidez para los catalizadores: Al₂O₃ (1), CeO₂ (2), ZrO₂ (3), Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (4), MnO₂ (5), WO₃ (6), WO₃-ZrO₂ (7)

En la figura 4.15 se representa la acidez de los soportes con el rendimiento de CH₄ a 823 K obtenido con los catalizadores monolíticos que contienen Pd. Dado que los catalizadores únicamente contienen un 1% en peso de metal, se considera que la acidez del soporte no varía significativamente respecto a los catalizadores que contienen únicamente soporte.

Según la lectura del gráfico, no existe una relación directa entre el rendimiento de CH₄ y la acidez de los catalizadores monolíticos. No obstante, los catalizadores menos ácidos son los que muestran una mayor cantidad de CH₄. Esto se explica teniendo en cuenta que la hidratación del DME en los catalizadores ácidos es mayor y por tanto compete con la reacción de descomposición del DME.

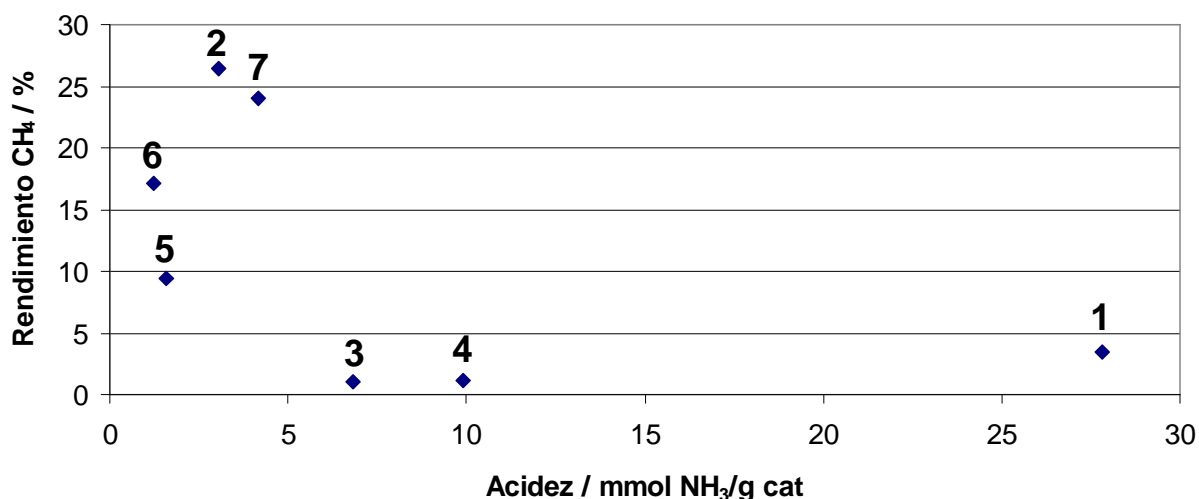


Figura 4.15. Representación del rendimiento de CH₄ frente a la acidez para los catalizadores: Pd/Al₂O₃ (1), Pd/CeO₂ (2), Pd/ZrO₂ (3), Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (4), Pd/MnO₂ (5), Pd/WO₃ (6), Pd/WO₃-ZrO₂ (7)

Por último, dado que todos los soportes mostraron dos tipos de centros ácidos en el estudio de acidez mediante TPD-NH₃ (apartado 2.3.4), se ha establecido una relación entre el rendimiento de H₂ a 823 K y cada uno de los centros ácidos, por si uno de los dos tiene mayor influencia en la reacción (figuras 4.16, 4.17).

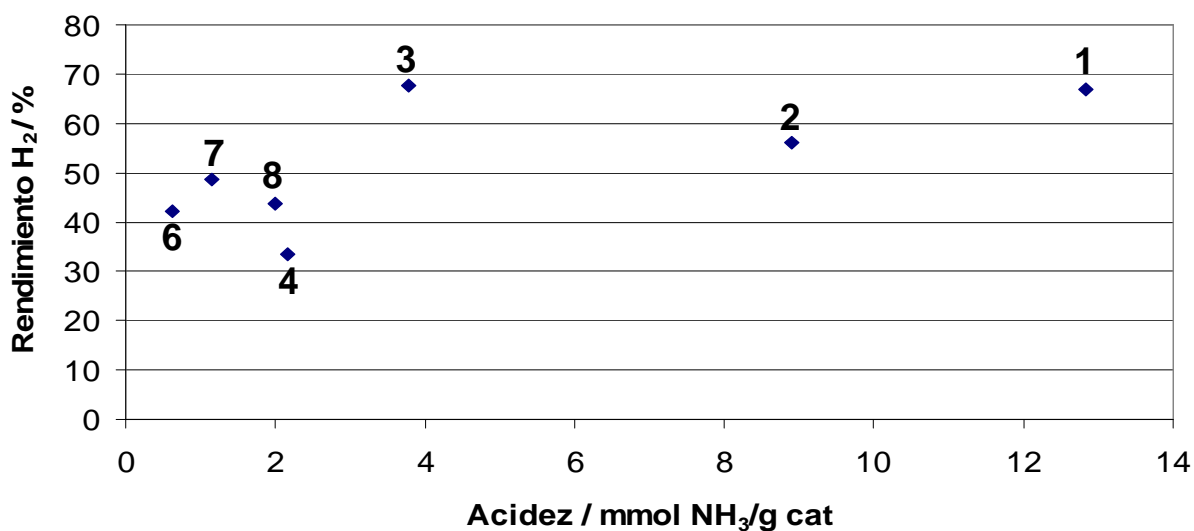


Figura 4.16. Representación del rendimiento de H₂ frente a la señal TPD-NH₃ a temperatura más baja para los catalizadores: Pd/Al₂O₃ (1), Pd/CeO₂ (2), Pd/ZrO₂ (3), Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (4), Pd/MnO₂ (5), Pd/WO₃ (6), Pd/WO₃-ZrO₂ (7)

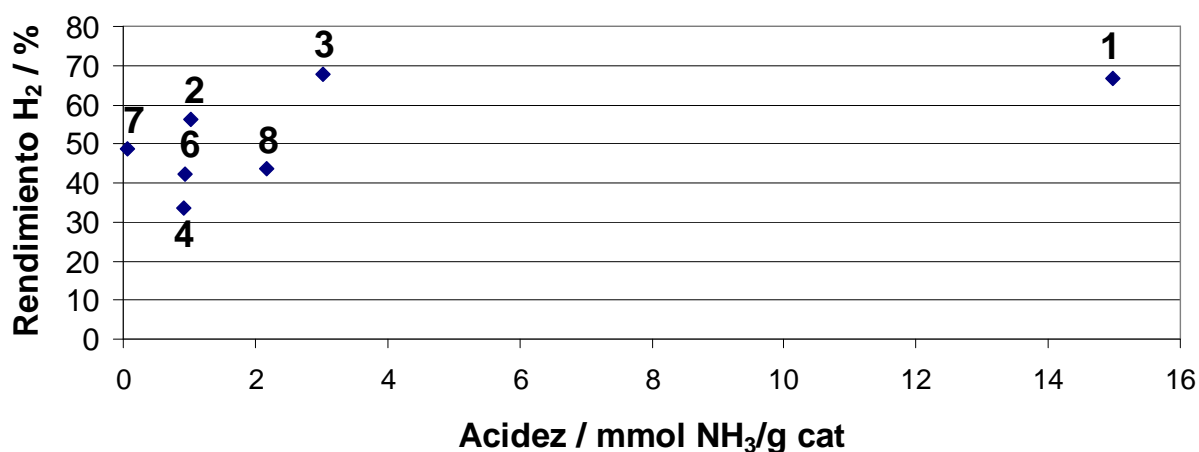


Figura 4.17. Representación del rendimiento de H₂ frente a la señal TPD-NH₃ a temperatura más alta para los catalizadores: Pd/Al₂O₃ (1), Pd/CeO₂ (2), Pd/ZrO₂ (3), Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (4), Pd/MnO₂ (5), Pd/WO₃ (6), Pd/WO₃-ZrO₂ (7)

En ambas representaciones gráficas se observa que no hay una relación clara entre el rendimiento de H₂ y el tipo de centro activo, por lo que los dos podrían estar involucrados en la reacción. Estas relaciones permiten afirmar que, aunque las características ácidas son muy importantes para el proceso de reformado, hay otros factores que también hay que tener en consideración. Es por ello que resulta interesante estudiar las características de las partículas de Pd: tamaño, estructura, dispersión en la superficie, etc. para atribuir el papel que tienen en el proceso, de la misma forma que se ha hecho con la acidez.

4.2. Caracterización estructural de las partículas de Pd mediante TEM

El tamaño de las partículas de paladio y su dispersión se han calculado a partir de las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución. Para ello se han utilizado los catalizadores en polvo homólogos a los catalizadores monolíticos. Una breve descripción del procedimiento para la preparación de las muestras para ser visualizadas por TEM se incluye en el anexo C.4.

El diámetro medio de las partículas se ha calculado a partir de la distribución de frecuencia del diámetro de las partículas mediante la fórmula: $d = \sum n_i d_i / \sum n_i$, donde n_i es el número de partículas con un diámetro d_i en un cierto rango. La dispersión, definida como el porcentaje de átomos en la superficie respecto el total de átomos, se ha calculado a partir del tamaño de las partículas de Pd y asumiendo que éstas tienen forma esférica y un número de átomos de Pd en la superficie por unidad de área igual a la de una superficie policristalina de Pd (1.27×10^{19} átomos/m² [155]).

En la tabla 4.2 se recogen los tamaños de partícula calculados, así como la dispersión a 823 K para cada catalizador.

Catalizador	Tamaño Pd / nm	Dispersión / %
Pd/CeO ₂	2	56
Pd/ZrO ₂	6	20
Pd/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	2	56
Pd/MnO ₂	5	25
Pd/SnO ₂	5	22
Pd/Al ₂ O ₃	7	17
Pd/WO ₃	12	10
Pd/WO ₃ -ZrO ₂	7	16

Tabla 4.2. Tamaño y dispersión de las partículas de Pd dispersadas en los diferentes soportes

En la figura 4.18 se muestran imágenes representativas de partículas de Pd observadas en distintos soportes. En todos los casos se han identificado las partículas de Pd mediante dos de los principales planos cristalográficos que las caracterizan, el plano (111) que corresponde a un espacio interatómico de 2.2 Å y el plano (100) que corresponde a un espacio interatómico de 1.9 Å. Para esta identificación se ha hecho uso de la ficha PCPDF 46-1043.

Un factor común en todos los catalizadores estudiados es que las partículas se encuentran distribuidas uniformemente en los diferentes soportes. Los tamaños medios de las partículas de Pd encontrados se sitúan entre 5 y 7 nm principalmente, excepto en el caso de los catalizadores que contienen Ce que sus tamaños son inferiores, de 2 nm, y en el catalizador de WO₃, el cual muestra partículas de Pd de un tamaño medio de 12 nm. En la figura 4.19 se muestran algunos histogramas representativos de la distribución de los tamaños de partícula.

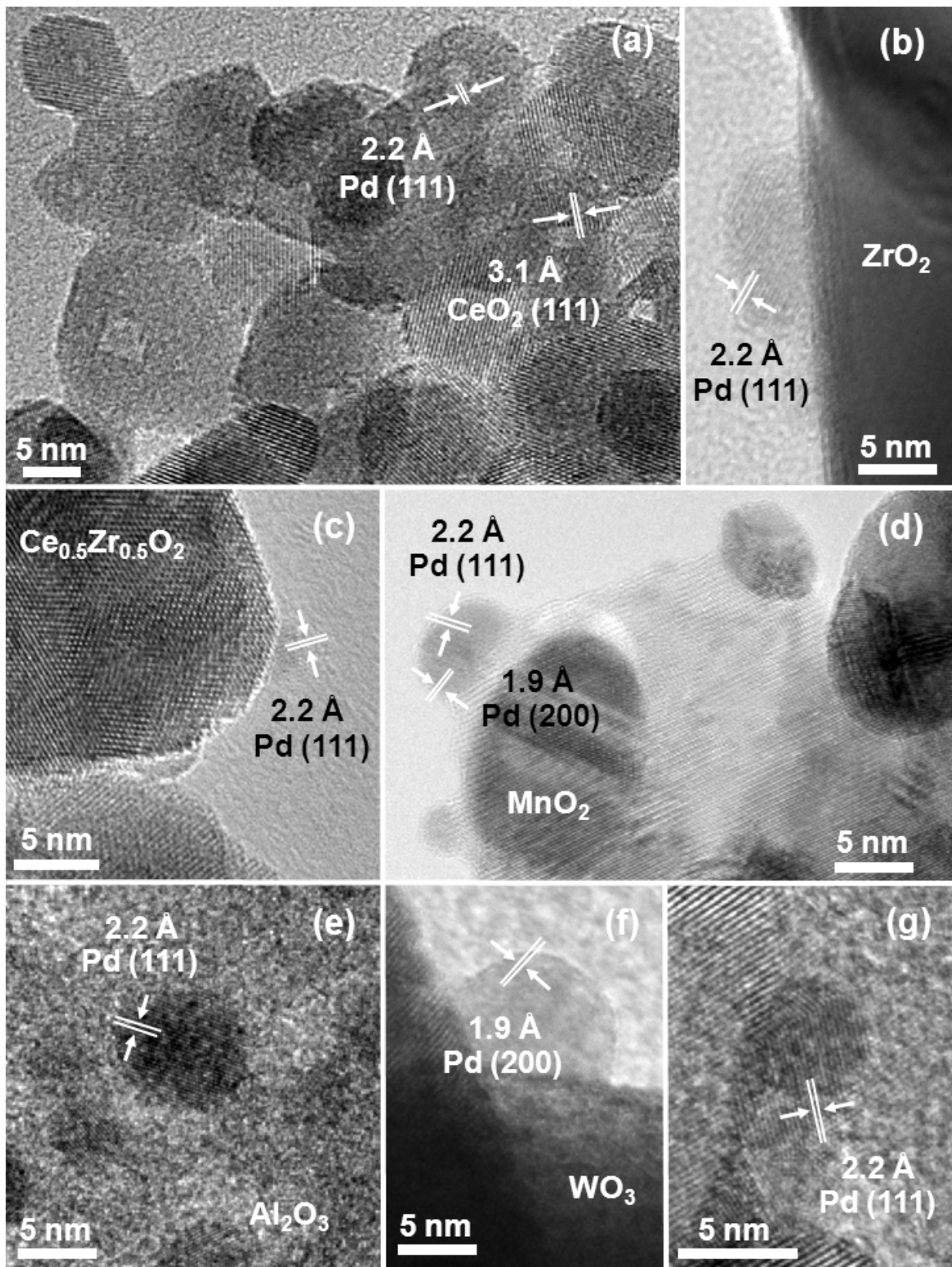


Figura 4.18. Imágenes HRTEM correspondientes a los catalizadores Pd/CeO₂ (a), Pd/ZrO₂ (b), Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (c), Pd/MnO₂ (d), Pd/Al₂O₃ (e), Pd/WO₃ (f), Pd/WO₃-ZrO₂ (g)

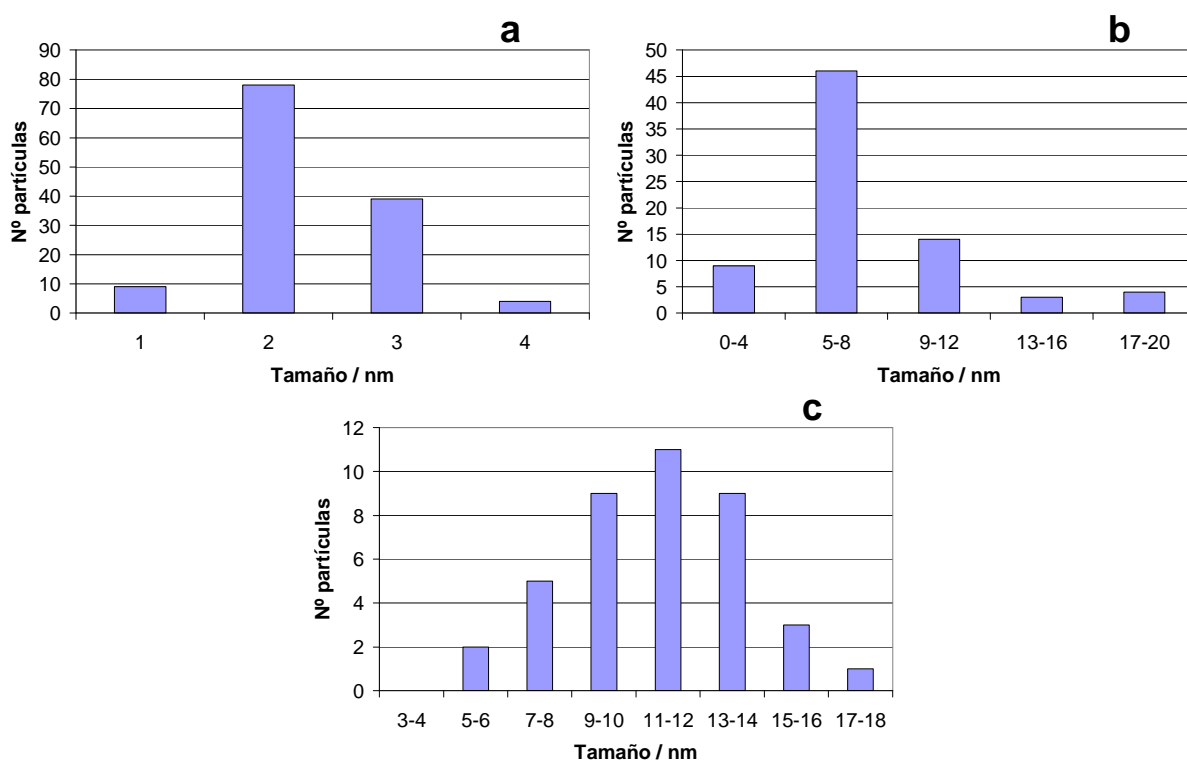


Figura 4.19. Histogramas de la distribución del tamaño de las partículas de Pd en los catalizadores Pd/CeO₂ (a), Pd/Al₂O₃ (b) y Pd/WO₃ (c)

Como es bien conocido, el tamaño de las partículas de Pd, y por consiguiente su dispersión en el catalizador, puede ser un factor determinante en el comportamiento catalítico. Con tal de establecer si el comportamiento catalítico mostrado por todos los catalizadores monolíticos que contienen Pd es más dependiente de la acidez de los soportes, del tamaño de las partículas de Pd o de ambos, se han representado en un gráfico tridimensional el rendimiento de H₂ obtenido por cada catalizador con respecto a la acidez de los soportes y la dispersión del Pd. Si existiera una correlación entre el comportamiento catalítico y la acidez, significaría que la reacción de reformado de DME es más dependiente de la etapa de hidratación del DME. Por otro lado, si la correlación existiera con la dispersión de las partículas de Pd, el proceso sería controlado por la reacción de reformado de MeOH (2^a etapa).

La figura 4.20a muestra los valores de rendimiento de H₂ a 753 K. Los catalizadores Pd/Al₂O₃, Pd/CeO₂ y Pd/ZrO₂ muestran un elevado rendimiento de H₂. En el catalizador de Al₂O₃ se observa una gran acidez, tal y como se ha explicado anteriormente pero la dispersión de las partículas de Pd es baja. Por otro lado, Pd/CeO₂ muestra una gran dispersión de las partículas de Pd pero una acidez moderada y el catalizador Pd/ZrO₂ muestra un gran rendimiento de H₂ pero baja acidez y dispersión. Los resultados son similares para los rendimientos de H₂ obtenidos a 823 K (figura 4.20b).

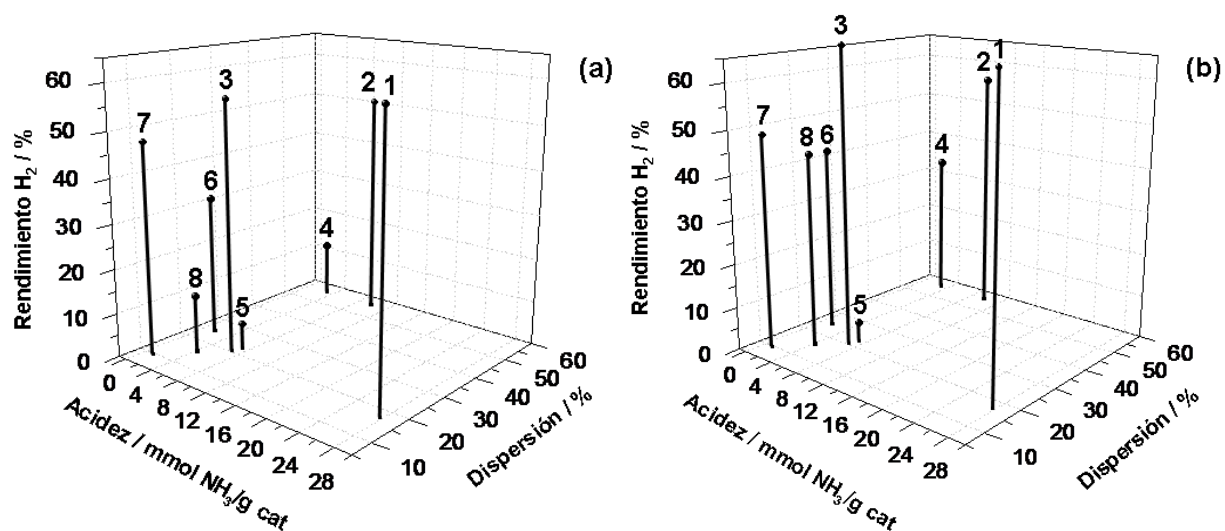


Figura 4.20. Representación entre el rendimiento de H₂, la acidez del soporte y la dispersión de las partículas de Pd a 753 K (a) y 823 K (b) para los catalizadores: Pd/Al₂O₃ (1), Pd/CeO₂ (2), Pd/ZrO₂ (3), Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (4), Pd/SnO₂ (5), Pd/MnO₂ (6), Pd/WO₃ (7), Pd/WO₃-ZrO₂ (8)

Aunque no hay una evidencia directa, es posible que la interacción entre el soporte y la fase activa pueda jugar un papel significativo, ya que no se han encontrado correlaciones directas entre la acidez o la dispersión y algunos parámetros que definen el comportamiento catalítico.

4.3. Estudio DRIFTS de los catalizadores ZrO₂ y Pd/ZrO₂

Dado el buen comportamiento catalítico del catalizador monolítico Pd/ZrO₂ para la reacción de reformado de DME, se ha estudiado mediante espectroscopia DRIFT la evolución de las especies intermedias sobre su superficie al aumentar la temperatura cuando ésta se satura con MeOH o DME con tal de revelar cuál es el mecanismo de reacción, tal y como se hizo con los catalizadores monolíticos de ZrO₂ que contenían Cu y/o Zn. Los resultados se compararán con los obtenidos con el catalizador que únicamente contiene ZrO₂.

4.3.1. Desorción y evolución del MeOH con la temperatura

En la figura 4.21 se muestran los espectros DRIFT de la desorción de MeOH sobre el catalizador Pd/ZrO₂ al aumentar la temperatura. Éstos se han comparado con los espectros obtenidos sobre el catalizador ZrO₂ (figura 3.23).

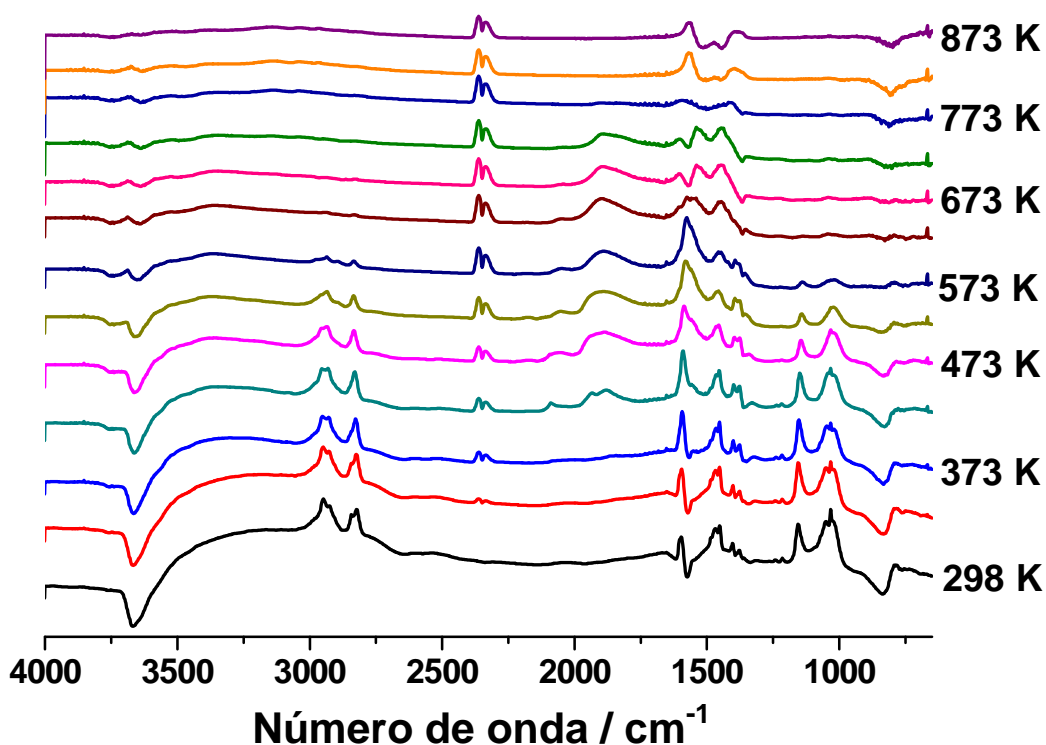


Figura 4.21. Espectros DRIFT de la desorción de MeOH con temperatura sobre el catalizador Pd/ZrO₂

En ambas muestras aparecen bandas de intensidad negativa en la región de los grupos OH (una banda intensa a 3674 cm^{-1} y una débil a 3760 cm^{-1}), las cuales se asocian a grupos hidroxilo terminales o formando puentes, respectivamente. Éstos pueden formarse a partir de la interacción de grupos hidroxilo con metanol adsorbido o grupos metoxi. La banda ancha de adsorción entre $3600\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ corresponde a agua adsorbida [156].

En la figura 4.22 se muestra los modos de vibración de los enlaces C-H en la zona de los metilos en los que se aprecian bandas de metanol intacto adsorbido y especie metoxi (tabla 3.6) a temperatura ambiente. Las bandas a 2824 y 2924 cm^{-1} se asignan a la especie metoxi, mientras que las bandas a 2845 y 2950 cm^{-1} se corresponden a metanol no disociado adsorbido en la superficie del catalizador [144,157,158]. Tal y como se aprecia en la figura, las bandas de la especie metoxi son más intensas en el catalizador de Pd/ZrO₂ que las bandas observadas en el soporte solamente.

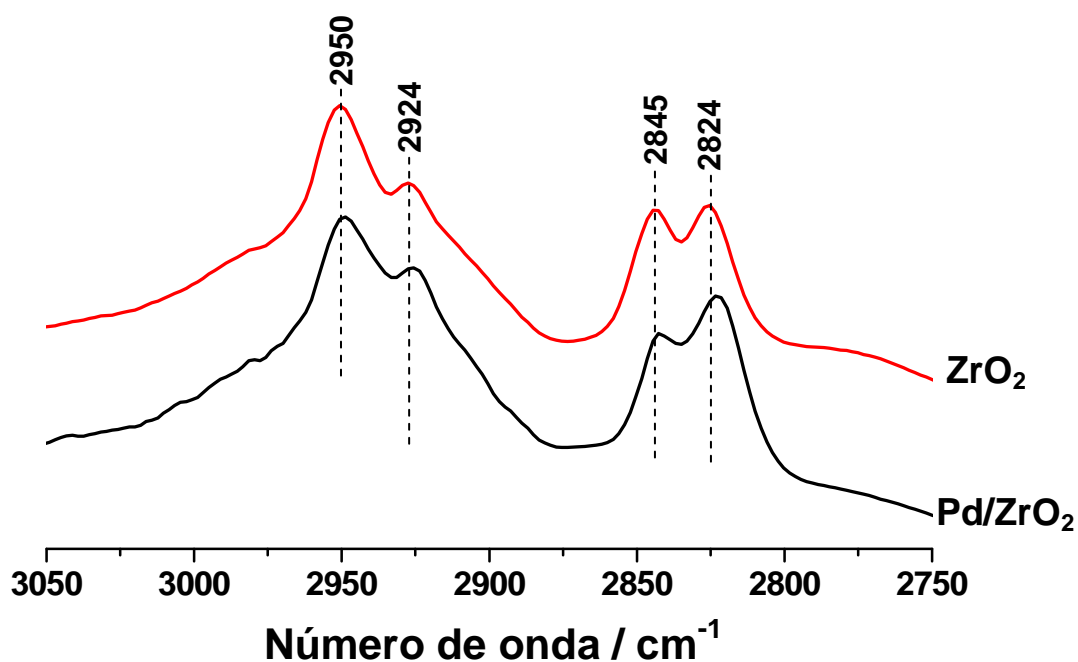


Figura 4.22. Comparación de las bandas observadas en la zona de los enlaces C-H a 298 K para los catalizadores ZrO₂ y Pd/ZrO₂

La banda intensa cercana a 1030 cm⁻¹ correspondiente al enlace C-O confirma también la existencia de la especie intacta de metanol. Otras bandas observadas a 1157, 1389, 1406 y 1473 cm⁻¹ pueden asignarse a varios modos de vibración de las especies metoxi [146,157-159].

Al aumentar la temperatura, todas las bandas correspondientes a las especies adsorbidas en la superficie decrecen. Las bandas del metanol intacto adsorbido desaparecen a 573 K, mientras que las bandas de especies metoxi se mantienen hasta 873 K sobre el catalizador de ZrO₂ (figura 3.23). Sobre el catalizador de Pd/ZrO₂, las bandas de metanol intacto adsorbido desaparecen a temperatura mucho más baja, a 473 K, y las bandas de metoxi a 673 K (figura 4.21). Este hecho podría explicar la ausencia de metanol entre los productos de reacción en el catalizador Pd/ZrO₂.

En ambos casos la desaparición de las bandas de las especies metoxi va acompañada de la aparición de las bandas de CO₂ gas alrededor de 2350 cm⁻¹. El CO₂ puede haberse formado a partir de la interacción de las especies metoxi en la superficie del catalizador con oxígeno [160]. Además, las bandas de especies tipo formiato a 1370 y 1579 cm⁻¹ aparecen a 523 K en el catalizador de ZrO₂ y a 323 K en el catalizador de Pd/ZrO₂. Estas especies pueden formarse a partir de la interacción entre grupos hidroxilo y grupos metoxi en la superficie del catalizador. Posteriormente, estas especies formiato pueden reaccionar con otros grupos hidroxilo para formar carbonatos [149,150,161]. Desafortunadamente, las bandas de carbonato (situadas a

1350, 1450 y 1470 cm^{-1}) se solapan con las bandas de las especies metoxi y, por lo tanto, es difícil saber si verdaderamente existen estas especies.

La figura 4.23a (ya mostrada en el apartado 3.4.1.d) muestra en detalle las bandas observadas entre 750 y 2500 cm^{-1} a 573 K sobre el catalizador de ZrO_2 . Al aumentar la temperatura desde 573 hasta 873 K, la intensidad de las bandas correspondientes a CO_2 gas y especies formiato aumenta.

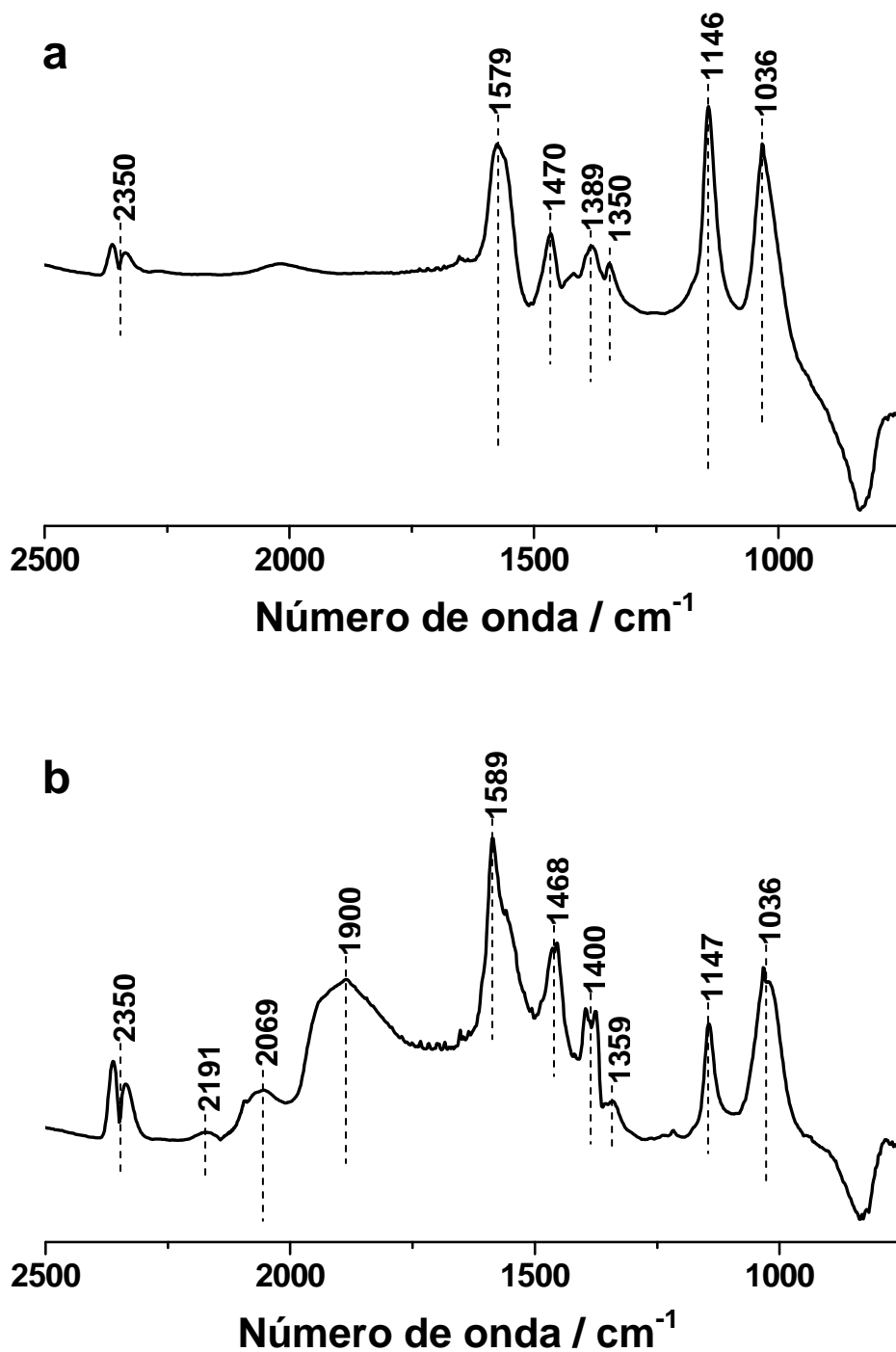


Figura 4.23. Espectros DRIFT de la desorción de MeOH a 573 K sobre el catalizador ZrO_2 (a) y a 473 K sobre el catalizador Pd/ZrO_2 (b)

La figura 4.23b muestra las bandas observadas a 473 K en la misma región para el catalizador Pd/ZrO₂. A esta temperatura las bandas correspondientes a CO₂ gas son significativamente más intensas y además aparecen nuevas bandas entre esta temperatura y 673 K localizadas a 2069 y 2191 cm⁻¹, que pueden asignarse a CO adsorbido linealmente y una banda ancha alrededor de 1900 cm⁻¹ que se asigna a CO formando puente con dos átomos de Pd [162].

4.3.2. Desorción y evolución del DME con la temperatura

Tal y como se observó en los catalizadores que contienen Cu y/o Zn, las bandas observadas tras la adsorción de DME son más débiles que las observadas tras la adsorción de MeOH. Este hecho sugiere que la interacción entre el DME y los catalizadores es más débil (figura 4.24).

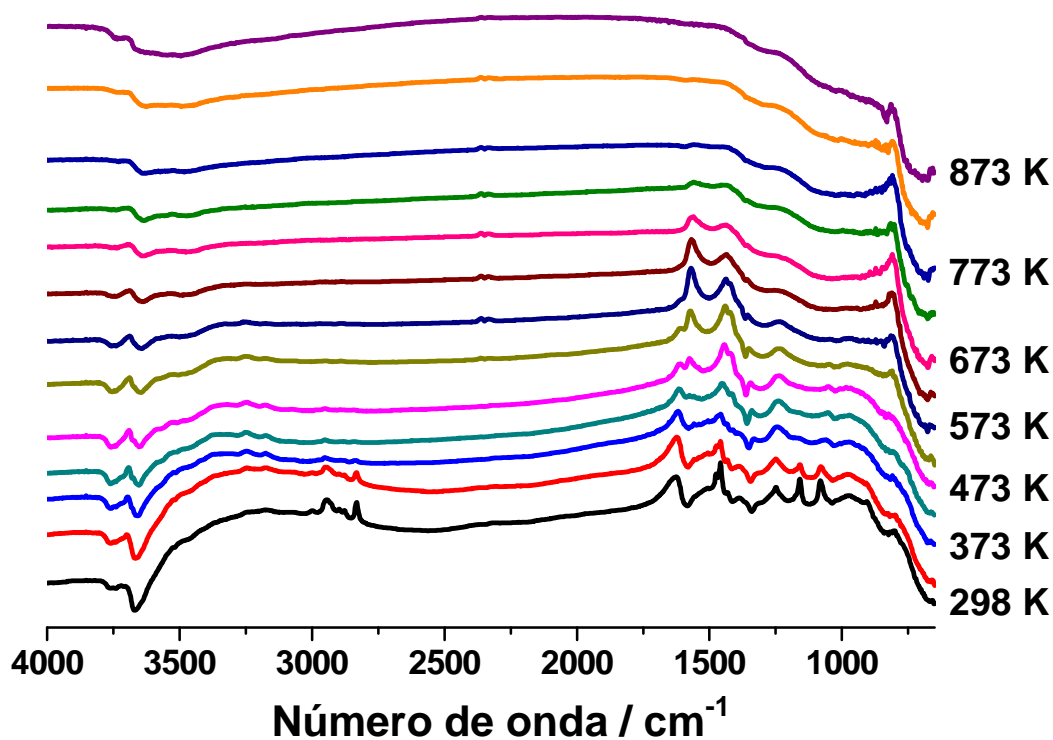


Figura 4.24. Espectros DRIFT de la desorción de DME con temperatura sobre el catalizador Pd/ZrO₂

Las mismas especies adsorbidas se han encontrado sobre la superficie de los catalizadores ZrO₂ y Pd/ZrO₂ a temperatura ambiente. Tal y como sucedía en los espectros donde se adsorbía MeOH, se han observado bandas negativas correspondientes a grupos hidroxilo terminales y puente. La figura 4.25 muestra las bandas observadas a temperatura ambiente en la región de números de onda grandes (a) y en la región de números de onda bajos (b).

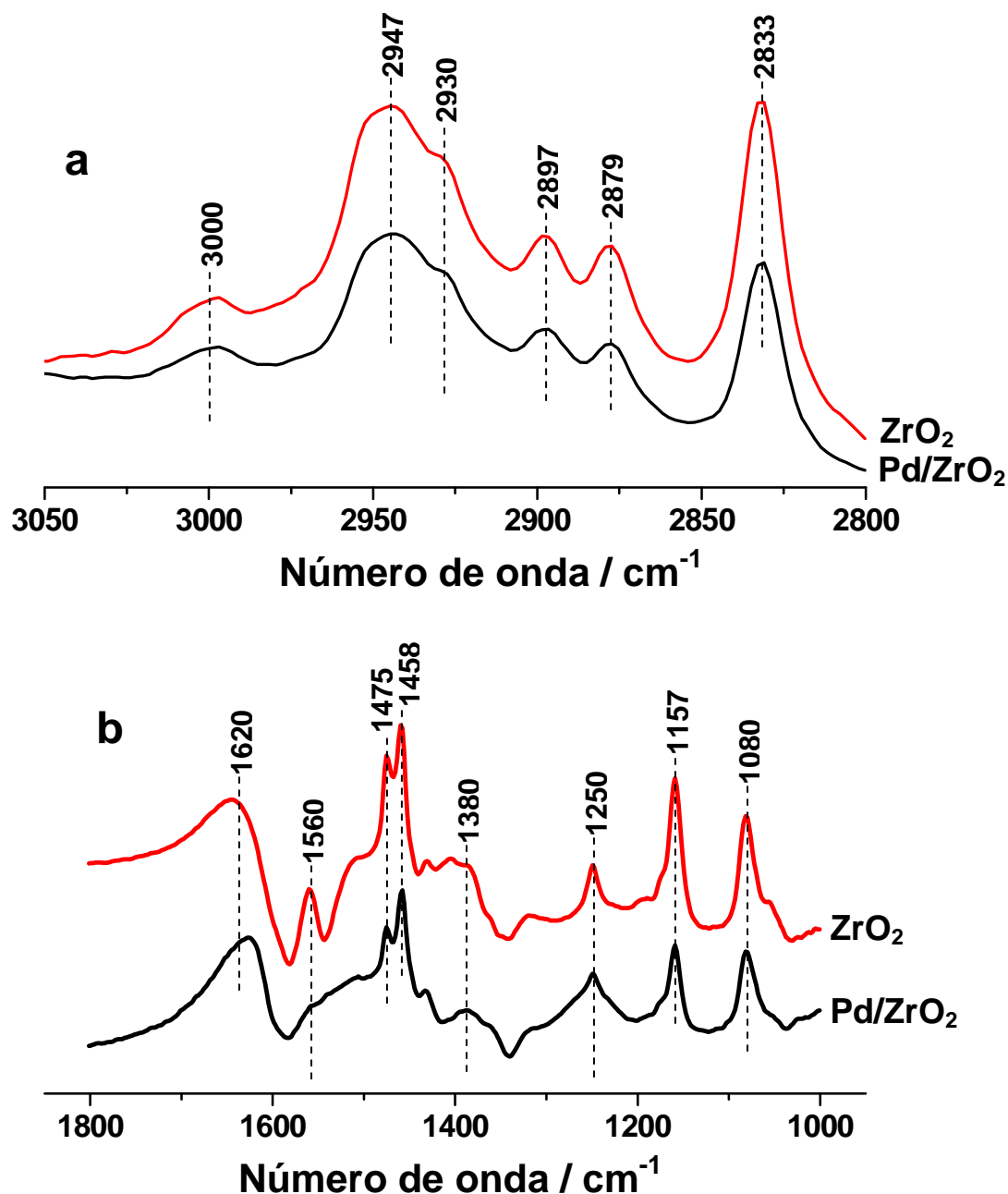


Figura 4.25. Espectros DRIFT de la adsorción de DME sobre ZrO_2 y Pd/ZrO_2 a temperatura ambiente en la región de números de onda altos (a) y bajos (b)

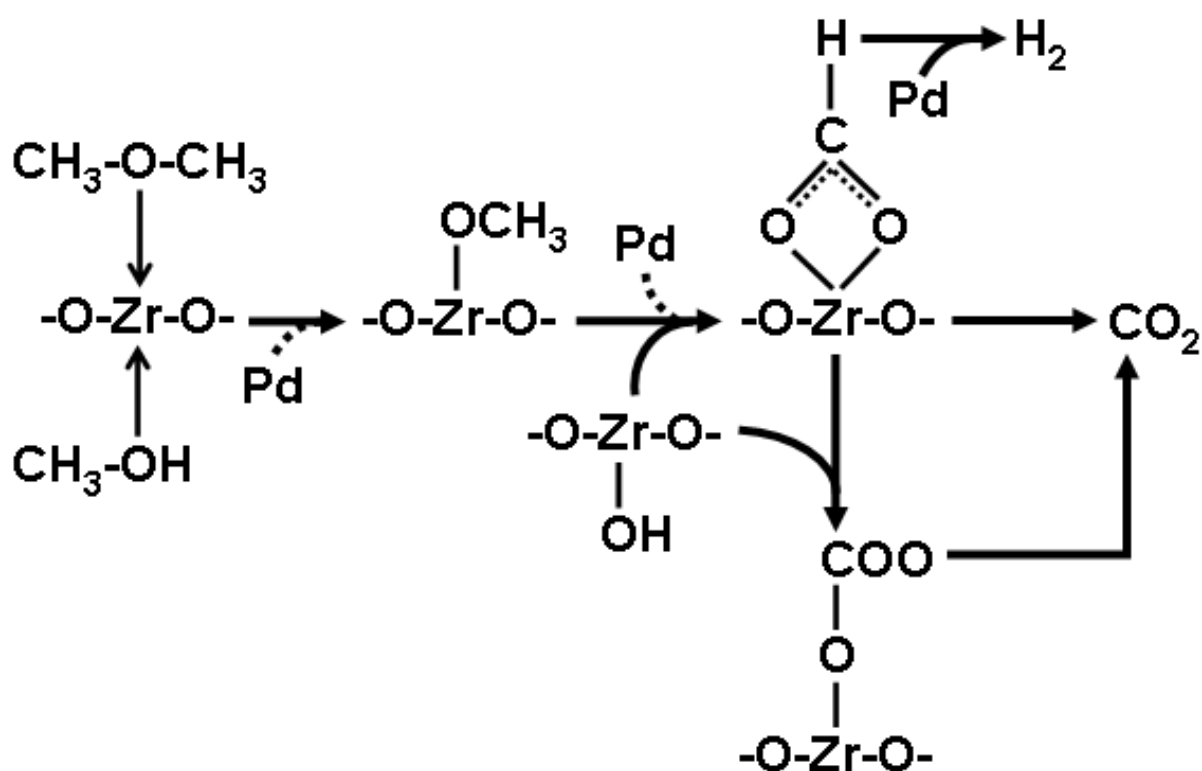
Las bandas a 1080, 1157, 1458, 2833, 2930 y 3000 cm^{-1} pueden asignarse a varios modos de vibración de especies metoxi, originadas a partir de la interacción del DME con la superficie del catalizador. No hay evidencia en ninguno de los dos casos de la presencia de especies intactas de metanol pero sí la presencia de otras especies, como las especies formiato (1380 y 1560 cm^{-1}), bicarbonato bidentado (1250, 1380 y 1620 cm^{-1}) y oximetileno (1475, 2879 y 2947 cm^{-1}) [146].

El catalizador de ZrO_2 muestra especies tipo formiato y una pequeña banda a 1416 cm^{-1} que podría asignarse a carbonato monodentado a temperatura ambiente. A 573 K, la intensidad de las

bandas de bicarbonato bidentado disminuye mientras que las bandas de formiato aumentan hasta 723 K. Las bandas de CO_2 gas aparecen a 473 K y se mantienen hasta 873 K, donde también hay presentes bandas de especies formiato y carbonato monodentado.

La presencia de Pd provoca un incremento remarkable de la intensidad de las bandas de formiato a temperatura ambiente. A 423 K únicamente se observan bandas de formiato y bicarbonato bidentado. La intensidad de estas especies decrece al aumentar la temperatura hasta 773 K, donde únicamente se observa CO_2 gas y el cual había aparecido a 473 K.

El estudio de la desorción térmica programada (TPD) del MeOH y el DME sobre los catalizadores de ZrO_2 y Pd/ ZrO_2 ha permitido corroborar que se sigue el mecanismo propuesto en el esquema 4.1 para los catalizadores de Cu y Zn soportados sobre ZrO_2 .



Esquema 4.1. Proceso esquemático de reacción del MeOH y DME sobre Pd/ ZrO_2

Tanto el MeOH como el DME interaccionan con la superficie del ZrO_2 para formar especies tipo metoxi. En presencia de Pd, la adsorción disociativa de MeOH y DME en especies metoxi está favorecida. Estas especies reaccionan favorablemente con grupos hidroxilo de la superficie del catalizador para producir especies tipo formiato (también favorecido por las partículas de Pd), las que a su vez, pueden interaccionar con otros grupos hidroxilo para dar lugar a carbonatos. Al aumentar la temperatura, las especies formiato y carbonato se desorben como CO_2 gas y las partículas de Pd facilitan la transferencia de átomos de hidrógeno para formar H_2 molecular [163].

5. Reformado de DME en condiciones diluidas con catalizadores monolíticos que contienen Cu-Zn-Pd

En los capítulos anteriores se ha podido comprobar que para la mayoría de soportes estudiados, la presencia de Cu y/o Zn permite obtener buenas selectividades hacia a los productos de reformado H_2 y CO_2 , a pesar de tener una actividad moderada. En cambio, la presencia de paladio como fase activa aumenta la actividad a baja temperatura pero favorece las reacciones de descomposición y/o metanación de CO, dadas las cantidades de CH_4 obtenidas.

En este capítulo se aborda el efecto de la adición de un 1% en peso de paladio sobre los catalizadores monolíticos que contienen Cu y Zn para comprobar si la presencia de paladio aumenta la actividad a menor temperatura sin perder la buena selectividad que ofrece la presencia del Cu y Zn.

Además del estudio del comportamiento catalítico para cada soporte, se ha realizado también un estudio mediante XPS en algunos de los catalizadores monolíticos para comprobar las relaciones atómicas entre las especies presentes en la superficie.

Para poder comparar los comportamientos catalíticos entre los monolitos que contienen Cu y/o Zn de los que contienen además Pd, es necesario utilizar las mismas condiciones de reacción que se aplicaron en los capítulos anteriores:

Tratamiento de activación: 10% H₂/He, calentamiento de 298 K a 573 K a una velocidad de calentamiento de 10 K/min y 1 h a esta temperatura.

Caudal DME = 1 mL/min

Relación molar DME:H₂O = 1:3 (S/C = 1,5)

Caudal total = 100 mL/min

Velocidad espacial (VHSV) = 1300 h⁻¹

Temperatura de reacción: estabilización durante 30 min a 473 K. De 473 a 823 K a una velocidad de calentamiento de 2 K/min y 10 min a 823 K.

5.1. Evaluación del comportamiento catalítico

En este caso la comparación del comportamiento catalítico también se ha realizado mediante los diagramas de barras (figuras 5.1-5.8), donde se representa el rendimiento a tres temperaturas diferentes (693, 753 y 823 K). La altura de la barra se corresponde con el valor de conversión del DME y la repartición de la misma se corresponde con la selectividad de los productos que se obtienen: H₂, CO₂, CO, CH₄ y CH₃OH. Estos resultados se han comparado con los obtenidos con los catalizadores que contienen Cu y/o Zn.

5.1.1. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/Al₂O₃

Dada la elevada actividad catalítica de los catalizadores que contienen alúmina, Cu y/o Zn, la adición de Pd no causa una mejora destacable en el comportamiento catalítico. Los catalizadores que contienen Cu y Zn muestran un leve aumento en la actividad a 693 K al añadir paladio y en el catalizador que contiene Zn se ve favorecida la reacción de WGS (figura 5.1).

Por el contrario, la adición de Pd en el catalizador que únicamente contiene Cu favorece las reacciones de descomposición y/o metanación de CO, dado que a partir de 753 K se obtiene una mayor cantidad de CH₄ y CO y menor cantidad de CO₂.

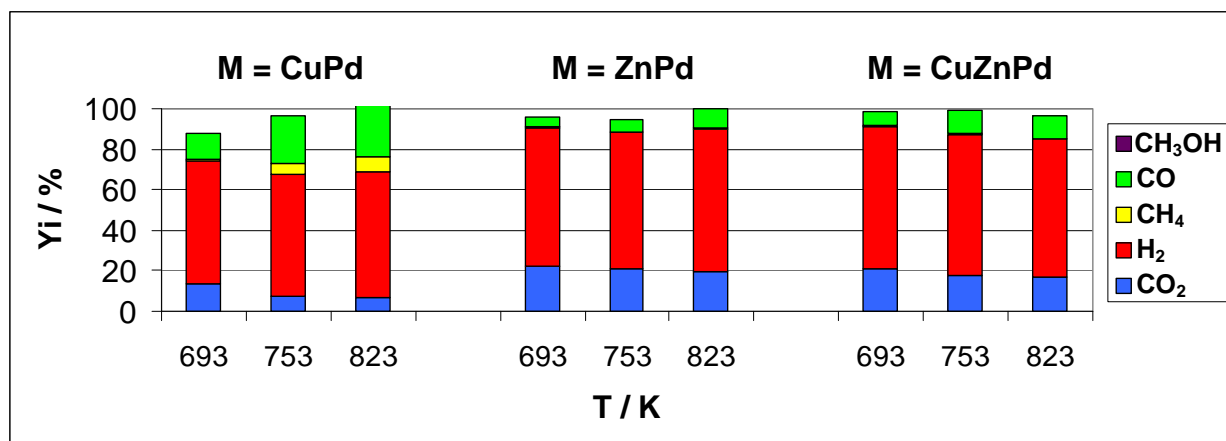


Figura 5.1. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen Al₂O₃ como soporte

5.1.2. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/CeO₂

Los catalizadores monolíticos recubiertos con CeO₂ (figura 5.2) muestran un incremento notable en la conversión del DME y la producción de hidrógeno al añadir paladio. Desafortunadamente, el incremento en la cantidad de CH₄ obtenido indica que las reacciones de descomposición y/o metanación de CO están favorecidas por la presencia de Pd, del cual ya se conoce que es activo en la descomposición del MeOH [154,164,165].

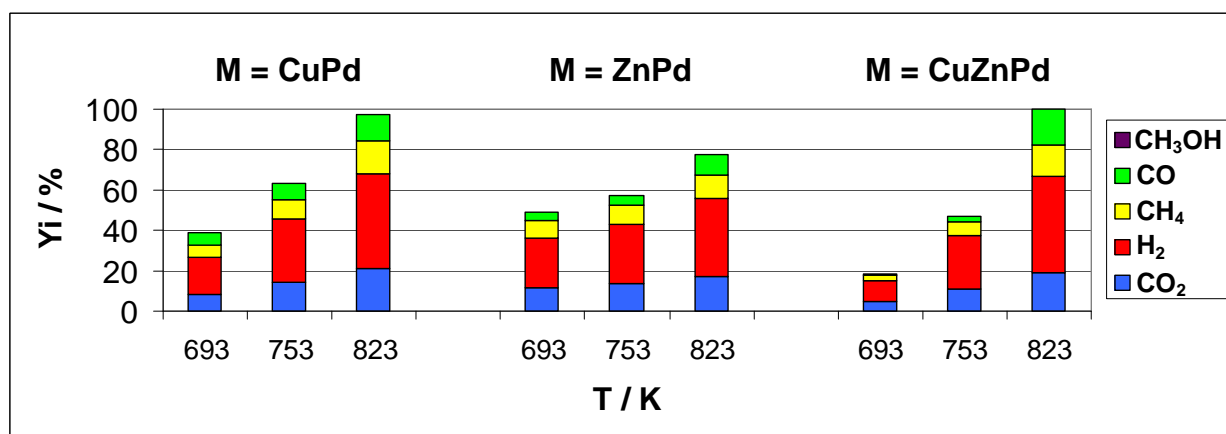


Figura 5.2. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen CeO₂ como soporte

5.1.3. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂

Las tendencias en la actividad y la selectividad de los monolitos recubiertos con Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ a los que se les ha añadido Pd (figura 5.3) son similares a las observadas en los catalizadores de CeO₂, una mayor actividad catalítica pero también una mayor cantidad de CH₄. Sin embargo, no muestran valores de conversión muy elevados, probablemente debido a la baja acidez que ha mostrado este soporte (tabla 2.4).

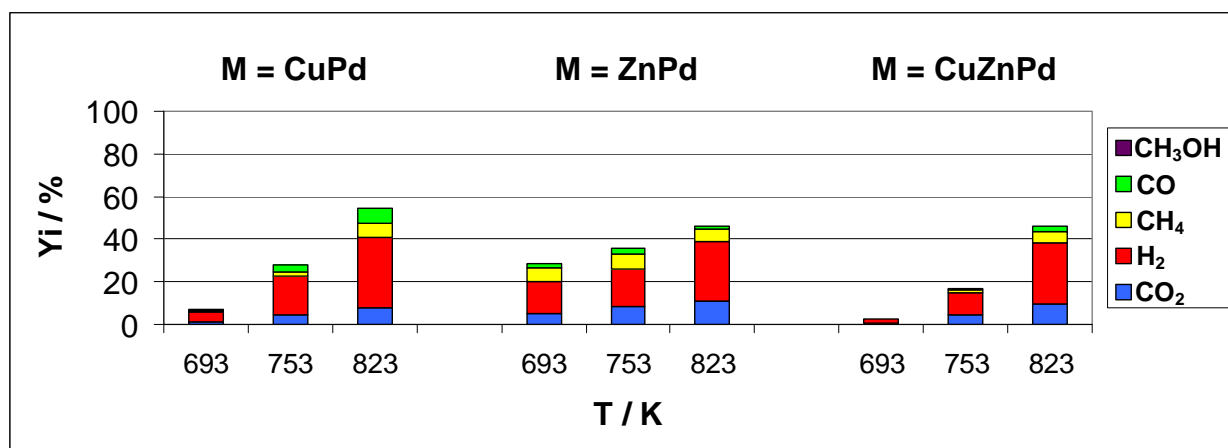


Figura 5.3. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ como soporte

Cabe destacar el efecto de la adición de paladio sobre $Cu/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, especialmente a temperaturas superiores a 753 K, cuya actividad se ha incrementado en casi un 50% a pesar del aumento en la concentración de CH_4 presente.

5.1.4. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/MnO₂

La adición de Pd a los catalizadores monolíticos que contienen MnO_2 como soporte ha causado también un incremento considerable de la actividad catalítica, sobretodo en el catalizador que contiene Cu y Zn. Cabe destacar que la proporción de reacciones de descomposición y/o metanación de CO ha aumentado del 15 al 35% aproximadamente con la incorporación del Pd al catalizador. Este incremento es menos acusado en el catalizador que no contiene Cu.

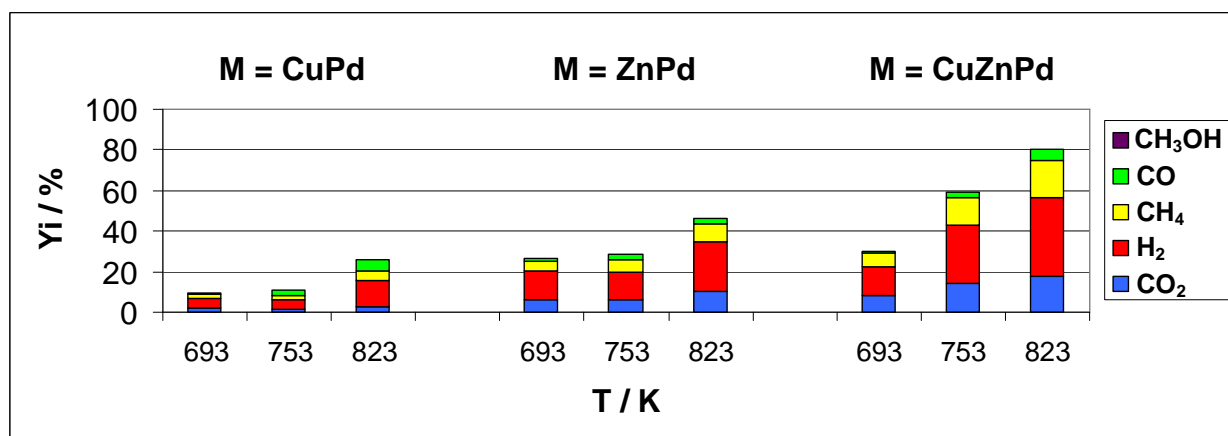


Figura 5.4. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen MnO_2 como soporte

5.1.5. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/SnO₂

La buena selectividad pero la poca actividad catalítica mostrada por los catalizadores monolíticos de SnO₂ que contienen Cu y/o Zn se mantiene al añadir Pd. En ninguno de los casos ha habido un aumento significativo de la actividad, tal y como se ha observado en la mayoría de los casos estudiados hasta el momento.

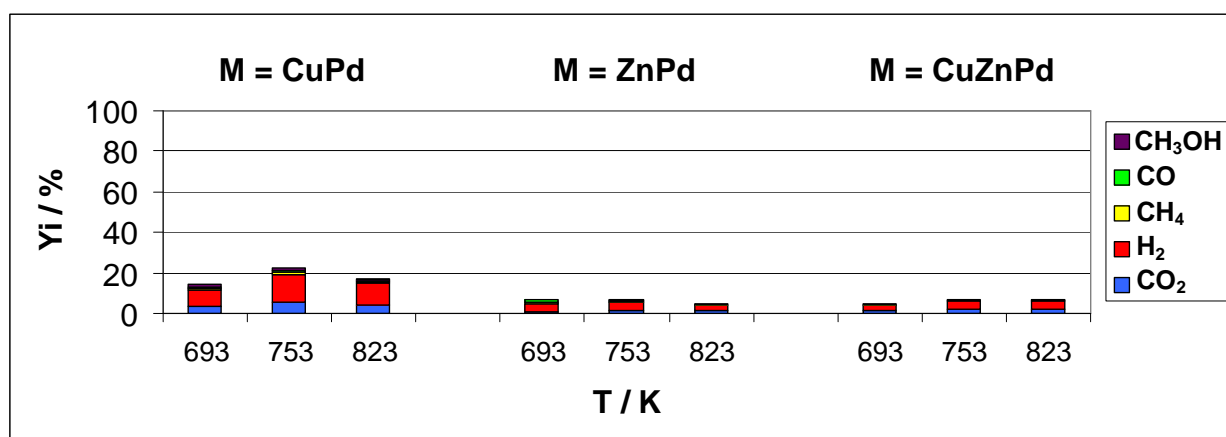


Figura 5.5. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen SnO₂ como soporte

Cabe destacar, que la proporción de la reacción de reformado frente a las reacciones de descomposición y/o metanación de CO ha aumentado sensiblemente al añadir Pd. No obstante, se observa una disminución de la actividad al aumentar la temperatura, lo que indica una baja estabilidad de estos catalizadores.

5.1.6. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/WO₃

Los catalizadores monolíticos que contienen WO₃ como soporte y Cu y/o Zn como fase activa, muestran un incremento en la actividad catalítica al añadir Pd, siendo éste más notable en el caso del catalizador que contiene únicamente Cu. Además, la adición de Pd también ha incrementado la proporción de reacción de reformado, a pesar de que no está favorecida la reacción de WGS dado el bajo nivel de CO₂ obtenido.

Por otra parte, la adición de Pd a los catalizadores de CuZn y Zn ha incrementado la proporción de reacciones de descomposición y/o metanación de CO, además el aumento en la proporción de CO indica que la reacción de WGS no está favorecida.

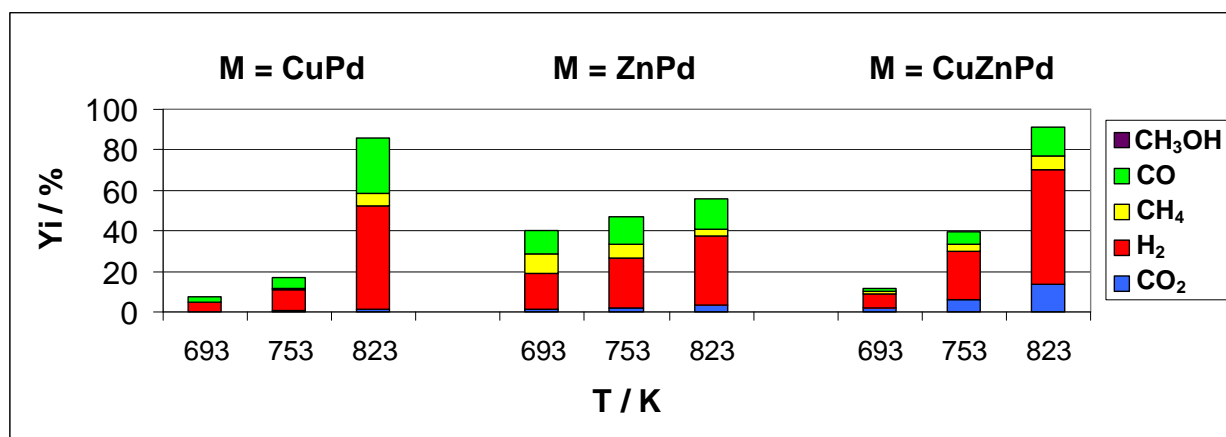


Figura 5.6. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen WO₃ como soporte

5.1.7. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/WO₃-ZrO₂

La adición de Pd al catalizador Cu/WO₃-ZrO₂ ha provocado un ligero aumento de la actividad catalítica pero ha empeorado la selectividad. El aumento en la concentración de CO y la casi inexistente concentración de CO₂ indican que la reacción de WGS está muy desfavorecida. Además la proporción de reacciones de descomposición y/o metanación de CO se ha incrementado.

En el caso del catalizador monolítico Zn/WO₃-ZrO₂, la adición de Pd ha causado un aumento más que notable de la actividad catalítica, a expensas de empeorar la selectividad. Por último, la ausencia de metanol en el catalizador que contiene Cu y Zn es indicativa que la adición de Pd ha favorecido el reformado de éste, obteniéndose H₂ y CO como productos mayoritarios. Este catalizador es el que presenta la mayor proporción de reacción de reformado, cercana al 85%, comparándola con los que contienen o bien Cu, o bien Zn.

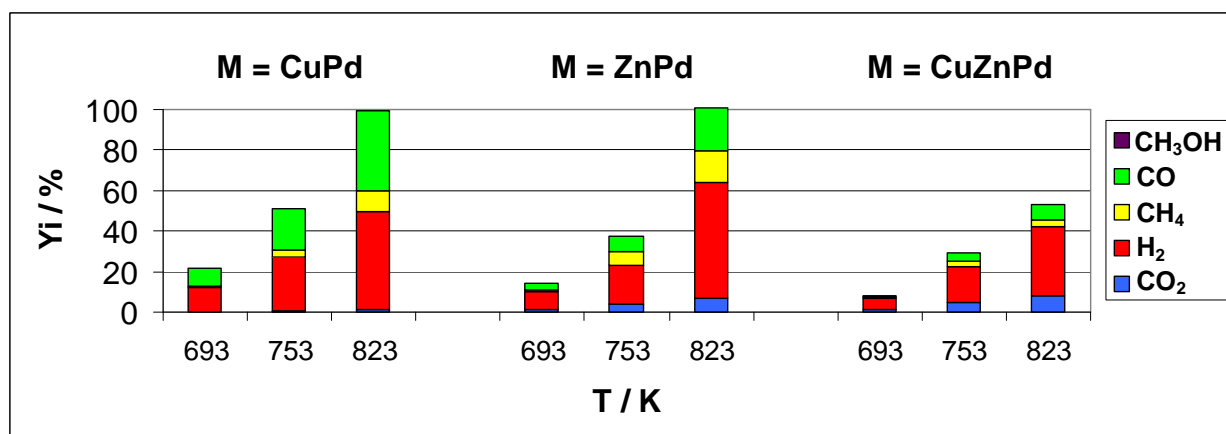


Figura 5.7. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen WO₃-ZrO₂ como soporte

5.1.8. Comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos M/ZrO₂

La adición de Pd a los catalizadores Cu/ZrO₂ y Zn/ZrO₂ ha resultado en un ligero aumento de la conversión de DME. Cabe destacar que en estos casos las reacciones de descomposición de DME y/o la metanación de CO están poco favorecidas, dadas las bajas concentraciones de CH₄ observadas y que el aumento de la temperatura va acompañado de un aumento del rendimiento de H₂. Por el contrario, la adición de Pd en el catalizador monolítico CuZn/ZrO₂ resulta en una disminución en la conversión de DME y una mayor presencia de CH₄ y CO.

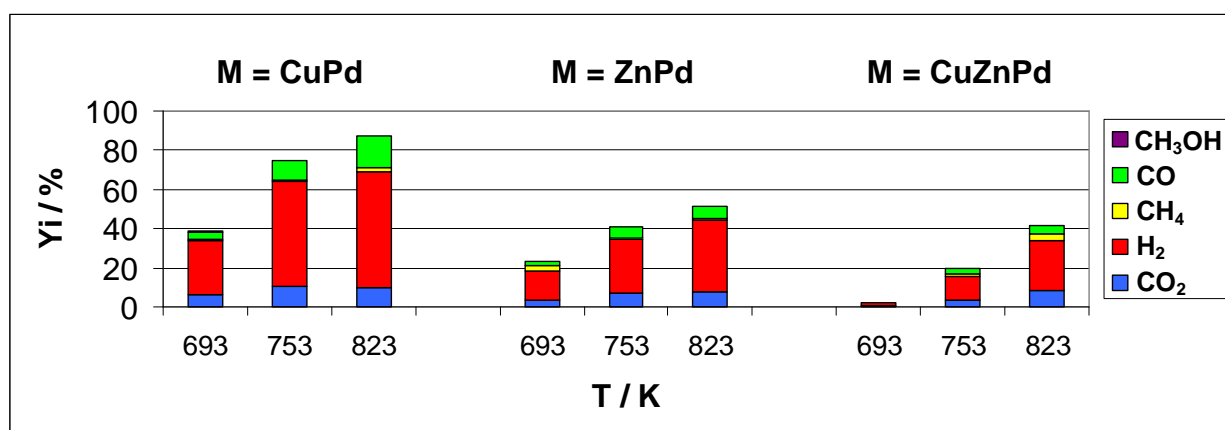


Figura 5.8. Resultados catalíticos de los catalizadores que contienen ZrO₂ como soporte

Tal y como se observaba en los catalizadores monolíticos que contienen Cu y/o Zn, aquellos con los que se han obtenido mejores resultados catalíticos son los que contienen ZrO₂ como soporte, ya que ofrecen buena actividad y selectividad hacia los productos de reformado H₂, CO y CO₂. El catalizador CuPd/ZrO₂ parece ser un buen catalizador para la reacción de reformado de DME, dada su elevada actividad y el bajo rendimiento de CH₄ obtenido.

La gran cantidad de CO obtenido, en comparación con el catalizador CuZn/ZrO₂, se podría transformar en CO₂ y H₂ mediante la reacción WGS si se incrementa la relación S/C por encima del valor estequiométrico, que es el usado en estas pruebas.

5.1.9. Comparación de los resultados catalíticos con todos los soportes

En primer lugar, es importante remarcar que en ninguno de los catalizadores monolíticos a los que se les ha añadido Pd se ha detectado metanol entre los productos de reacción, hecho que indica que la adición de Pd favorece la transformación de metanol.

En la figura 5.9 se representan los moles de H₂ respecto los moles de CO₂ producidos por cada mol de DME convertido a 823 K. La diagonal marca la relación H₂/CO₂ = 3, que es la correspondiente al reformado catalítico del DME con vapor. Una relación H₂/CO₂ > 3 es indicativa que tiene lugar la reacción de reformado de forma incompleta, es decir se convierte el DME en H₂ y CO (ecuaciones 3.8, 3.10). Una relación H₂/CO₂ < 3 indica que tienen lugar reacciones de descomposición del DME (ecuaciones 3.11, 3.12) además del reformado.

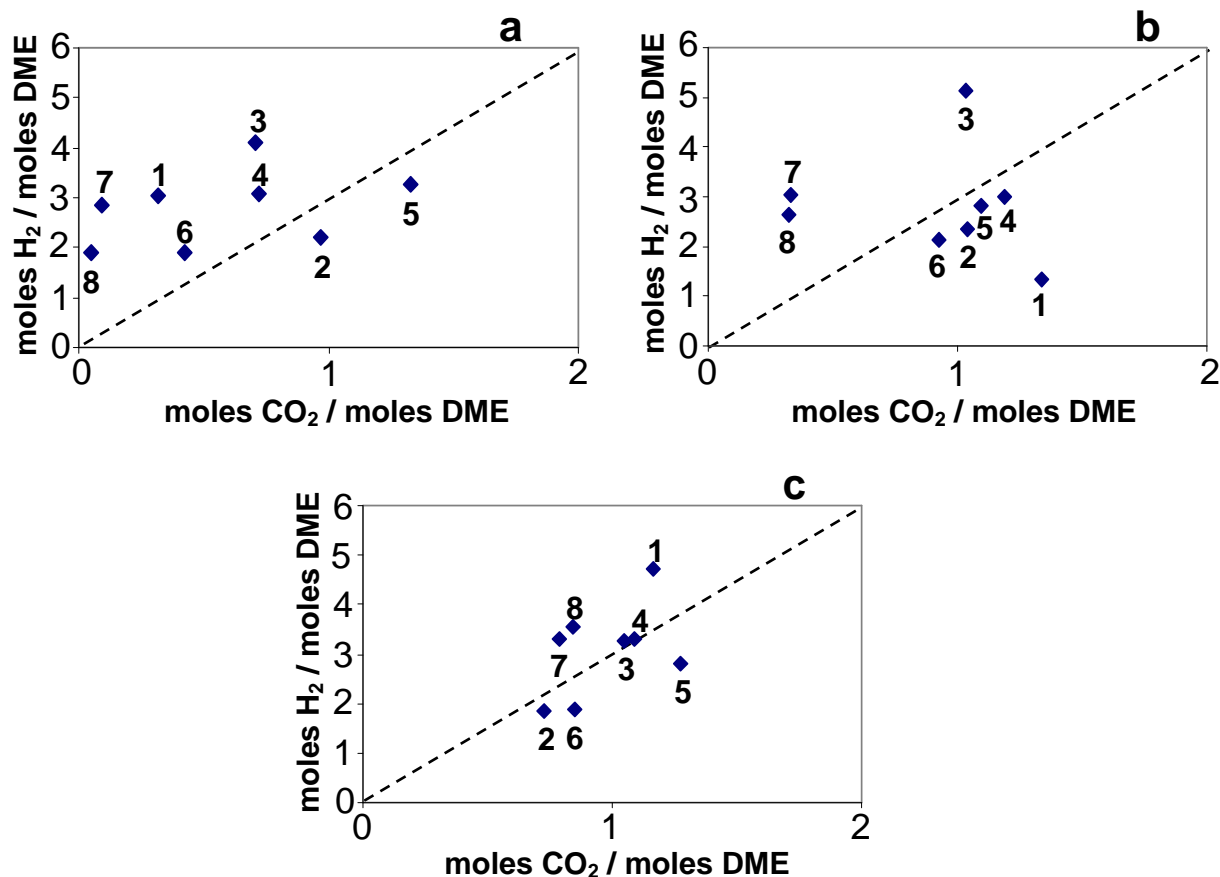


Figura 5.9. Selectividad frente los productos de reformado CO₂ y H₂ por mol de DME convertido para los catalizadores que contienen CuPd (a), ZnPd (b) y CuZnPd (c). Los números indican el tipo de soporte: Al₂O₃ (1), CeO₂ (2), ZrO₂ (3), Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (4), SnO₂ (5), MnO₂ (6), WO₃ (7), WO₃-ZrO₂ (8)

La mayoría de catalizadores monolíticos que contienen Cu y Pd se encuentran encima de la relación estequiométrica, lo que indica que mayoritariamente tiene lugar la reacción de reformado de forma incompleta, la reacción de WGS no está favorecida. Únicamente los catalizadores de CeO₂ y SnO₂ se encuentran debajo de la relación estequiométrica aunque muy próximos a ella.

Una vez más se corrobora el papel de las partículas de Zn en la reacción de WGS, ya que su presencia causa que muchos de los catalizadores se acerquen a la relación estequiométrica. Para todos los catalizadores, excepto para los catalizadores que contienen WO₃ y/o ZrO₂, las

reacciones de descomposición y/o metanación de CO están más favorecidas por la presencia de Zn que por la presencia de Cu.

La presencia de Pd en los catalizadores que contienen Cu y Zn causa que todos los catalizadores se acerquen a la relación estequiométrica. Tanto en el catalizador de Al_2O_3 como los que contienen WO_3 siguen teniendo una importante contribución de formación de CO, mientras que en los catalizadores de CeO_2 , SnO_2 y MnO_2 están favorecidas levemente las reacciones de descomposición de DME y/o metanación de CO. Los catalizadores que contienen ZrO_2 y $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ son los únicos que producen H_2 y CO_2 en relación estequiométrica.

Si en lugar de representar los moles de H_2 y CO_2 producidos por mol de DME convertido se representan por mol de DME inicial, también se tiene en cuenta el nivel de conversión (figura 5.10).

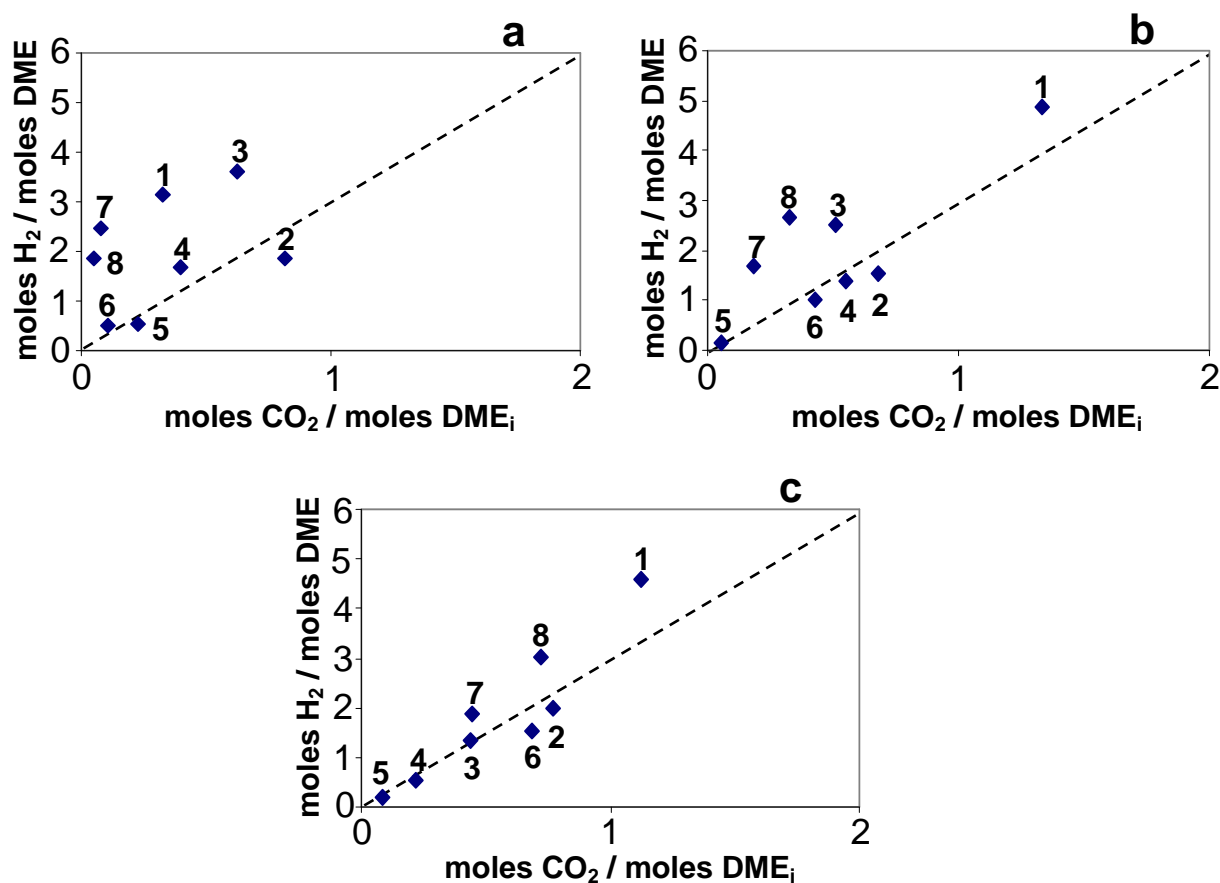


Figura 5.10. Selectividad frente los productos de reformado CO_2 y H_2 por mol de DME inicial para los catalizadores que contienen CuPd (a), ZnPd (b) y CuZnPd (c). Los números indican el tipo de soporte: Al_2O_3 (1), CeO_2 (2), ZrO_2 (3), $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (4), SnO_2 (5), MnO_2 (6), WO_3 (7), $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ (8)

Es común en los tres casos que los catalizadores se encuentran mayoritariamente a relaciones de CO_2/DME inferiores a 1. La adición de Pd a los catalizadores de Cu favorece la reacción de

reformado que produce CO en la mayoría de los casos. Los catalizadores de SnO_2 y MnO_2 se sitúan encima de la relación estequiométrica pero el valor de conversión es muy bajo. El catalizador de ZrO_2 es el que tiene una conversión más elevada a pesar de producir una gran cantidad de CO, tal y como se ha visto a través del diagrama de rendimiento (figura 5.8).

La adición de Pd a los catalizadores de Zn provoca un acercamiento a la relación estequiométrica, en comparación con los catalizadores de Cu gracias a que se favorece la conversión de CO a CO_2 mediante la reacción WGS. Cabe destacar el aumento considerable de actividad del catalizador de Al_2O_3 .

Por último, los catalizadores monolíticos de Cu y Zn que contienen Pd se sitúan muy cerca de la diagonal, destacando la actividad del catalizador de Al_2O_3 , a pesar de ser el que se encuentra más alejado de la relación estequiométrica. Los catalizadores de ZrO_2 , CeO_2 y $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, se encuentran encima de la relación estequiométrica, aunque en los dos últimos casos la actividad es baja.

En resumen, en la mayoría de los casos la adición de Pd resulta en un aumento de la actividad catalítica pero también en un aumento de la cantidad de CH_4 obtenida. Estos resultados se pueden relacionar con el mecanismo propuesto en el estudio de reacción del DME y MeOH sobre el catalizador Pd/ ZrO_2 mediante espectroscopia DRIFT del capítulo anterior, en el que se demostraba que la presencia de paladio favorece la formación de especies metoxi y éstas favorecen las reacciones de descomposición, tal y como se describe en la bibliografía. [166,167]

5.2. Caracterización de los catalizadores que contienen CeO_2 y/o ZrO_2

A lo largo del apartado anterior se ha visto cómo la adición de Pd tiene efectos dispares en los diferentes catalizadores monolíticos estudiados. Un efecto remarcable de la adición de Pd se encuentra en el catalizador monolítico CuZn/ CeO_2 con respecto a sus análogos sobre los soportes de ZrO_2 y $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. La presencia de Pd incrementa considerablemente la actividad catalítica a 823 K del catalizador CuZn/ CeO_2 , mientras que en los otros dos casos no ha tenido tal efecto.

Para estudiar si hay relación entre la actividad catalítica y la composición de la superficie de estos catalizadores monolíticos, se ha hecho uso de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

En la tabla 5.1 se recopilan las energías de ligadura (*binding energies*, BE) y la composición atómica en la superficie de los monolitos. La figura 5.11 muestra los espectros de los orbitales 3d del Pd de las tres muestras analizadas.

Catalizador	BE / eV					% atómico relativo				
	Cu ²⁺ 2p _{3/2}	Zn 2p _{3/2}	Pd 3d _{5/2}	Ce 3d _{5/2}	Zr 3d _{5/2}	Cu	Zn	Pd	Ce	Zr
CuZnPd/CeO ₂	933,6	1021,9	336,2	883,2		42,5	51,4	2,2	3,9	
CuZnPd/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	933,4	1021,6	336,5	881,7	181,5	39,9	55,4	0,5	0,7	3,5
CuZnPd/ZrO ₂	933,6	1021,7	335,0		181,7	45,6	45,9	0,7		7,9

Tabla 5.1. Resultados XPS de los catalizadores monolíticos CuZnPd/CeO₂-ZrO₂

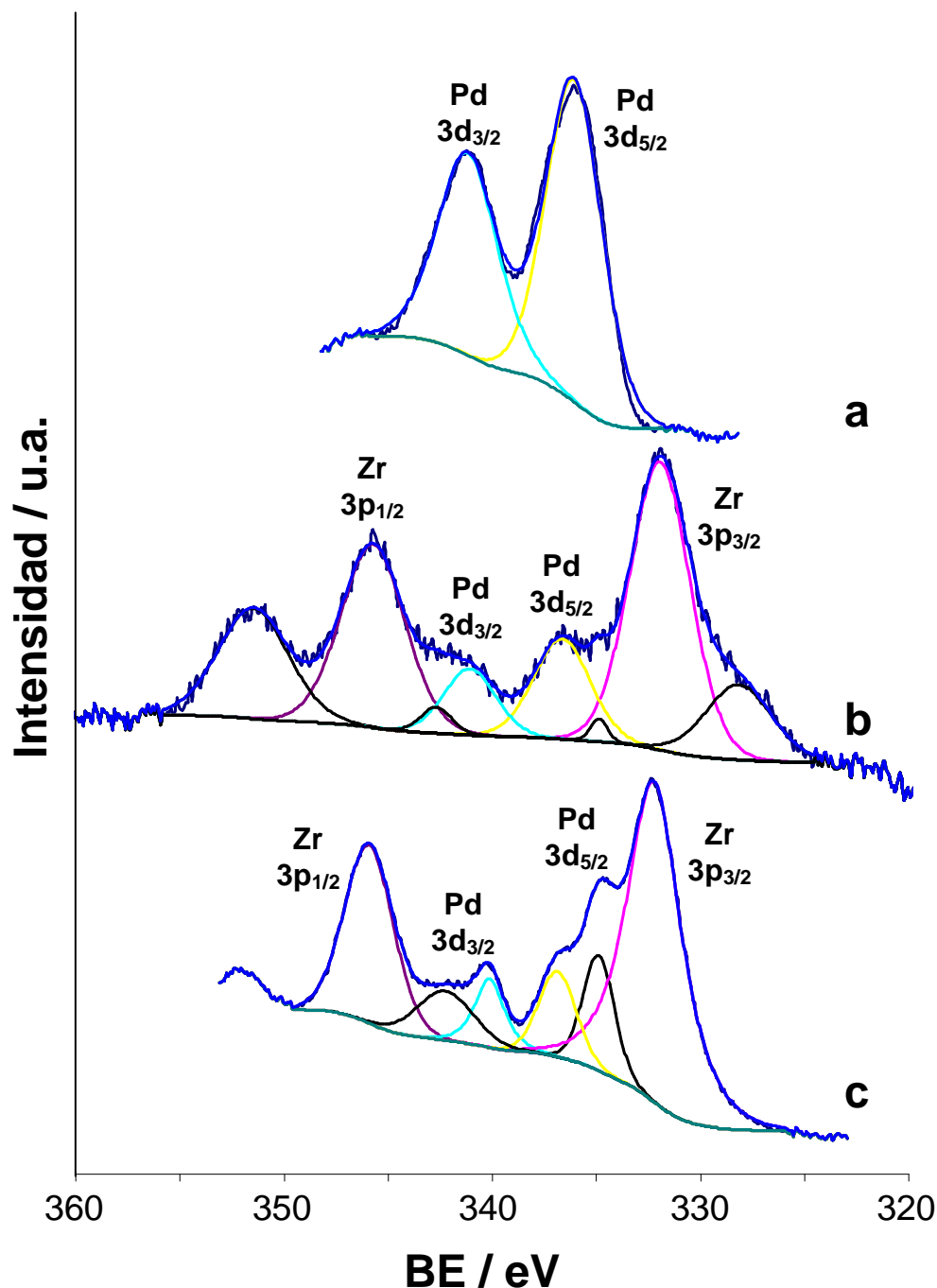


Figura 5.11. Espectros XPS del orbital 3d del Pd en los catalizadores monolíticos CuZnPd/CeO₂ (a), CuZnPd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (b) y CuZnPd/ZrO₂ (c)

La diferencia más destacable entre la muestra CuZnPd/CeO₂ y las muestras CuZnPd/ZrO₂ y CuZnPd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ es la concentración de paladio en la superficie. Teniendo en cuenta que el contenido de Pd de todas las muestras es similar (tabla 2.2), la concentración de paladio en la superficie puede utilizarse como una medida directa de la dispersión.

La concentración atómica relativa en la superficie de Pd en la muestra CuZnPd/CeO₂ es 2,2%, que es mucho mayor que la concentración de Pd en la superficie en el resto de muestras (0,5-0,7%). En consecuencia, la mayor actividad del catalizador monolítico CuZnPd/CeO₂ en la reacción de reformado de DME podría ser debida a la elevada dispersión de Pd. Además, la elevada selectividad hacia CH₄ que muestra este catalizador se puede relacionar también con la presencia de partículas bien distribuidas de paladio [154,164].

Las concentraciones atómicas relativas en la superficie de Cu y Zn son similares en los tres casos y, por tanto, están distribuidos de forma similar sobre CeO₂, ZrO₂ o Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂. La similitud en el comportamiento catalítico de los catalizadores CuZnPd/ZrO₂ y CuZnPd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (figuras 5.3 y 5.8) no es sorprendente dado que muestran una composición atómica en la superficie similar. En particular, cabe destacar que la composición atómica en la superficie del catalizador CuZnPd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ está enriquecida en Zr, y por lo tanto, ésta podría ser la razón por la que muestra un comportamiento similar al catalizador CuZnPd/ZrO₂ en la reacción de reformado de DME.

6. Reformado de DME con mezclas puras

El estudio de la reacción de reformado de DME en condiciones diluidas ha revelado que los catalizadores monolíticos con un mejor comportamiento catalítico son los que contienen ZrO_2 como soporte, sobretodo el catalizador monolítico $CuZn/ZrO_2$, el cual es muy selectivo y estable.

Para comprobar si realmente los catalizadores que han funcionado mejor en condiciones diluidas son aptos para aplicarlos a nivel industrial es necesario someterlos a condiciones más severas y evaluar tanto su comportamiento catalítico como su estabilidad.

En este capítulo se estudiarán en estas condiciones los monolitos que contienen ZrO_2 como soporte y se optimizará su composición a la que mejores resultados catalíticos ofrezca y sea más estable. Además, se profundizará en su caracterización para interpretar su comportamiento en reacción.

Por último, se han utilizado estas condiciones experimentales para estudiar el catalizador monolítico $CuZn/ZrO_2$ en reformado autotérmico y se ha evaluado el comportamiento catalítico de un micromonolito de silicio recubierto con este catalizador por si fuera útil en micropilas de combustible.

El comportamiento catalítico con mezclas puras de DME y agua se ha evaluado en tres etapas diferentes, en las cuales se ha variado tanto la carga de DME como el tiempo de residencia manteniendo la relación S/C constante. Ya que ahora no se utiliza nitrógeno como portador del agua en fase gas, la alimentación de ésta se efectúa mediante una bomba de líquidos de HPLC. En el anexo B.2 se incluye un esquema con las modificaciones del sistema de reacción para poder evaluar el comportamiento catalítico con mezclas puras. Las condiciones utilizadas en estos experimentos son las siguientes:

Tratamiento de activación: 10% H₂/Ar, calentamiento de 298 K a 573 K a una velocidad de 10 K/min y 1 h a esta temperatura

ETAPA 1 (5DME):

Caudal DME = 5 mL/min

Relación molar DME:H₂O = 1:6 (S/C = 3)

Caudal total = 35 mL/min; VHSV = 460 h⁻¹

Temperatura de reacción: estabilización durante 30 min a 473 K. De 473 a 823 K a una velocidad de calentamiento de 2 K/min y 16 h a 823 K

ETAPA 2 (10DME):

Caudal DME = 10 mL/min

Relación molar DME:H₂O = 1:6 (S/C = 3)

Caudal total = 70 mL/min; VHSV = 920 h⁻¹

Temperatura de reacción: 11 h a 823 K

ETAPA 3 (2,5DME):

Caudal DME = 2,5 mL/min

Relación molar DME:H₂O = 1:6 (S/C = 3)

Caudal total = 17,5 mL/min; VHSV = 230 h⁻¹

Temperatura de reacción: 13 h a 823 K

6.1. Evaluación del comportamiento catalítico

Se ha evaluado el comportamiento de los catalizadores que contienen ZrO₂ (tabla 6.1) mediante los valores de conversión de DME y los valores de selectividad de los productos obtenidos en cada etapa por separado, según las fórmulas 3.5-3.7.

Catalizador	% Soporte	% Cu	% Zn	% Pd
CuZn/ZrO ₂	10,6	4,0	5,2	
CuPd/ZrO ₂	10,5	4,7		0,4
Pd/ZrO ₂	10,6			0,9
ZrO ₂	10,2			

Tabla 6.1. Catalizadores monolíticos evaluados en la reacción de reformado con mezclas puras DME y H₂O

6.1.1. Comportamiento catalítico del catalizador monolítico CuZn/ZrO₂

En la figura 6.1 se representan la conversión de DME y la selectividad frente al tiempo para las tres etapas de la reacción de reformado de DME con vapor a 823 K.

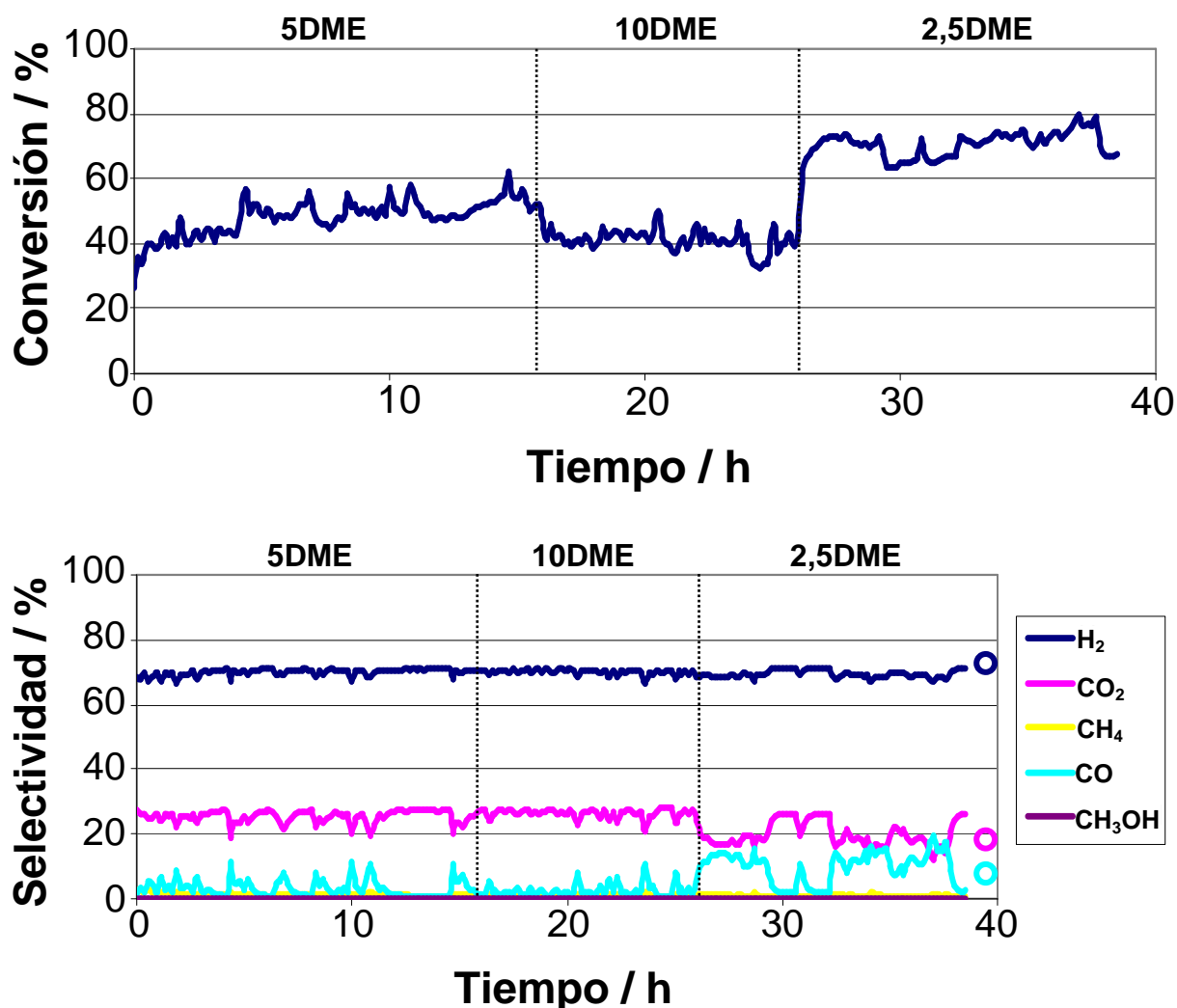


Figura 6.1. Comportamiento del catalizador monolítico CuZn/ZrO₂ en reacción con mezclas puras. Los círculos corresponden a los valores termodinámicos en el equilibrio [168]

El gráfico de conversión de DME muestra que con una carga de 5 mL/min de DME se alcanza una conversión que ronda el 50%. Para alcanzar este valor de conversión el catalizador requiere aproximadamente 4 horas de funcionamiento, pero tras este periodo muestra una gran

estabilidad. Al doblar la carga inicial de DME el valor de conversión disminuye, tal y como es esperable, hasta el 40%. El catalizador convierte menos debido a que se ha aumentado el caudal de reactivos y, por tanto, ha disminuido el tiempo de residencia. Cabe destacar que el nivel de conversión se mantiene muy estable, no observándose desactivación. Al disminuir la carga el valor de conversión aumenta hasta alcanzar un nivel superior al 75%, manteniéndose estable durante el resto del experimento. Así pues, tras casi 40 horas de funcionamiento y con diferentes cargas, el catalizador no muestra síntomas de desactivación.

El gráfico de selectividad muestra que la distribución de productos se mantiene estable a pesar de los cambios en la carga de reactivos y distintos niveles de conversión de DME. El cambio más significativo se aprecia en la tercera etapa, en la que la concentración de CO aumenta y la de CO₂ disminuye, hecho indicativo de que a tiempos de contacto elevados la distribución CO vs. CO₂ tiende a los valores de equilibrio que dicta la reacción de WGS a 823 K (círculos en la figura 6.1). Este resultado indica que el CO₂ es un producto primario de la reacción de reformado del DME, y no el resultado de la reacción de WGS, lo que está de acuerdo con el estudio mecanístico por FTIR explicado en la sección 3.4. De este modo, para maximizar la cantidad de hidrógeno producido en el proceso conviene ajustar el valor de VHSV para que la conversión de DME sea máxima (favorecida para valores de VHSV bajos) pero al mismo tiempo la selectividad a H₂ y CO₂ se mantenga elevada (lo que se consigue con valores de VHSV elevados). Otro factor importante a destacar en este catalizador es que la cantidad de metano observada a lo largo del experimento es muy baja (<4%), así como la concentración prácticamente inexistente de metanol (<100 ppm).

6.1.2. Comportamiento catalítico del catalizador monolítico Pd/ZrO₂

Los valores de conversión y selectividad a lo largo de las tres etapas de la reacción de reformado de DME con el catalizador monolítico Pd/ZrO₂ a 823 K se muestran en la figura 6.2.

En primer lugar cabe destacar que la actividad inicial de este catalizador es superior a la del catalizador monolítico CuZn/ZrO₂, el cual requería un periodo previo de 4 horas hasta alcanzar un nivel estable de conversión. Desafortunadamente, a pesar de que el nivel inicial de conversión se sitúa en torno al 70%, el catalizador se va desactivando progresivamente hasta llegar a un valor de conversión de aproximadamente la mitad del valor inicial tras 15 horas de reacción.

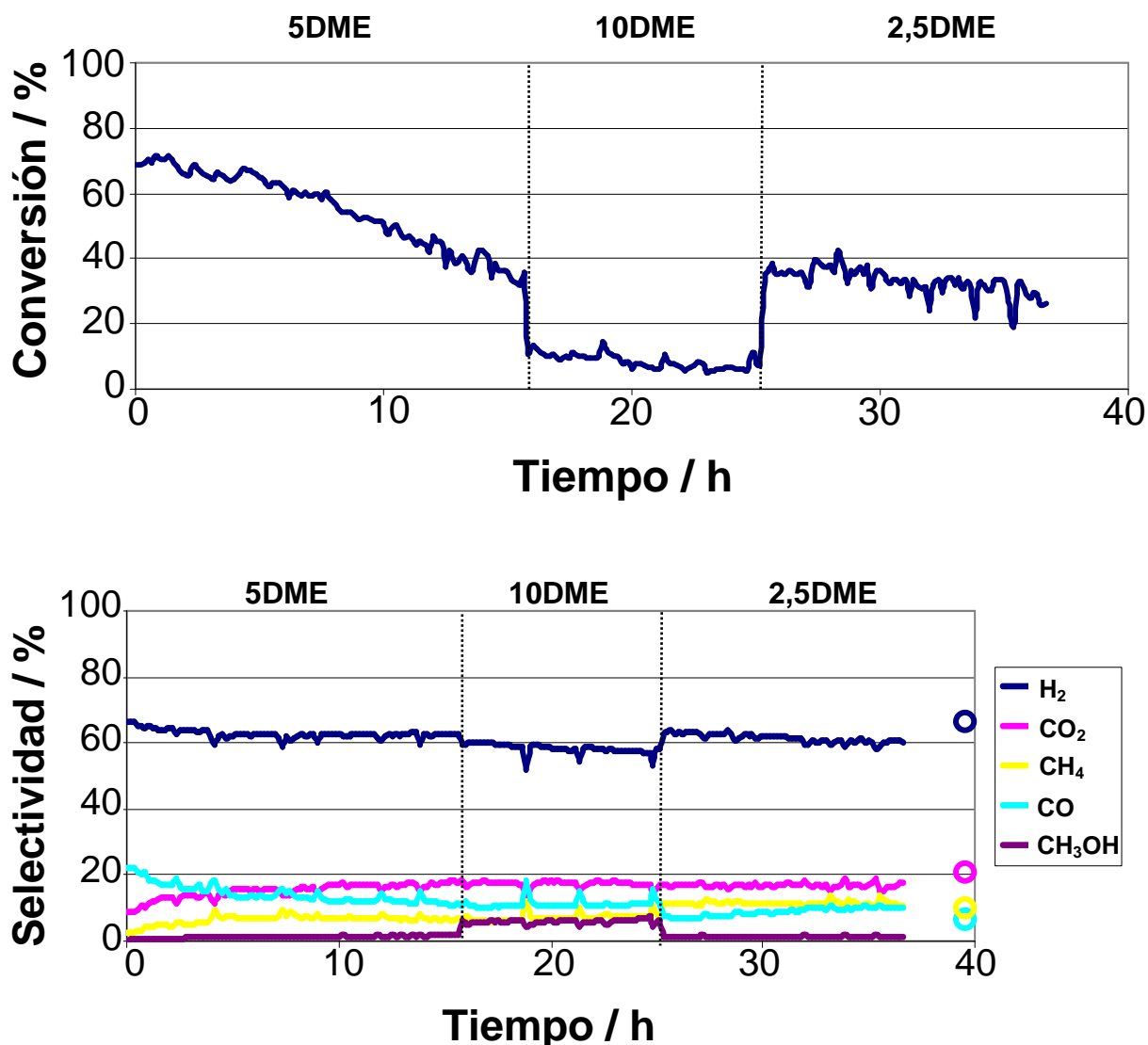


Figura 6.2. Comportamiento del catalizador monolítico Pd/ZrO₂ en reacción con mezclas puras. Los círculos corresponden a los valores termodinámicos en el equilibrio

Al doblar la carga de reactivos el valor de conversión disminuye ostensiblemente hasta un valor del 10%. A lo largo de esta etapa también se observa desactivación, pero no tan acusada como durante la primera etapa, posiblemente porque la mayor parte de los centros activos ya se han desactivado durante las primeras horas de reacción. Finalmente, al disminuir la carga de reactivos (3ª etapa), el nivel de conversión se incrementa hasta llegar a un valor similar al obtenido justo antes de aumentar la carga (final de la 1ª etapa). La desactivación también se hace patente a lo largo de esta última etapa, pero ésta no es tan acusada como en la primera parte del experimento. El valor final de conversión se sitúa en el 25%.

En el gráfico de selectividad también se hace patente la desactivación progresiva mediante la disminución gradual de la selectividad de hidrógeno, pero también debido al aumento de metanol

al aumentar la carga de reactivos. Si el catalizador de paladio sufre desactivación, por crecimiento de las partículas por ejemplo, es presumible que al aumentar la carga de reactivos aumente la concentración de metanol ya que no es capaz de reformar todo el metanol que se forma debido a las características ácidas del ZrO_2 . Por otro lado, el crecimiento de las partículas de Pd también está de acuerdo con el aumento progresivo de la concentración de metano, ya que las reacciones de descomposición se favorecen sobre partículas de Pd grandes [85].

Se ha realizado un estudio XPS del catalizador monolítico Pd/ ZrO_2 antes y después de reacción, con el objetivo de averiguar si la progresiva desactivación del catalizador puede también estar relacionada con la formación de residuos carbonosos en la superficie. En la tabla 6.2 se muestran los resultados del análisis y en la figura 6.3 se ilustran los espectros en la región del orbital 3d del paladio obtenidos al final de la etapa 3.

Catalizador	BE Pd 3d _{5/2} / eV		% at. relativo			Pd/Zr
	Pd	PdO	Pd	Zr	C	
Pd/ ZrO_2 fresco	335,2 (16%)	336,5 (84%)	16,1	29,2	54,7	0,5
Pd/ ZrO_2 dp. reacción	335,5 (59%)	336,2 (41%)	4,6	12,9	82,5	0,3

Tabla 6.2. Resultados XPS del catalizador monolítico Pd/ ZrO_2 fresco y después de reacción

Los resultados mostrados en la tabla muestran dos posibles causas de la desactivación del catalizador. Por un lado, la relación Pd/Zr disminuye después de la reacción, esto es, existe un aumento en el tamaño de las partículas de paladio o bien parte de ellas no se encuentran expuestas a la superficie. Por otro lado, el porcentaje atómico relativo de carbono ha aumentado considerablemente tras la reacción, hecho indicativo que ha tenido lugar la deposición de residuos carbonosos.

La figura 6.3 muestra el aumento de la contribución de Pd reducido tras la reacción, tal y como es esperable.

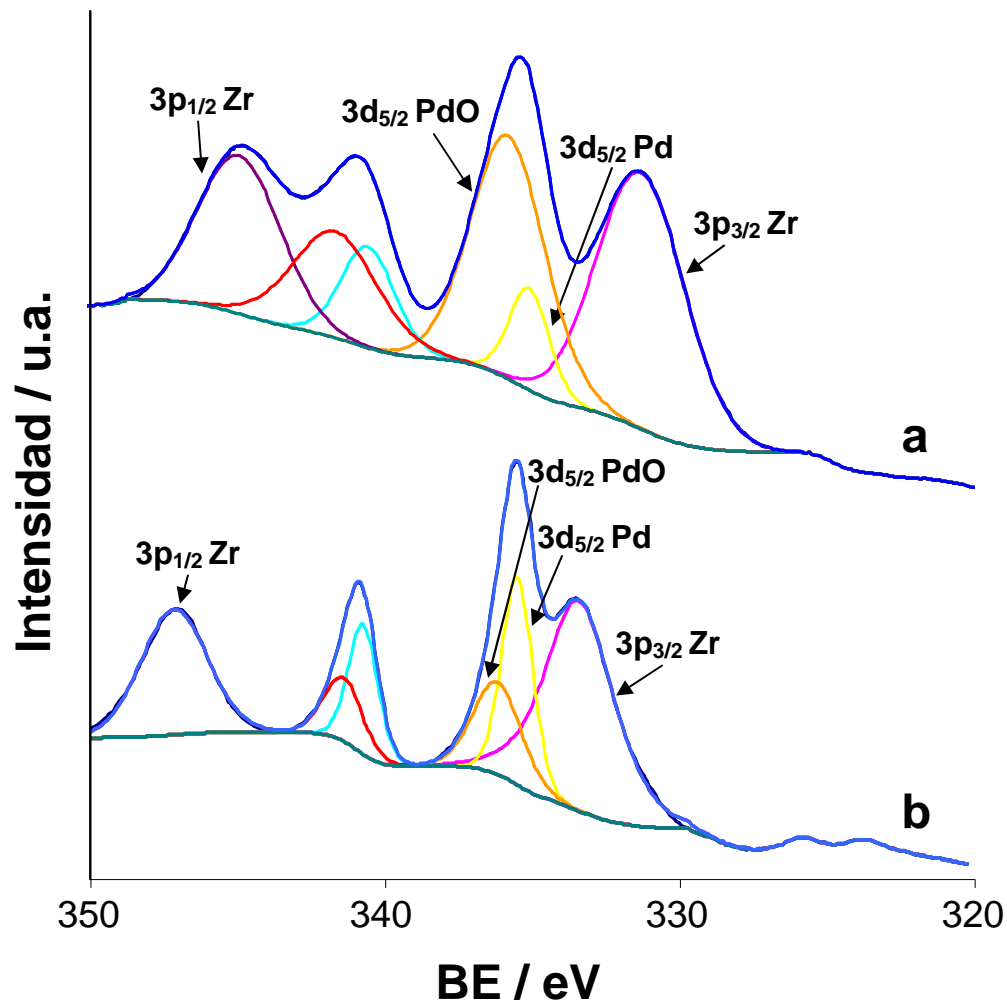


Figura 6.3. Espectros XP del orbital $3d_{5/2}$ del Pd en el catalizador monolítico Pd/ZrO₂ después de calcinar (a) y después de reacción (b)

6.1.3. Comportamiento catalítico del catalizador monolítico CuPd/ZrO₂

La figura 6.4 muestra los valores de conversión y selectividad para las tres etapas del reformado de DME a 823 K con el catalizador monolítico CuPd/ZrO₂.

De forma semejante a lo que sucede con el catalizador de Pd/ZrO₂, el catalizador monolítico de CuPd/ZrO₂ muestra una actividad inicial más alta que el catalizador de CuZn/ZrO₂ pero se desactiva progresivamente. En este caso la desactivación es más acusada, partiendo de un 80% de conversión se alcanza el 20% al finalizar la primera etapa de la reacción.

Al doblar la carga de reactivos la conversión desciende hasta menos de un 10%, pero se mantiene bastante estable durante esta etapa. Finalmente, al disminuir la carga de reactivos a una cuarta parte, la conversión se incrementa hasta el 30%. Durante la última etapa se aprecia cierta

desactivación, pero mucho menos acusada que en la primera etapa, llegando a unos niveles finales de conversión de entre el 20-25%.

La tendencia de la selectividad a lo largo de las tres etapas es muy similar a la observada con el catalizador monolítico Pd/ZrO₂. La concentración inicial de CO es superior a la de CO₂ y mientras la primera disminuye, la segunda va aumentando progresivamente. Progresivo es también el aumento en la concentración de CH₄. La desactivación es presumiblemente más acusada en el catalizador CuPd/ZrO₂ dado que la concentración de MeOH obtenida al aumentar la carga es mayor que la observada en el catalizador que contiene únicamente paladio.

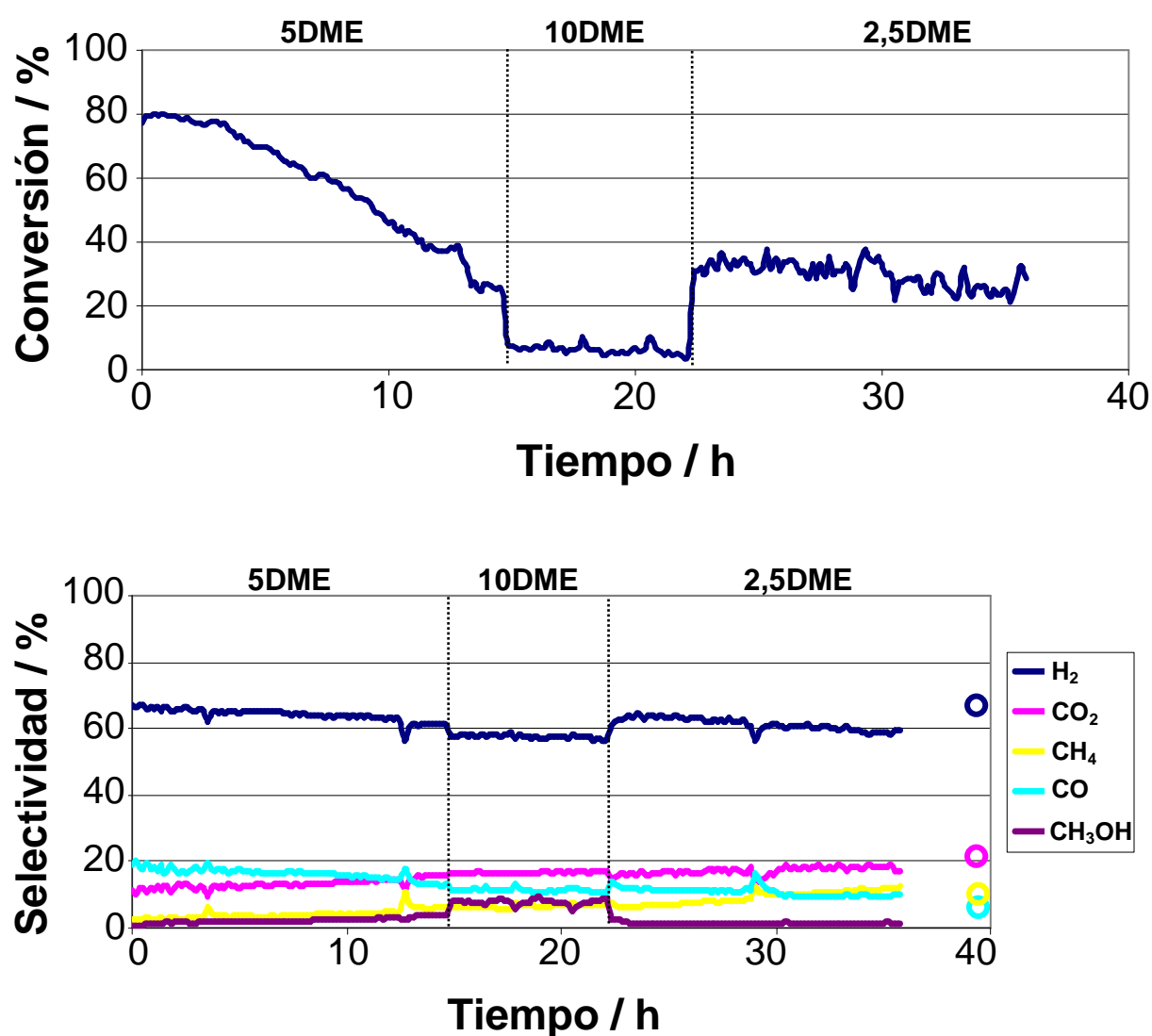


Figura 6.4. Comportamiento del catalizador monolítico CuPd/ZrO₂ en reacción con mezclas puras. Los círculos corresponden a los valores termodinámicos en el equilibrio

6.1.4. Comportamiento catalítico del catalizador monolítico ZrO_2

El último catalizador monolítico del que se ha estudiado el comportamiento catalítico utilizando mezclas puras en la reacción de reformado de DME es el catalizador de ZrO_2 , con tal de analizar cómo se comporta el soporte en ausencia de fase activa.

En la figura 6.5 se muestran los resultados de conversión de DME y selectividad en las tres etapas de la reacción a 823 K.

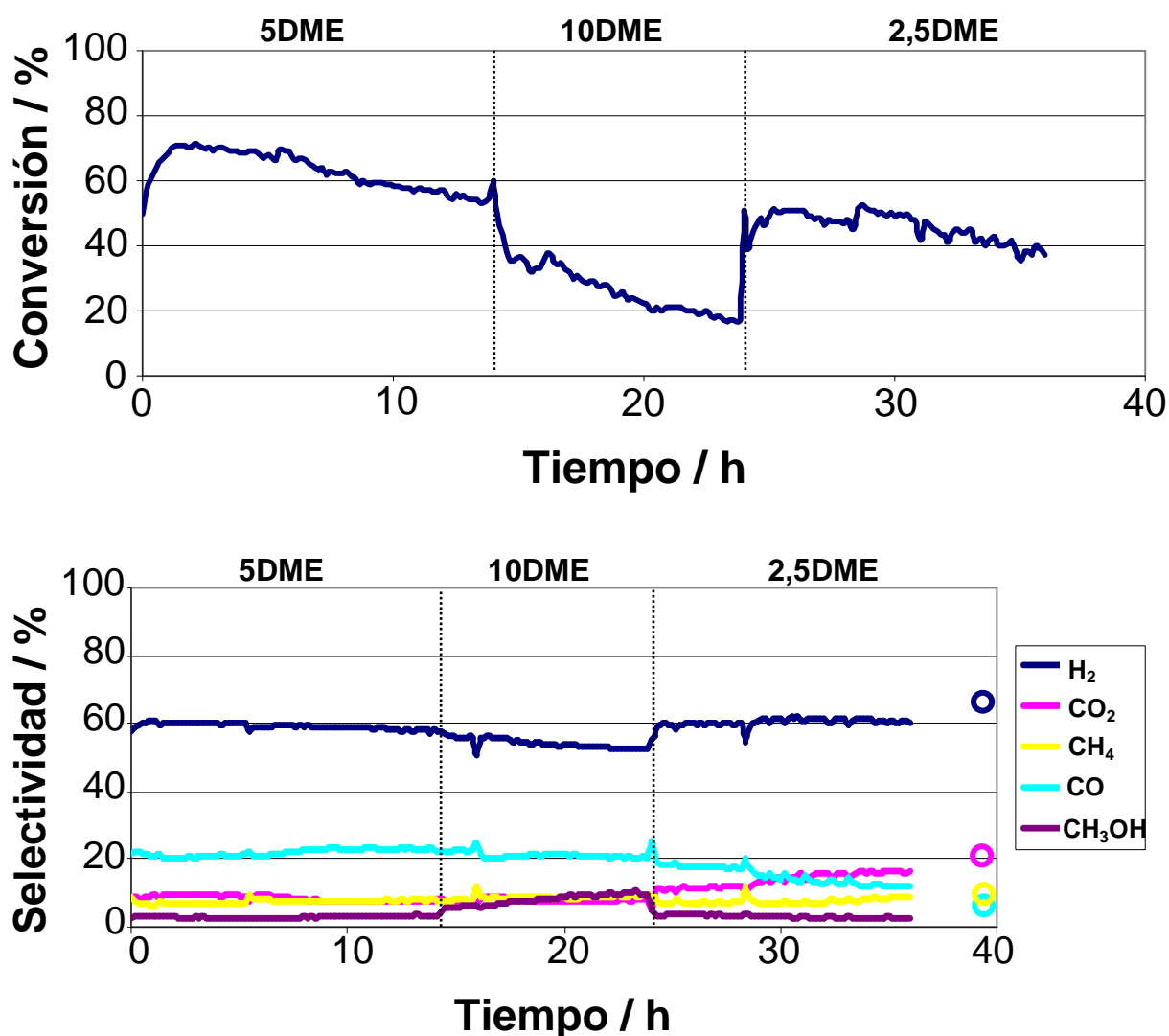


Figura 6.5. Comportamiento del catalizador monolítico ZrO_2 en reacción con mezclas puras. Los círculos corresponden a los valores termodinámicos en el equilibrio

Tras alcanzar un valor de conversión cercano al 70% en las primeras horas de reacción, el catalizador de ZrO_2 también muestra desactivación, aunque no tan acusada como en los casos anteriores. Al finalizar la primera etapa se alcanza un nivel de conversión de casi el 55%.

La tendencia a la desactivación se mantiene tanto al aumentar la carga como al disminuirla una cuarta parte. Al doblar la carga, la desactivación es más acusada y se obtiene un valor final de conversión de DME de aproximadamente el 20%. Al disminuir la carga, sube la conversión hasta valores superiores al 45% y tras varias horas, el nivel se mantiene en torno al 40%.

El gráfico de selectividad muestra que la concentración de CO dobla a la concentración de CO₂, y ésta está a un nivel similar respecto la concentración de CH₄. El nivel de MeOH durante la primera etapa es superior al de los casos anteriores estudiados, resultado esperable ya que es el soporte el que tiene características ácidas para producir el metanol que posteriormente reforma la fase activa. Al aumentar la carga queda patente que la desactivación es más acusada por el aumento en las concentraciones de CH₄ y MeOH. Por último, al disminuir la carga disminuyen las concentraciones de MeOH y CO, mientras que tanto el CH₄ como el CO₂ aumentan, éste último de forma más significativa.

6.1.5. Comportamiento catalítico del catalizador monolítico ZrO₂ envejecido

Los resultados obtenidos con el catalizador ZrO₂ indican que bajo condiciones de reformado de DME el soporte utilizado sufre una pérdida de superficie expuesta, ya sea por el colapso de los poros del óxido o bien por deposición de residuos carbonosos. Para intentar evitar la desactivación del catalizador de ZrO₂ debido al colapso de los poros, se ha realizado un tratamiento de envejecimiento previo a la reacción que ha consistido en someter el catalizador a un caudal de vapor de agua a 923 K durante 20 horas. Tras este período de tiempo se ha sometido el catalizador a las tres etapas de la reacción de reformado. Los resultados de conversión de DME y selectividad a 823 K se muestran en la figura 6.6.

Tras el proceso de envejecimiento el catalizador de ZrO₂ alcanza el mismo nivel de conversión inicial y se desactiva prácticamente de la misma forma que en la reacción sin el envejecimiento previo durante las dos primeras etapas. La mayor diferencia entre ambos se encuentra al reducir el caudal a la cuarta parte, donde el catalizador aumenta progresivamente la conversión hasta alcanzar un valor superior al 60% y no muestra posterior desactivación.

A nivel de selectividad el efecto más significativo que ha tenido el envejecimiento es la disminución de la cantidad de CO, la cual se mantiene a un nivel similar al de la concentración de CH₄. La selectividad del CO₂ se mantiene alrededor del 20% a lo largo de las tres etapas,

aunque una vez que el valor de conversión se ha estabilizado en la tercera etapa, las selectividades de CO y CH₄ aumentan ligeramente y la de CO₂ disminuye.

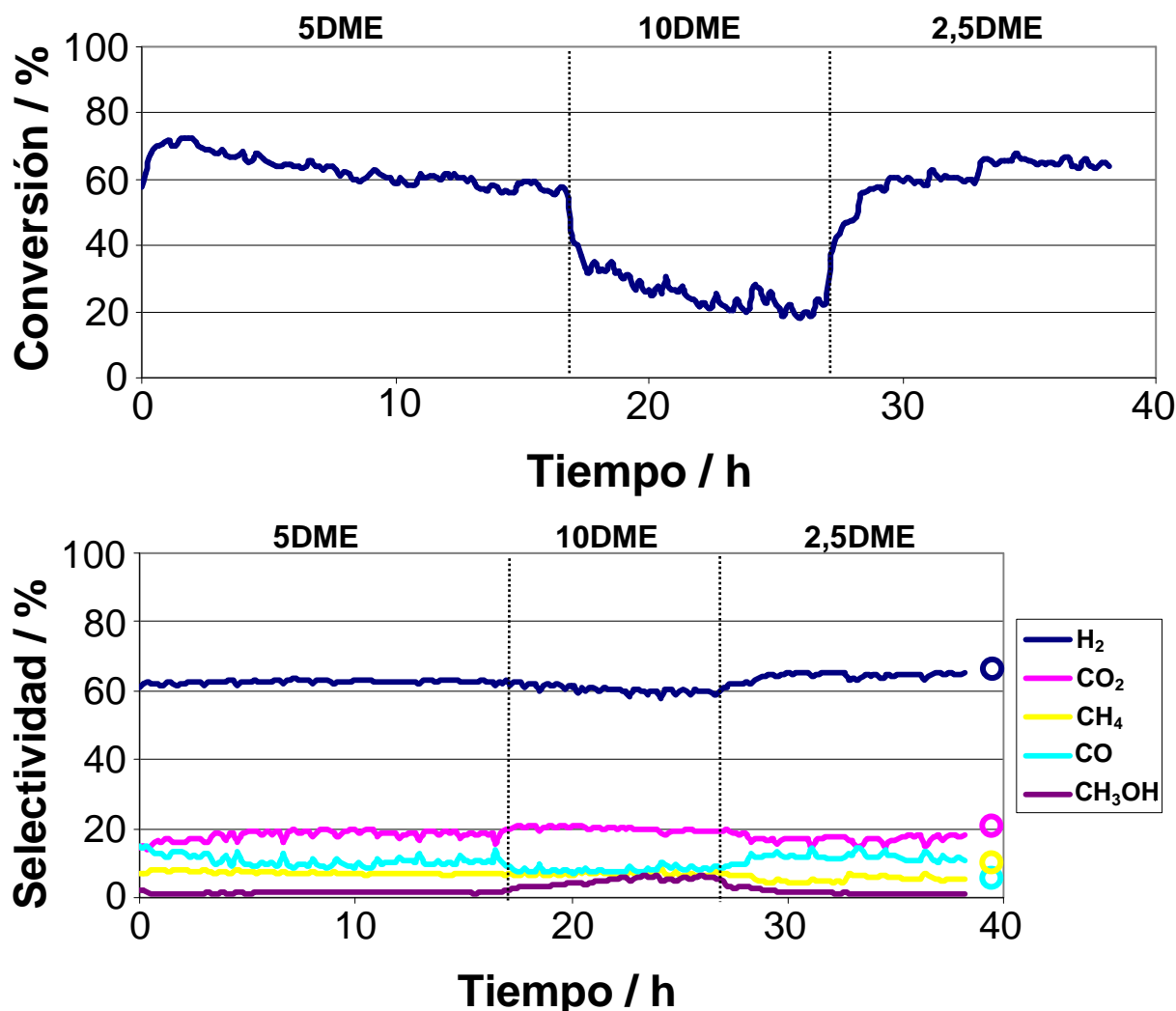


Figura 6.6. Comportamiento del catalizador monolítico ZrO₂ envejecido en reacción con mezclas puras. Los círculos corresponden a los valores termodinámicos en el equilibrio

Cabe destacar además que la selectividad de MeOH es ligeramente inferior a la del catalizador sin envejecer, sobretodo a lo largo de la segunda etapa, donde se aprecia que la desactivación es menos severa.

Dado que tras el envejecimiento no se ha conseguido evitar la desactivación del catalizador, hay que tener en cuenta que ésta puede ser debida también por la deposición de carbono en la superficie. El catalizador de ZrO₂ no ha ganado peso tras la reacción de reformado tanto si ha habido envejecimiento como si no. Este hecho no elude que se hayan depositado residuos carbonosos en la superficie, por lo que se ha analizado el catalizador monolítico envejecido antes y después de reacción mediante XPS para comprobar si la relación C/Zr aumenta y, por lo tanto,

hay deposición de carbón. Además, se ha analizado también el catalizador en polvo de ZrO_2 mediante rayos X con y sin envejecimiento para estudiar el efecto del tratamiento hidrotérmal sobre las estructuras cristalinas que lo componen.

En la tabla 6.3 se detallan los resultados obtenidos del análisis XPS del catalizador monolítico de ZrO_2 fresco y después del tratamiento de envejecimiento y reacción.

Catalizador	BE Zr 3p _{3/2} / eV	C/Zr
ZrO ₂ (a)	332,0	1,7
ZrO ₂ (b)	332,3	2,1

Tabla 6.3. Resultados XPS del catalizador monolítico ZrO_2 fresco (a) y después del envejecimiento y la reacción (b)

Los resultados de XPS muestran que la proporción C/Zr ha aumentado ligeramente tras el envejecimiento y la reacción, por lo que no es descartable que la deposición de residuos carbonosos sea uno de los motivos de la desactivación del catalizador.

En la figura 6.7 se muestra el difractograma del catalizador de ZrO_2 envejecido comparado con el difractograma del catalizador sin envejecer, ya mostrado anteriormente en la figura 2.7.

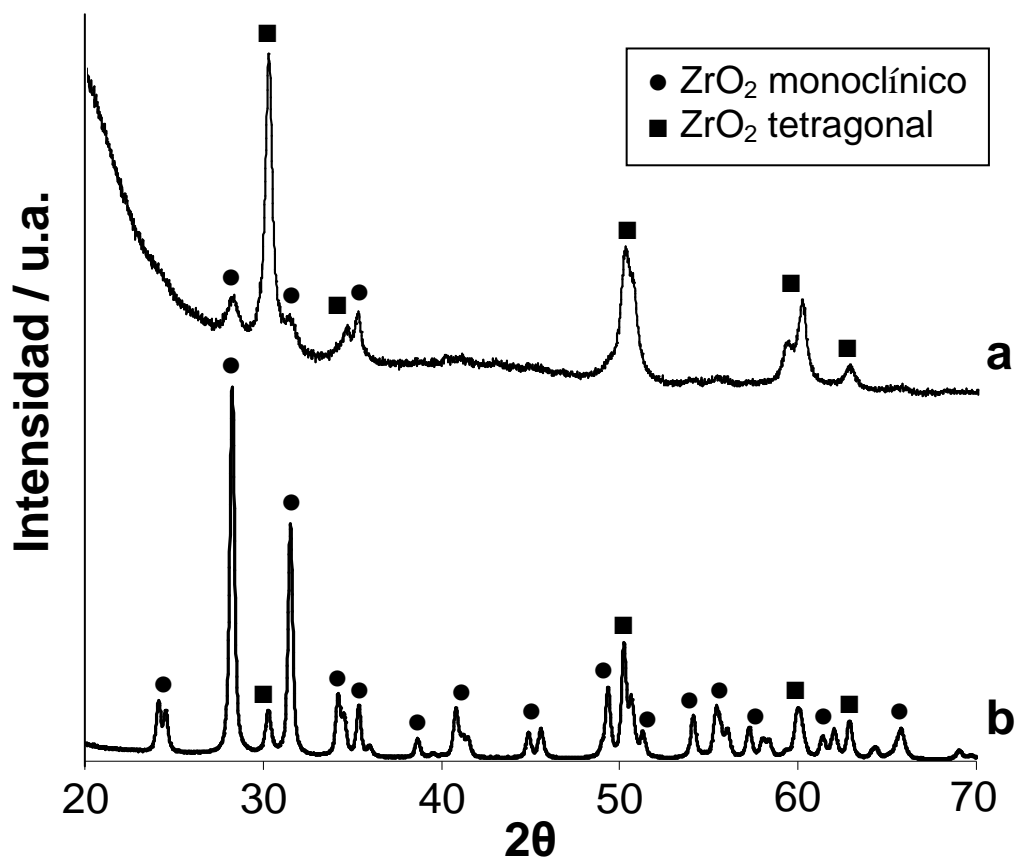


Figura 6.7. Difractogramas del catalizador ZrO_2 antes (a) y después del envejecimiento (b)

El análisis de los picos del difractograma de la muestra sin envejecimiento (tabla 2.3) determinó que el ZrO_2 está formado por dos estructuras cristalinas, tetragonal y monoclinica, en una proporción 85%-15% respectivamente. El tamaño de las partículas, calculado a partir de la ecuación de Scherrer (ecuación 2.1), era de 14 nm para las partículas con estructura monoclinica y 22 nm para las partículas con estructura tetragonal.

A partir del difractograma de la muestra después del tratamiento de envejecimiento se aprecia que la proporción de las estructuras cristalinas ha cambiado. En este caso existe un 91% de estructura monoclinica frente al 9% de fase tetragonal. Por otra parte, los tamaños de partícula respectivos son de 27 y 18 nm.

El tratamiento de envejecimiento ha variado la composición de fases cristalinas del ZrO_2 , pudiendo provocar cambios en la reactividad de la superficie [121,122,169,170]. Sin embargo, el tratamiento de envejecimiento apenas ha causado un incremento del tamaño de partícula por lo que no parece probable que ésta sea la causa de la desactivación que padece el catalizador. El origen de la desactivación, por tanto, parece estar asociado con la deposición de residuos carbonosos.

6.1.6. Comparación del comportamiento catalítico

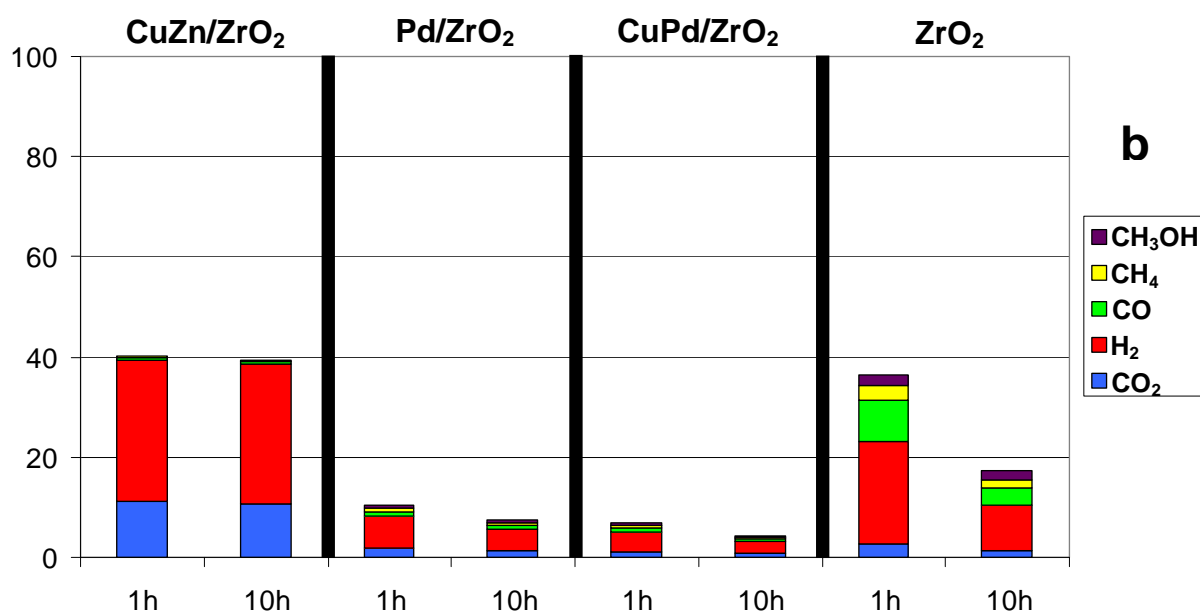
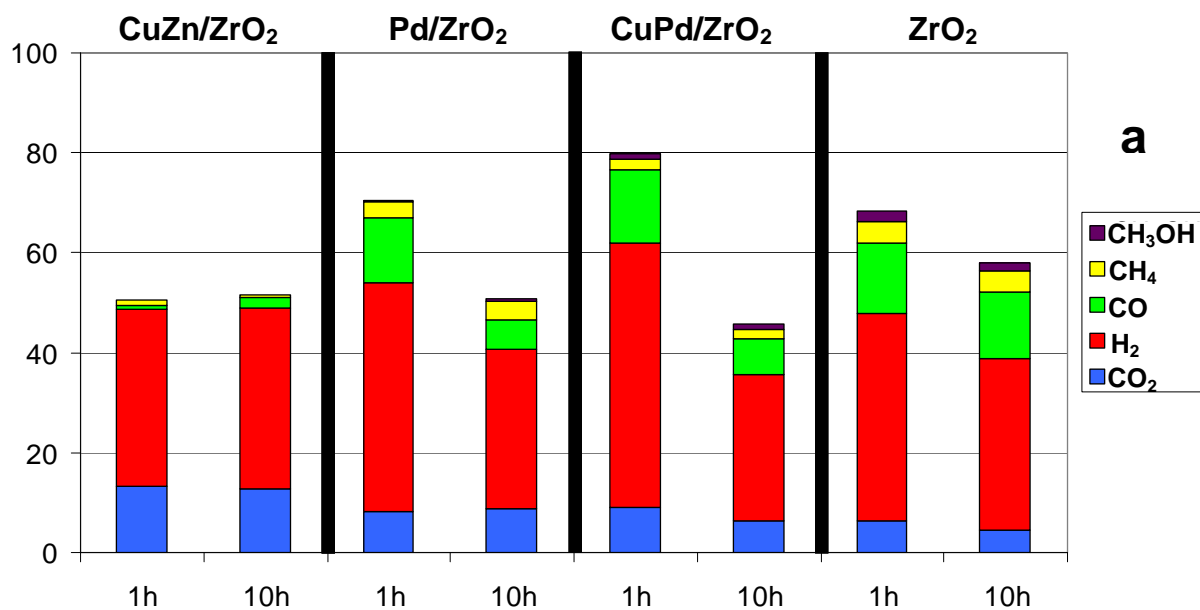
Para comparar los resultados entre los diferentes catalizadores monolíticos se han utilizado los diagramas de barras en los que se representa el rendimiento (ecuación 3.7). En este caso se ha representado el rendimiento en función del tiempo, ya que se ha evaluado el comportamiento catalítico a una temperatura constante de 823 K.

En la figura 6.8 se representa el rendimiento tras una hora y tras 10 horas en cada una de las etapas en las que se ha estudiado el reformado de DME con mezclas puras. La diferencia más clara reside en la estabilidad que muestra el catalizador CuZn/ZrO_2 mientras que el resto muestra desactivación, siendo ésta más severa en los catalizadores que contienen Pd. Otro hecho destacable es que la selectividad de CO_2 es mayor en el catalizador CuZn/ZrO_2 , sea cual sea la etapa considerada.

La presencia de Pd favorece la aparición de CH_4 y por lo tanto favorece las reacciones de metanación de CO y/o descomposición de DME [98,171,172]. Durante la primera etapa aparece

más CH_4 en el catalizador que únicamente contiene Pd, pero en el resto de etapas las cantidades son similares en los catalizadores que contienen Pd y CuPd.

A la vista de estos resultados, el catalizador monolítico que ofrece mejores resultados tanto en términos de actividad como selectividad es el catalizador CuZn/ZrO_2 y por lo tanto, es un buen candidato para aplicarlo a escala industrial.



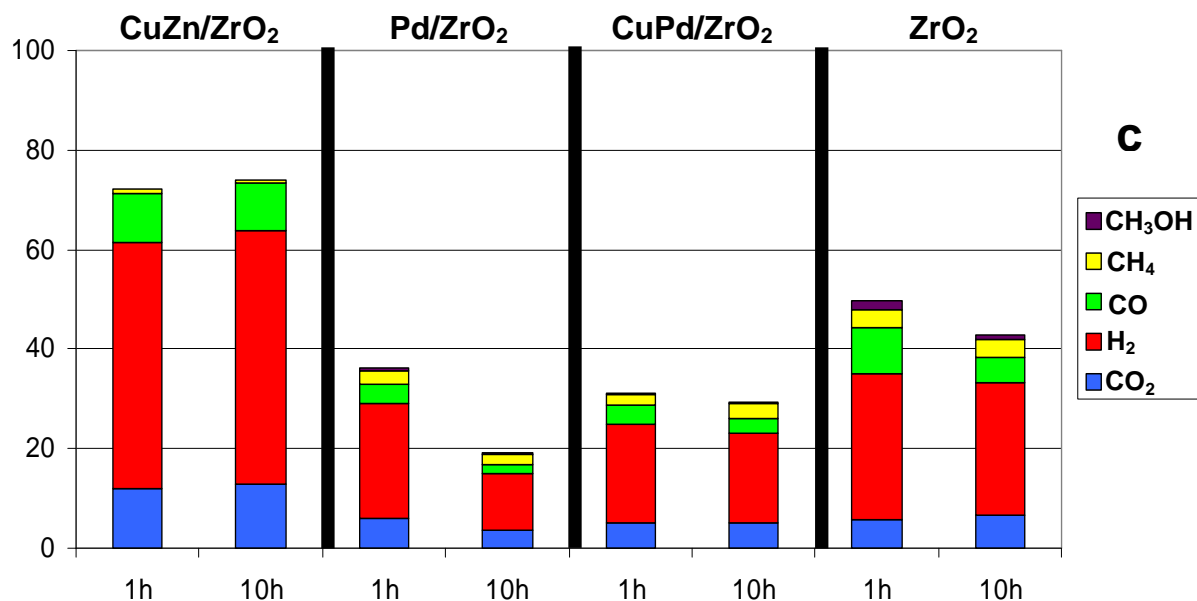


Figura 6.8. Rendimiento de los catalizadores monolíticos en la etapa 1 (a), 2 (b) y 3 (c) de la reacción de DME con mezclas puras

6.2. Estudio de la estabilidad de los catalizadores CuZn/ZrO₂ y CuPd/ZrO₂

Los catalizadores monolíticos CuZn/ZrO₂ y CuPd/ZrO₂ son los que mostraron el mejor comportamiento catalítico en la reacción de reformado de DME bajo condiciones diluidas (figuras 3.9 y 5.8). El estudio del comportamiento catalítico de ambos catalizadores con mezclas puras ha mostrado para el catalizador CuZn/ZrO₂ una buena selectividad hacia los productos de reformado y estabilidad aunque la actividad no alcanza el 60% (figura 6.8a), nivel que se alcanzaba en el estudio de la reacción en condiciones diluidas con este catalizador a 823 K.

En cambio, el catalizador monolítico CuPd/ZrO₂, si bien ha mostrado una buena selectividad hacia el hidrógeno, también produce grandes concentraciones de CO y CH₄. Además, inicialmente ha alcanzado valores de conversión alrededor del 80% pero tras 2 horas de reacción se ha observado una severa desactivación (figura 6.4).

Dado que la desactivación de los catalizadores es una de las desventajas más importantes de las tecnologías de reformado, se han estudiado ambos catalizadores en detalle mediante las técnicas de rayos X, microscopía SEM, TPR y experimentos de IR y XPS in-situ para descubrir cuál puede ser el mecanismo de desactivación.

6.2.1. Difracción de rayos X

Se han analizado los catalizadores en polvo CuZn/ZrO₂ y CuPd/ZrO₂ mediante difracción de rayos X tras la exposición a diferentes condiciones (figura 6.9): calcinación a 773 K, reducción en 10% H₂/Ar a 573 K durante 1 hora y reformado de DME a 823 K durante 1 hora bajo 5 mL/min DME, S/C=3 y VHSV=450 h⁻¹. Tras cada tratamiento, el catalizador CuZn/ZrO₂ muestra picos de fase monoclinica (28,3°) y tetragonal (30,2°) de ZrO₂ en una relación 45 y 55%, respectivamente. No se han apreciado cambios en la distribución de las fases tras los diferentes tratamientos.

El tamaño de partícula de la fase monoclinica, calculado a partir de la ecuación de Scherrer (ecuación 2.1), se incrementó de 10 nm tras la calcinación a 23 nm tras la reacción de reformado de DME. De forma similar, la fase tetragonal muestra un tamaño de partícula de 13 nm después de calcinar y 18 nm después de la reacción de reformado. Tras la calcinación también se ha observado un pico correspondiente a ZnO hexagonal (36,3°) con un tamaño de partícula de 33 nm y un pico a 38,9° correspondiente al plano cristalográfico (111) de CuO monoclinico, con un tamaño de partícula de 23 nm.

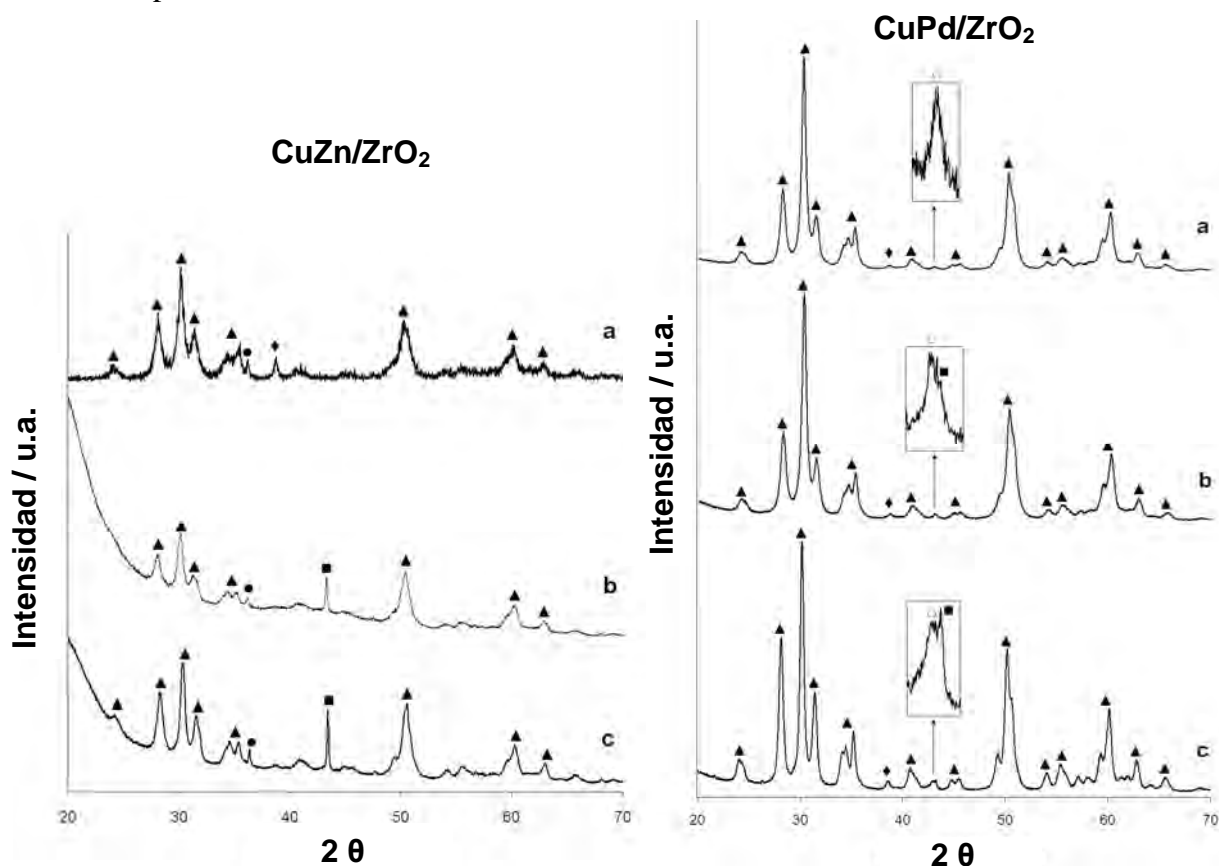


Figura 6.9. Difractogramas de los catalizadores en polvo CuZn/ZrO₂ y CuPd/ZrO₂ tras calcinación (a), reducción (b) y reacción de reformado (c). Los picos se han identificado como ZrO₂ (▲), ZnO (●), CuO (◆), Cu metálico (■) y aleación CuPd (○)

Tras la reducción del catalizador CuZn/ZrO₂, no se han detectado picos correspondientes a CuO monoclinico, mientras que ha aparecido un nuevo pico situado a 43,3° que corresponde al plano cristalográfico (111) de Cu metálico, con un tamaño de partícula de 48 nm. Tras la reducción, el tamaño de las partículas de ZnO se ha incrementado hasta 39 nm.

Finalmente, tras la reacción de reformado de DME se han observado los picos correspondientes a Cu metálico y ZnO, con un tamaño de partícula de 60 y 59 nm respectivamente, indicando que el tamaño del Cu metálico se ha mantenido esencialmente estable durante las condiciones de la reacción y no ha habido sinterización probablemente debido a la presencia de partículas de Zn, a pesar de no haberse detectado aleaciones Cu-Zn.

El catalizador CuPd/ZrO₂ muestra picos similares de ZrO₂ monoclinico y tetragonal a los detectados en el catalizador CuZn/ZrO₂. En este caso, la proporción es de 30-70% y el tamaño de partícula de 18-19 nm respectivamente tras la etapa de calcinación. El tamaño de partícula se ha incrementado levemente tras la reacción y la proporción ha cambiado a 40% fase monoclinica y 60% fase tetragonal.

El pico correspondiente al plano cristalográfico (111) del CuO monoclinico, localizado a 38,7°, se ha detectado tras cada uno de los diferentes tratamientos. Además, un nuevo pico se ha detectado a 43° tras la calcinación. Este pico se ha asignado a una aleación CuPd [173-175]. Tras la calcinación, el tamaño de partícula de la aleación CuPd es de 20 nm y el CuO monoclinico de 16 nm. La proporción de CuO y CuPd es de 60-40% respectivamente.

Después del tratamiento de reducción, el pico correspondiente a la aleación CuPd muestra una espalda que se atribuye a la aparición de Cu metálico. El tamaño de partícula del CuO, la aleación CuPd y Cu metálico es de 30, 23, 40 nm y la proporción de 50-45-5% respectivamente.

Después del tratamiento de reacción el pico de Cu metálico ha crecido de forma significativa, mostrando un tamaño de partícula de 65 nm. Los cambios en el tamaño de partícula del Cu metálico son similares a los observados en el catalizador CuZn/ZrO₂. Es por ello que la formación de agregados de cobre no parece ser la razón principal de la diferente estabilidad mostrada por ambos catalizadores en la reacción de reformado de DME.

6.2.2. Microscopía SEM

En la figura 6.10 se muestran imágenes representativas de microscopía SEM en alta resolución correspondientes a un canal de los monolitos recubiertos con CuZn/ZrO₂ o CuPd/ZrO₂ tras casi 40 horas de reacción de reformado de DME con mezclas puras a 823 K, 2,5-10 mL/min DME, S/C=3 y VHSV=240-900 h⁻¹ (etapas 1-3).

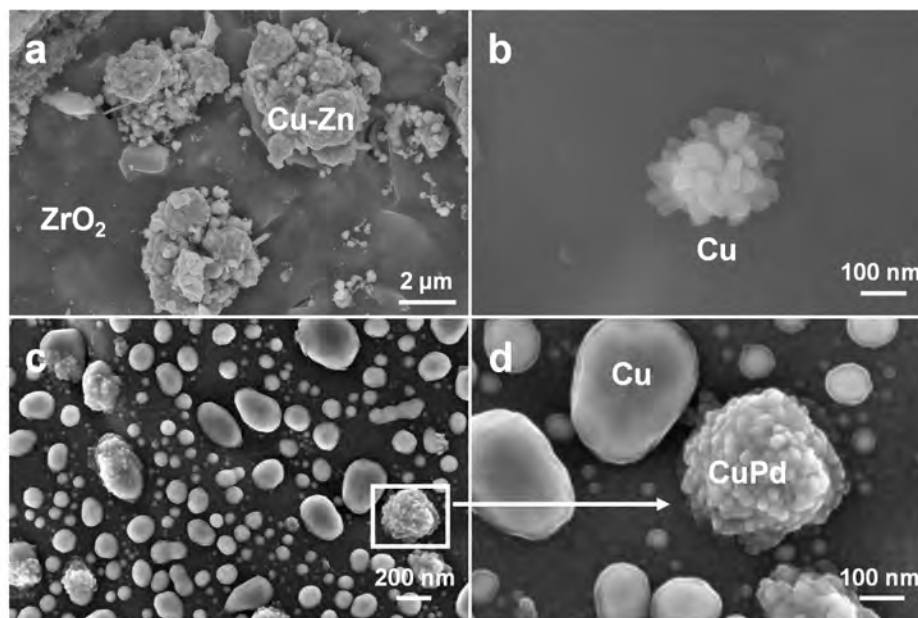


Figura 6.10. Imágenes SEM de alta resolución correspondientes al canal de un monolito de la muestra CuZn/ZrO₂ (a,b) y CuPd/ZrO₂ (c,d) tras 40 h de reacción de reformado de DME

Se ha observado una muy buena distribución y homogeneidad en ambos catalizadores. En el catalizador CuZn/ZrO₂ se han observado agregados de partículas de gran tamaño que contienen cobre y zinc, tal y como confirman los análisis EDX, con una buena distribución a lo largo de los canales del monolito. Además, algunas partículas aisladas y agregados de partículas de cobre están presentes sobre la superficie de ZrO₂ (figura 6.10b).

En el monolito CuPd/ZrO₂, se han localizado dos tipos diferentes de partículas bien distribuidas sobre la superficie del ZrO₂. Las partículas lisas contienen mayormente Cu, tal y como muestran los análisis de EDX, mientras que las partículas rugosas (figura 6.10d) contienen cobre y paladio, que se podrían atribuir a las aleaciones CuPd detectadas por difracción de rayos X.

Se ha calculado el diámetro medio de las partículas de Cu aisladas y de los agregados CuZn a partir de la distribución de frecuencia del diámetro de las partículas mediante la fórmula: $d =$

$\Sigma n_i d_i / \Sigma n_i$, donde n_i es el número de partículas con un diámetro d_i en un cierto rango. En la figura 6.11 se muestran los histogramas obtenidos.

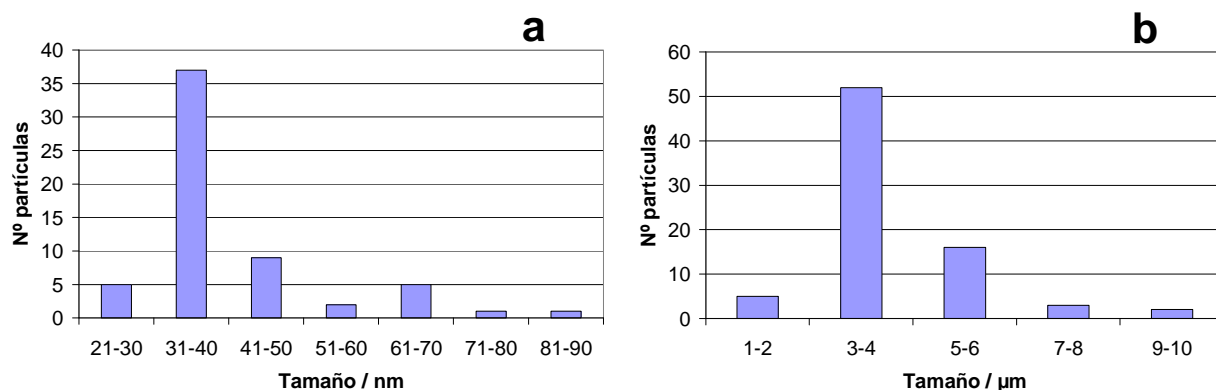


Figura 6.11. Histogramas de la distribución del tamaño de los agregados CuZn (a) y las partículas de Cu (b) en el catalizador monolítico CuZn/ZrO₂

El diámetro medio obtenido para las partículas aisladas de Cu es de 41 nm, con un total de 60 partículas contabilizadas. El diámetro medio obtenido para los agregados CuZn es de 4 µm, con un total de 78 agregados contabilizados.

El tamaño medio de las partículas de Cu en el catalizador CuPd/ZrO₂ es de 66 nm, de un total de 327 partículas contabilizadas. En la figura 6.12 se muestra el histograma de la distribución del tamaño de las mismas.

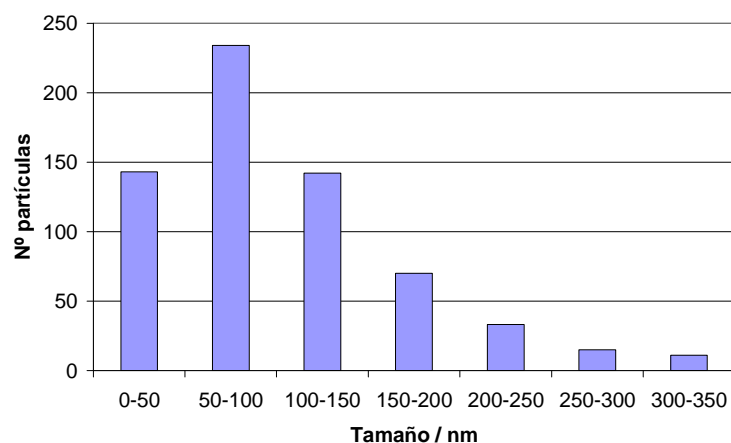


Figura 6.12. Histograma de la distribución del tamaño de las partículas de Cu en el catalizador monolítico CuPd/ZrO₂

6.2.3. XPS in-situ

Un aspecto que podría ser determinante para dar explicación a la estabilidad de los catalizadores es el estado de oxidación y el porcentaje en superficie del cobre. Se han sometido ambos catalizadores a diferentes tratamientos in-situ: calcinación en aire a 773 K, reducción a 573 K en H₂ y reacción de reformado de MeOH a 823 K utilizando una relación MeOH:H₂O = 1:4. Después de cada tratamiento se ha efectuado el control de la reacción mediante espectrometría de masas y se han registrado los espectros XPS con tal de estudiar los cambios en el estado de oxidación y el porcentaje atómico del cobre. La tabla 6.4 compila las energías de ligadura y los porcentajes atómicos de cobre y en la figura 6.13 los espectros correspondientes al orbital 2p_{3/2} del Cu obtenidos tras cada uno de los tratamientos.

Tratamiento	BE / eV				% at. Relativo Cu	
	CuZn/ZrO ₂		CuPd/ZrO ₂		CuZn/ZrO ₂	CuPd/ZrO ₂
	Cu ⁰ -Cu ⁺	Cu ²⁺	Cu ⁰ -Cu ⁺	Cu ²⁺		
Calcinación a 773 K		932,6		932,2	9,9	13,2
Reducción a 573K	930,9 (66%)	932,4 (34%)	931,0 (67%)	932,3 (33%)	5,5	6,1
Reacción MeOH 823K	930,4 (76%)	931,9 (24%)	930,3 (53%)	931,6 (47%)	3,9	4,7

Tabla 6.4. Resultados XPS de los catalizadores CuZn/ZrO₂ y CuPd/ZrO₂ tras los diferentes tratamientos in-situ

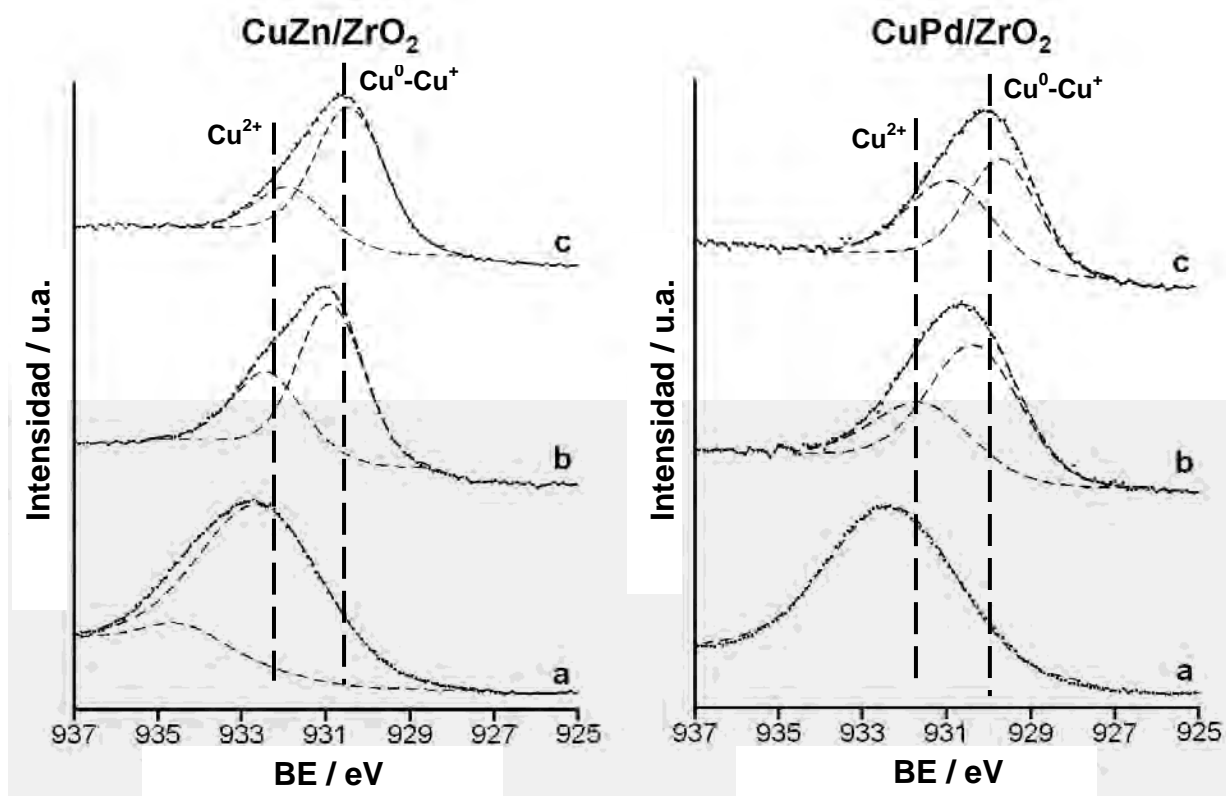


Figura 6.13. Orbital 2p_{3/2} del Cu de los catalizadores CuZn/ZrO₂ y CuPd/ZrO₂ calcinados en aire a 773 K (a), seguido de reducción en H₂ a 573 K (b) y seguido de la reacción de reformado de MeOH a 823 K (c)

Después del tratamiento de calcinación, ambos catalizadores muestran únicamente la presencia de Cu^{2+} (figura 6.13a) y no se ha detectado contribución de especies reducidas de cobre. El porcentaje relativo de cobre en la superficie es mayor en el catalizador CuPd/ZrO_2 , lo cual indica una mejor dispersión del cobre. Esto está en concordancia con los resultados obtenidos por SEM y XRD, donde el tamaño de partícula de las especies CuO es más pequeño que el tamaño del CuO en la muestra CuZn/ZrO_2 (16 frente a 23 nm).

Después del tratamiento de reducción, ambas muestras presentan dos contribuciones en el orbital $2p_{3/2}$ (figura 6.13b), correspondientes a Cu^{2+} y especies reducidas de cobre. Desafortunadamente, las especies Cu^0 y Cu^+ son difícilmente distinguibles del espectro $2p$ de Cu y no es posible obtener información acerca de la formación de aleaciones entre Cu y Zn o Cu y Pd . Cabe destacar que las cantidades de Cu^{2+} y las especies Cu^0 - Cu^+ son prácticamente idénticas para ambos catalizadores tras el tratamiento de reducción (tabla 6.4). Este hecho sugiere que la reducibilidad de la superficie de cobre está afectada de forma similar por la presencia de Zn y Pd bajo estas condiciones.

Con respecto a la dispersión del cobre, en ambas muestras ha descendido el porcentaje de Cu en superficie tras el tratamiento de reducción, el cual se traduce en un efecto de sinterización bajo estas condiciones. Este hecho también está en concordancia con los resultados de rayos X, los cuales mostraban un tamaño de partícula para el Cu tras la reducción de 40-48 nm.

Después de la reacción de reformado de MeOH , la sinterización de cobre ha tenido lugar en menor grado a pesar de las elevadas temperaturas a las que ha estado expuesto a hidrógeno, 823 K frente a 573 K de la reducción. La sinterización tras la reacción ha tenido lugar de forma similar en ambas muestras (tabla 6.4), hecho que sugiere que la diferente estabilidad mostrada por ambos catalizadores durante el reformado de DME no parece estar relacionada con la sinterización del cobre o de las aleaciones de cobre.

Referente a los estados de oxidación del Cu , tanto la especie Cu^{2+} como las especies reducidas Cu^0 - Cu^+ prevalecen en ambas muestras (figura 6.13c), pero su concentración relativa varía significativamente respecto a los valores registrados antes de reacción. Para el catalizador CuZn/ZrO_2 , la concentración relativa de cobre reducido se incrementa de un 66 a un 76% después de reacción, mientras que en el caso del catalizador CuPd/ZrO_2 la cantidad de especies reducidas ha disminuido y la concentración relativa de Cu^{2+} se ha incrementado tras la reacción

(tabla 6.4). Estas tendencias diferentes en el estado de oxidación del cobre tras la reacción podrían explicar el diferente comportamiento catalítico y, en particular, la diferente estabilidad de ambos catalizadores en la reacción de reformado de DME.

El incremento de cobre oxidado en la muestra CuPd/ZrO_2 durante la reacción podría progresivamente suprimir la formación de especies tipo formiato y promover la evolución de las especies tipo metoxi, las cuales se forman inicialmente en los sistemas basados en ZrO_2 tras la adsorción de DME, a residuos carbonosos y resultando en la progresiva desactivación del catalizador. Este hecho está corroborado por XPS; las relaciones atómicas C/Zr registradas in-situ tras la reacción fueron de 0,18 y 0,34 para las muestras CuZn/ZrO_2 y CuPd/ZrO_2 respectivamente. Además, en la región 1s del carbono, el catalizador CuPd/ZrO_2 muestra diversas contribuciones a BE altas (286,5-286,9 eV), características de residuos carbonosos [176].

En la figura 6.14 se representa el seguimiento de la reacción por espectrometría de masas durante el experimento XPS. Tal y como se puede apreciar en ambos gráficos, ha habido adsorción de los reactivos en ambos catalizadores. Asimismo, la presencia de hidrógeno indica que ha tenido lugar la reacción de reformado de MeOH a 823 K, por lo que el análisis XPS corresponde verdaderamente al estado del catalizador bajo condiciones de reacción.

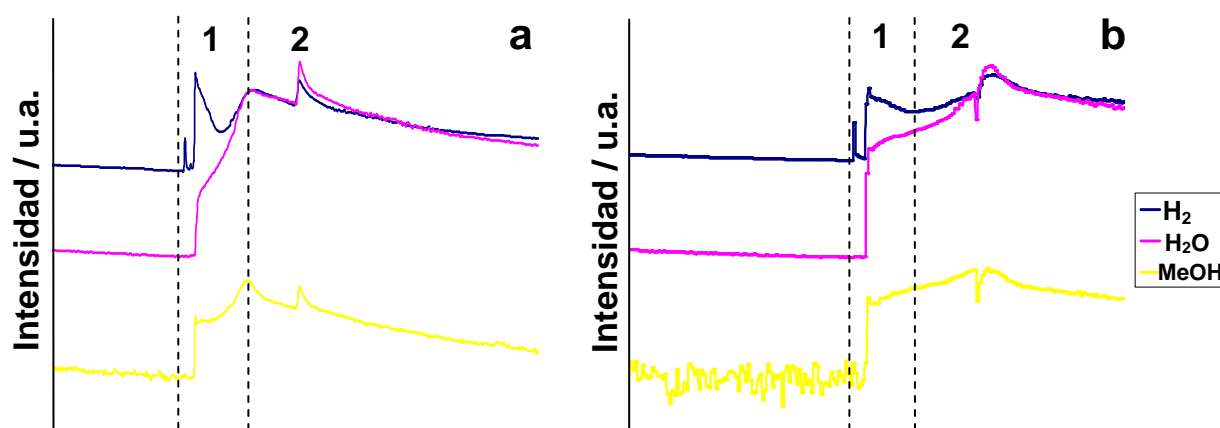


Figura 6.14. Control por espectrometría de masas de la reacción de reformado de MeOH a 823 K sobre los catalizadores CuZn/ZrO_2 (a) y CuPd/ZrO_2 (b). (1) corresponde a la detección de las especies de reacción y (2) a la detección de las especies adsorbidas

Tal y como se aprecia en la figura 6.14, en el momento de abrir la cámara de reacción para realizar el seguimiento por espectrometría de masas (1), la señal de hidrógeno aumenta

rápido debido a que se encuentra en fase gas y es el producto de la reacción. En cambio, los reactivos de la reacción (MeOH y H₂O) aumentan más lentamente debido a que probablemente no se encuentren en fase gaseosa. Al cabo de unos minutos, las señales detectadas corresponden a las especies adsorbidas en la superficie del catalizador (2), las cuales van disminuyendo progresivamente.

6.2.4. Reducción térmica programada (TPR)

Se ha estudiado la reducibilidad de ambos catalizadores mediante la técnica de reducción térmica programada. En el anexo C.7 se detalla el procedimiento que se ha seguido así como las condiciones del experimento. En la figura 6.15 se muestran los perfiles de reducción para ambos catalizadores.

Se ha observado un pico a temperatura de reducción baja, alrededor de 473 K, en ambos catalizadores el cual podría asignarse a partículas bien distribuidas de cobre que interacciona con ZrO₂ [135,136], en concordancia con las imágenes de SEM (figura 6.10).

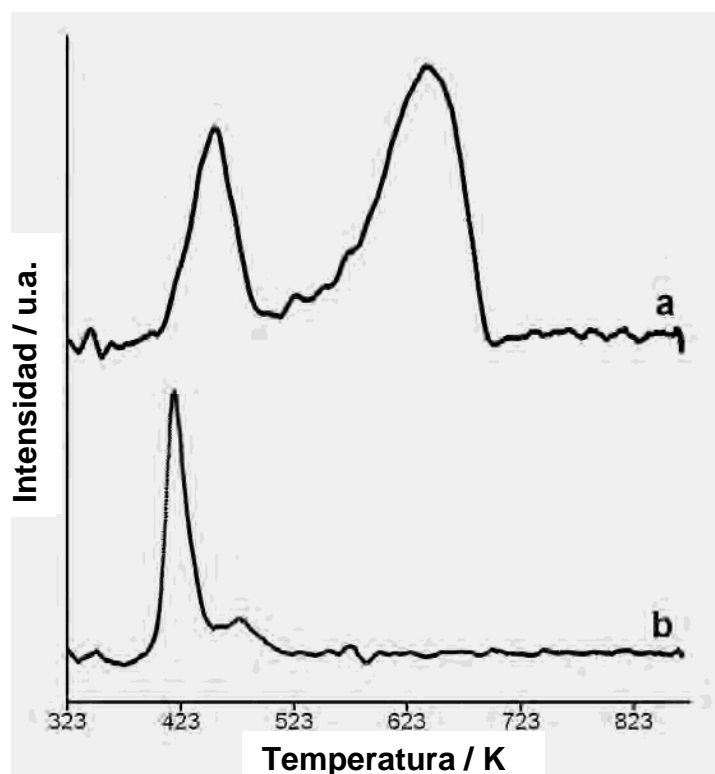


Figura 6.15. Perfiles TPR de los catalizadores CuZn/ZrO₂ (a) y CuPd/ZrO₂ (b)

Para el catalizador CuZn/ZrO₂ (figura 6.15a) se ha detectado otro pico de reducción alrededor de 643 K que se podría asignar a cobre que interacciona con partículas de ZnO (figura 6.15a)

[140]. Este segundo pico de reducción en CuZn/ZrO₂ podría explicar el incremento de las especies reducidas de cobre después de reacción observadas en los experimentos XPS in-situ, teniendo en cuenta que a la temperatura de reacción, 823 K, ambas etapas de reducción se han completado, mientras que después del tratamiento de reducción del catalizador (573 K) la segunda etapa de reducción no se ha alcanzado.

Para el catalizador CuPd/ZrO₂ (figura 6.15b), se observa un pico de reducción a baja temperatura, alrededor de 473 K que podría asignarse a las aleaciones CuPd que se han observado por XRD y SEM, ya que no se han detectado partículas aisladas de paladio [177].

6.2.5. Espectroscopia IR in-situ

En la literatura está descrito que las especies Cu⁺ promueven la formación de especies tipo formiato, las cuales son un intermedio importante en los procesos de reformado de DME y MeOH [68,120,178]. En consecuencia, la elevada estabilidad del catalizador CuZn/ZrO₂, el cual muestra un incremento en el porcentaje de especies reducidas tras la reacción, podría estar relacionada con la presencia de intermedios tipo formiato. Estos datos están también corroborados por análisis EXAFS en la literatura, donde el contenido de Cu⁺ en sistemas que contienen ZrO₂ se incrementa con la adición de Zn [160,173].

Se han analizado los catalizadores CuZn/ZrO₂ y CuPd/ZrO₂ mediante IR in-situ con el fin de conocer la naturaleza y evolución de las especies intermedias detectadas al aumentar la temperatura tras la adsorción de MeOH sobre los catalizadores. Tanto el procedimiento utilizado como las condiciones para realizar estos experimentos se recogen en el anexo C.8.

Ya que el reformado del DME está formado por la hidratación del DME y el posterior reformado de MeOH y como las partículas de cobre no están involucradas en la primera etapa, la evolución de las especies intermedias en el reformado de DME y MeOH son presumiblemente similares, tal y como se discutió en los apartados 3.4 y 4.3.

En la figura 6.16 se muestran en detalle las bandas observadas a diferentes temperaturas entre 1000 y 1800 cm⁻¹, que corresponde al rango en el que aparecen las bandas de las especies formiato y metoxi. En ambos catalizadores se han observado bandas correspondientes a la vibración del CO de metanol adsorbido (1045-1050 cm⁻¹), especies tipo metoxi (1145 cm⁻¹) y especies formiato (1355 y 1575 cm⁻¹).

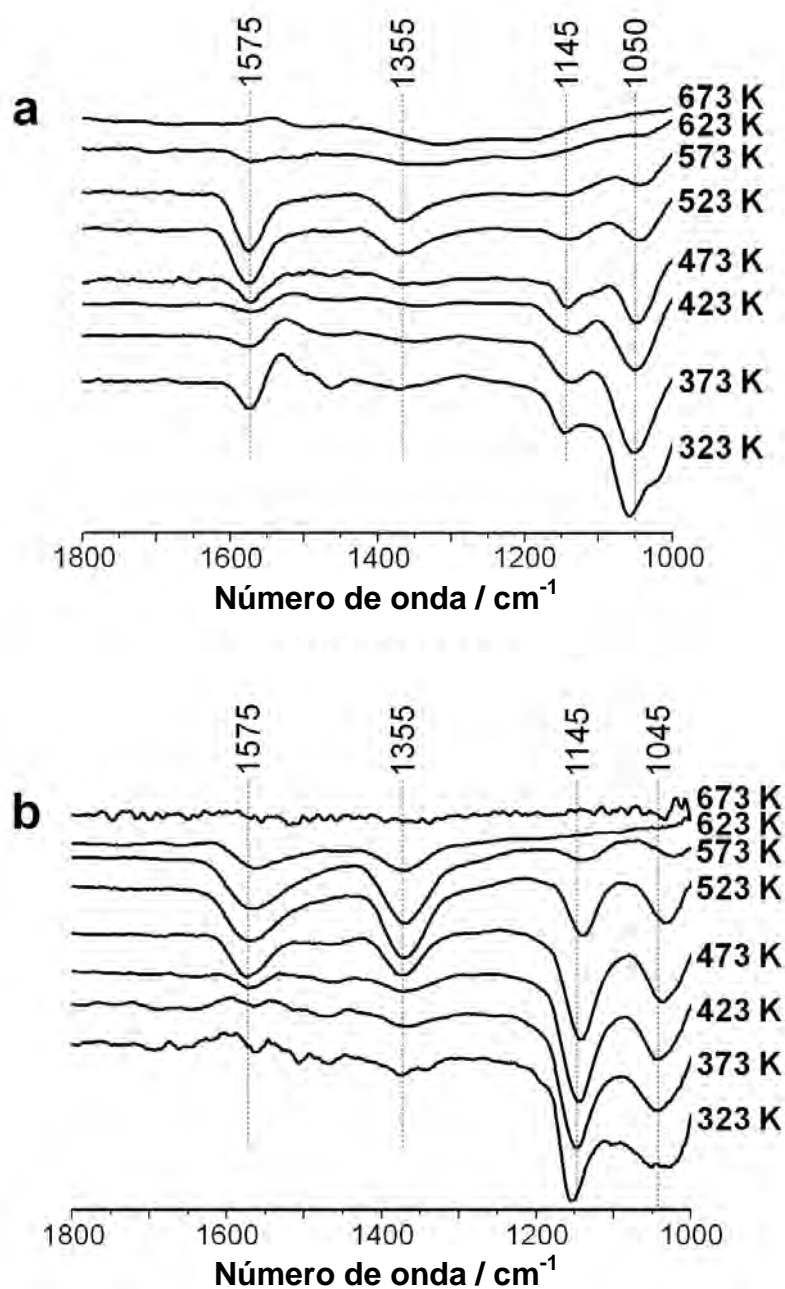


Figura 6.16. Bandas IR observadas tras la adsorción de MeOH y su evolución con la temperatura sobre los catalizadores CuZn/ZrO₂ (a) y CuPd/ZrO₂ (b)

En el catalizador CuZn/ZrO₂ (figura 6.16a), la banda correspondiente a metanol adsorbido y las bandas débiles correspondientes a especies metoxi y formiato han prevalecido hasta 473 K. Al aumentar la temperatura las bandas correspondientes a metanol adsorbido y especies metoxi han disminuido, mientras que las bandas de las especies formiato han crecido hasta 573 K. La presencia de especies formiato ha sido confirmada también por espectrometría de masas, ya que a temperaturas superiores a 473 K se ha detectado hidrógeno y fragmentos de CO (también se han detectado por IR bandas adicionales situadas a 2350 cm⁻¹ y correspondientes a CO gas).

En el catalizador CuPd/ZrO₂ (figura 6.16b), se observan bandas de especies metoxi con mayor intensidad que las de metanol adsorbido a temperatura baja. Este hecho demuestra que la descomposición en especies metoxi está favorecida por la presencia de paladio [120]. A 473 K aparecen bandas de especies formiato y su intensidad aumenta hasta 573 K, mientras que la intensidad de las especies metoxi disminuye ligeramente. A temperaturas superiores a 573 K todos los intermedios se han desorbido y únicamente se han detectado bandas correspondientes a CO₂ gas. La espectrometría de masas también ha mostrado H₂ y fragmentos de CO₂ entre 473 y 673 K.

Estos resultados indican que la presencia de paladio favorece la descomposición a través de las especies tipo metoxi mientras que la presencia de Zn favorece principalmente la formación de especies formiato. Este comportamiento diferente se puede relacionar con los resultados obtenidos por XPS: bajo las condiciones de reformado, las especies reducidas de cobre estabilizadas por la presencia de Zn prevalecen en el catalizador CuZn/ZrO₂, las cuales favorecen la formación de especies formiato que evolucionan hacia los productos de reformado H₂ y CO_x. Por el contrario, en el catalizador CuPd/ZrO₂ predominan especies oxidadas de cobre debido a un posible efecto de electrodonación del cobre al paladio que estabiliza las especies metoxi, las cuales a su vez, evolucionan en residuos carbonosos y el catalizador se desactiva.

6.3. Optimización de la composición del catalizador monolítico CuZn/ZrO₂

Los buenos resultados catalíticos obtenidos con el catalizador CuZn/ZrO₂ conllevan la posibilidad de optimizar su composición con tal de mejorar aún más su actividad catalítica. Por un lado, puesto que el catalizador de ZrO₂ es más activo que el de CuZn/ZrO₂, se ha disminuido la cantidad total de Cu y Zn con tal de ofrecer mayor superficie de ZrO₂ expuesta pero manteniendo la misma relación Cu-Zn. Este catalizador ya se utilizó en la reacción de reformado de DME en condiciones diluidas, etiquetado como CuZn(A)/ZrO₂ (tabla 3.1). De esta forma podría aumentarse la actividad al tener más superficie expuesta de ZrO₂ sin perder la selectividad y estabilidad que ofrece la presencia de Cu y Zn.

Por otro lado, se ha mantenido la cantidad total de fase activa pero se ha variado la cantidad relativa de los metales. En la tabla 6.5 se muestran los porcentajes en peso de los nuevos catalizadores monolíticos así como la relación Cu:Zn en peso que poseen.

Catalizador	% Soporte	% Cu	% Zn	Relación Cu:Zn en peso
CuZn(A)/ZrO ₂	10,4	2,1	2,5	1:1
Cu(2)Zn(1)/ZrO ₂	11,7	7,1	3,7	2:1
Cu(1)Zn(2)/ZrO ₂	10,4	3,1	6,3	1:2
Cu(1)Zn(11)/ZrO ₂	10,4	0,8	8,7	1:11

Tabla 6.5. Composición de la serie de monolitos con diferente composición de Cu y Zn sobre ZrO₂

6.3.1. Comportamiento catalítico del catalizador CuZn(A)/ZrO₂

En la figura 6.17 se muestran los valores de conversión y selectividad en las tres etapas de la reacción de reformado de DME con el catalizador monolítico CuZn(A)/ZrO₂.

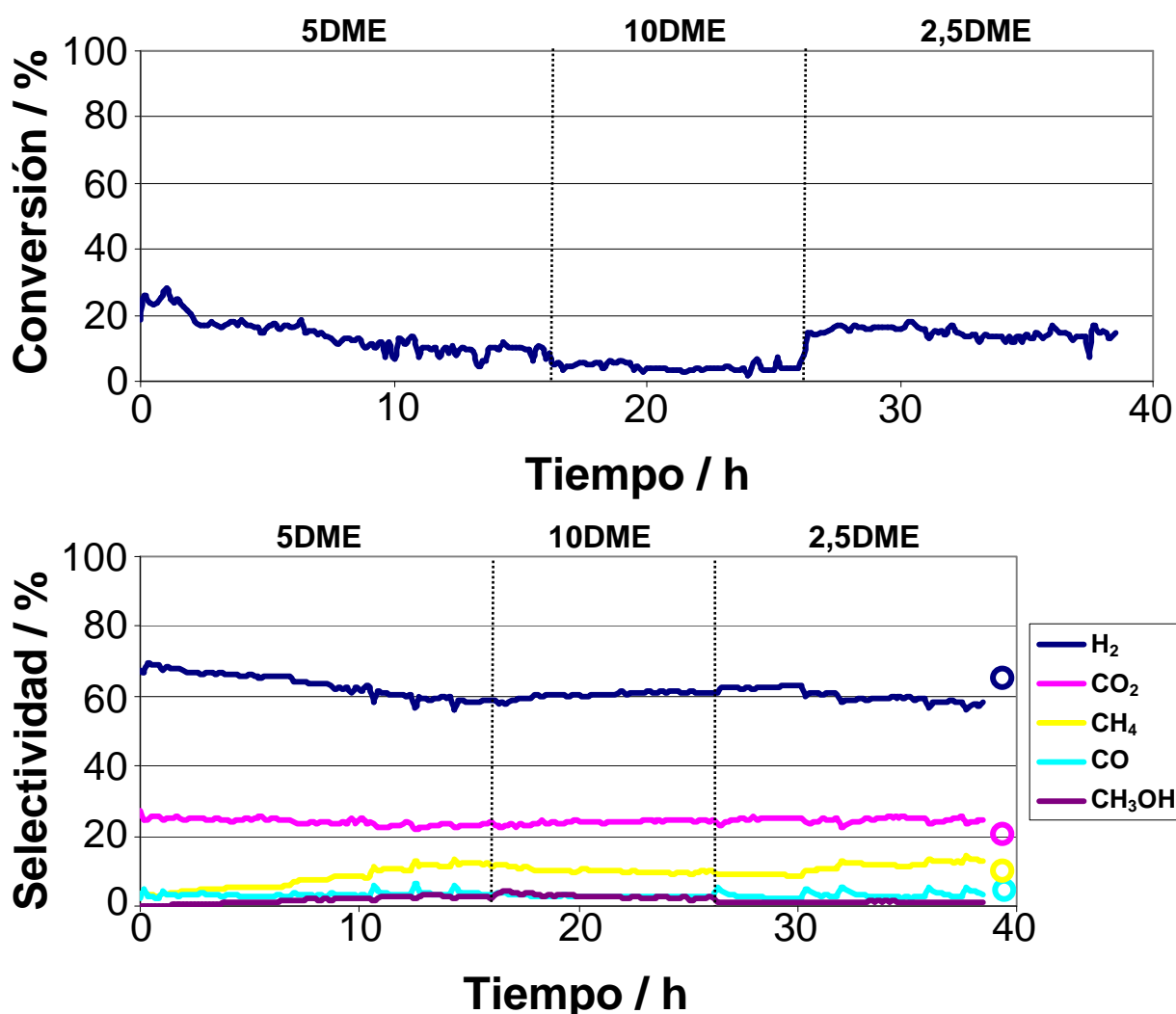


Figura 6.17. Comportamiento del catalizador monolítico CuZn(A)/ZrO₂ en reacción con mezclas puras. Los círculos corresponden a los valores termodinámicos en el equilibrio

El nivel de conversión máximo alcanzado por este catalizador monolítico supera levemente el 20% al inicio de la reacción. Durante la primera etapa la conversión desciende progresivamente

hasta el 10%, manteniéndose estable durante las últimas 5 horas. Al aumentar el caudal la conversión baja hasta el 5%, a pesar de que no se aprecian síntomas de desactivación. Finalmente, al disminuir el caudal en la tercera etapa, el nivel de conversión aumenta hasta casi el 20% y manteniéndose bastante estable durante el resto del experimento.

El gráfico de selectividad muestra un aumento progresivo de la concentración de MeOH durante la primera etapa, síntoma claro de desactivación. A partir de la segunda etapa la selectividad de los productos se mantiene bastante estable, pese al drástico cambio de condiciones durante las etapas. Otro factor remarcable es el progresivo aumento de la selectividad de CH₄, sobretodo a lo largo de la primera etapa y la tercera.

6.3.2. Comportamiento catalítico del catalizador Cu(2)Zn(1)/ZrO₂

En la figura 6.18 se representan los valores de conversión y selectividad ofrecidos por el catalizador que contiene el doble de proporción de Cu que de Zn. El catalizador que contiene el doble de cantidad de Cu que de Zn padece una severa desactivación durante las diez primeras horas de experimento y posteriormente se mantiene estable, a pesar de cambiar la carga y el tiempo de residencia. El nivel de conversión al aumentar la carga se encuentra por debajo del 10% y éste sube hasta casi el 20% al disminuir la misma.

La desactivación inicial se podría relacionar con la gran cantidad de cobre presente en el catalizador, el cual puede sinterizar fácilmente. Sería necesaria pues, una mayor cantidad de Zn que favorezca la dispersión de las partículas de Cu, tal y como se observaba en condiciones diluidas (apartado 3.3.1) [153].

Durante el transcurso de desactivación las selectividades de CO y CH₄ han aumentado notablemente, pero tras alcanzar la estabilización, la concentración de CO ha disminuido hasta prácticamente desaparecer mientras que la concentración de CH₄ se ha mantenido estable a lo largo del experimento. Es posible que la presencia de Zn haya favorecido a la disminución de CO favoreciendo la reacción WGS. Adicionalmente, resulta destacable que a lo largo del experimento no se han detectado concentraciones apreciables de metanol, a pesar de los cambios de condiciones experimentales.

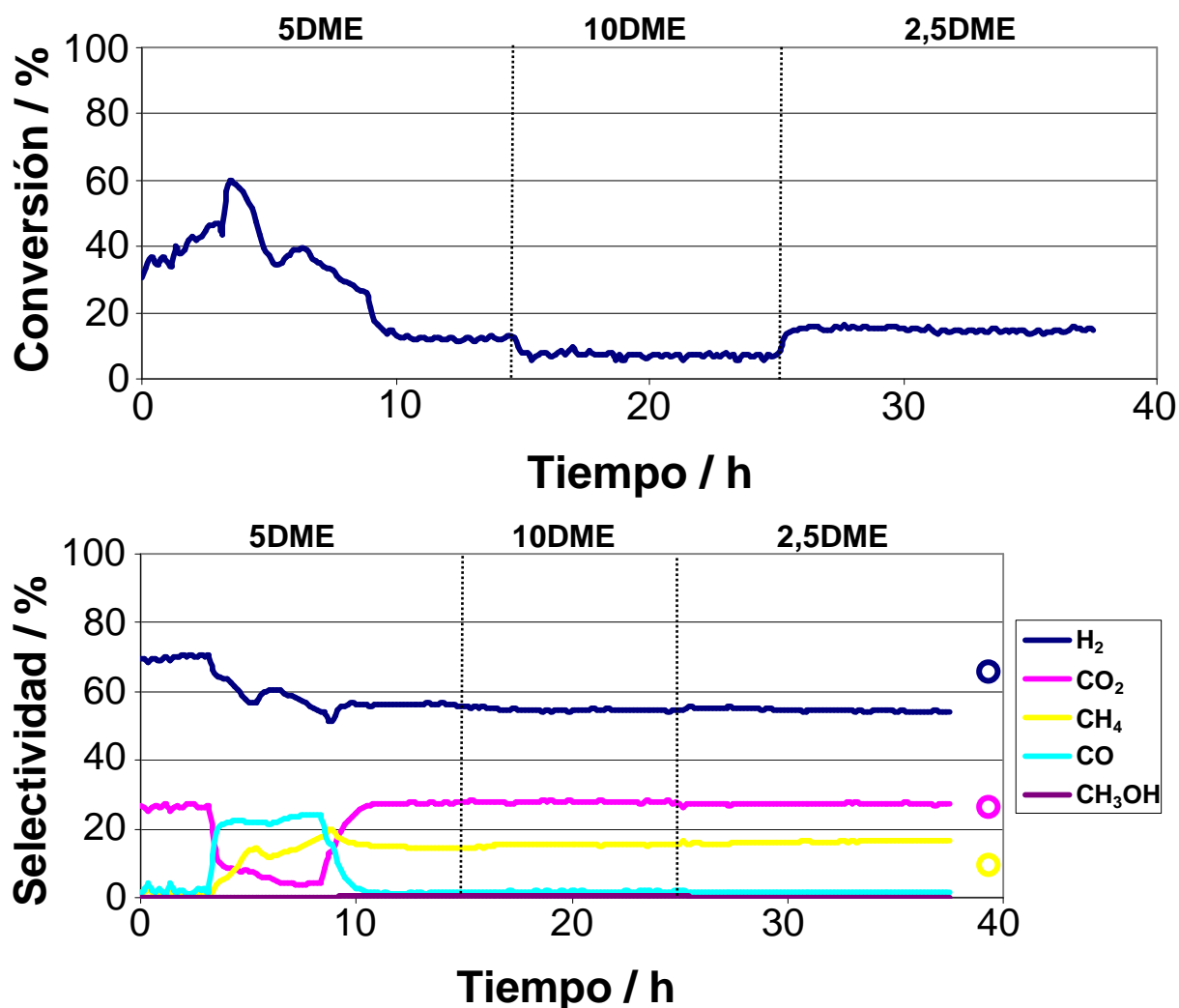


Figura 6.18. Comportamiento del catalizador monolítico Cu(2)Zn(1)/ZrO₂ en reacción con mezclas puras. Los círculos corresponden a los valores termodinámicos en el equilibrio

6.3.3. Comportamiento catalítico del catalizador Cu(1)Zn(2)/ZrO₂

Dado que el exceso de cobre perjudica tanto la estabilidad como la selectividad del reformado de DME, se ha estudiado la reacción invirtiendo el contenido de fase activa, es decir, doblando la proporción de Zn respecto a la de Cu, de forma que las partículas de Cu permanezcan más dispersas, interaccionen fuertemente con el Zn y así evitar la desactivación.

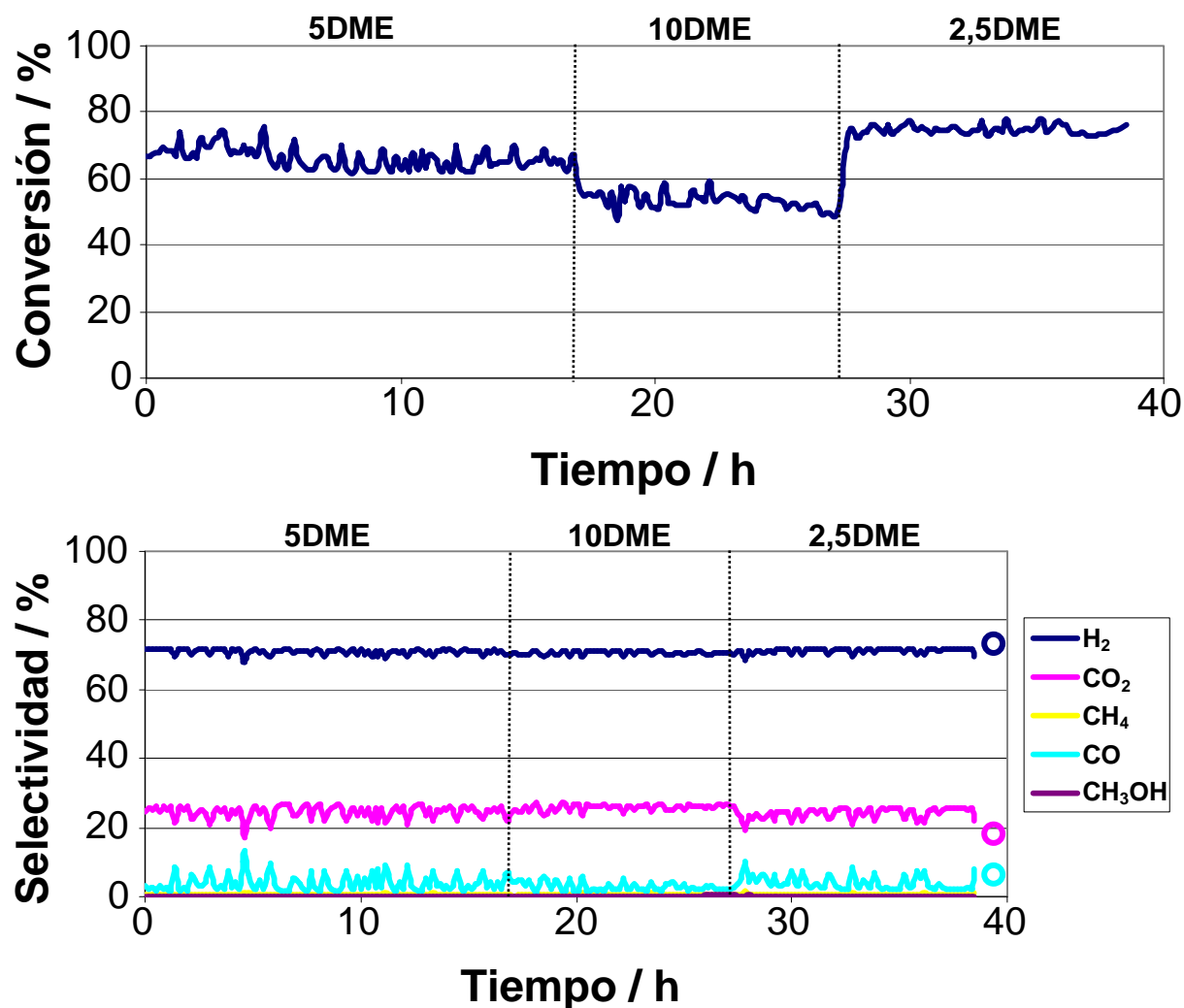


Figura 6.19. Comportamiento del catalizador monolítico Cu(1)Zn(2)/ZrO₂ en reacción con mezclas puras. Los círculos corresponden a los valores termodinámicos en el equilibrio

La disminución de la cantidad de Cu ha resultado ser claramente beneficiosa para mejorar la actividad catalítica, tal y como se aprecia en el gráfico de conversión. Durante la primera etapa, éste se ha mantenido por encima del 60% y no se aprecian signos de desactivación. Al aumentar la carga, el nivel de conversión ha disminuido levemente hasta situarse por encima del 50% y manteniendo la estabilidad. Finalmente, al reducir la carga y aumentar tiempo de residencia, el nivel de conversión ha aumentado hasta alcanzar valores superiores al 75%.

El gráfico de selectividad muestra claramente la ausencia de desactivación, ya que no se aprecian cantidades significativas ni de CH₄ (<1%) ni metanol (<200 ppm). La presencia de un exceso de Zn, promotora de la reacción de WGS, provoca que la selectividad del CO sea notablemente inferior a la del CO₂, a pesar que durante la última etapa aumenta levemente, aproximándose a los valores de equilibrio.

6.3.4. Comportamiento catalítico del catalizador Cu(1)Zn(11)/ZrO₂

Los buenos resultados obtenidos al disminuir la cantidad de cobre en el catalizador, han sugerido disminuir aún más su presencia, por si sigue mejorando la actividad. Así pues, se ha probado también en reacción un catalizador que contiene aproximadamente una décima parte de Cu respecto a la cantidad de Zn. En la figura 6.20 se representan los resultados catalíticos obtenidos para el catalizador monolítico que contiene 7,5% de Cu y un 82,5% de Zn en peso respecto el peso total de catalizador.

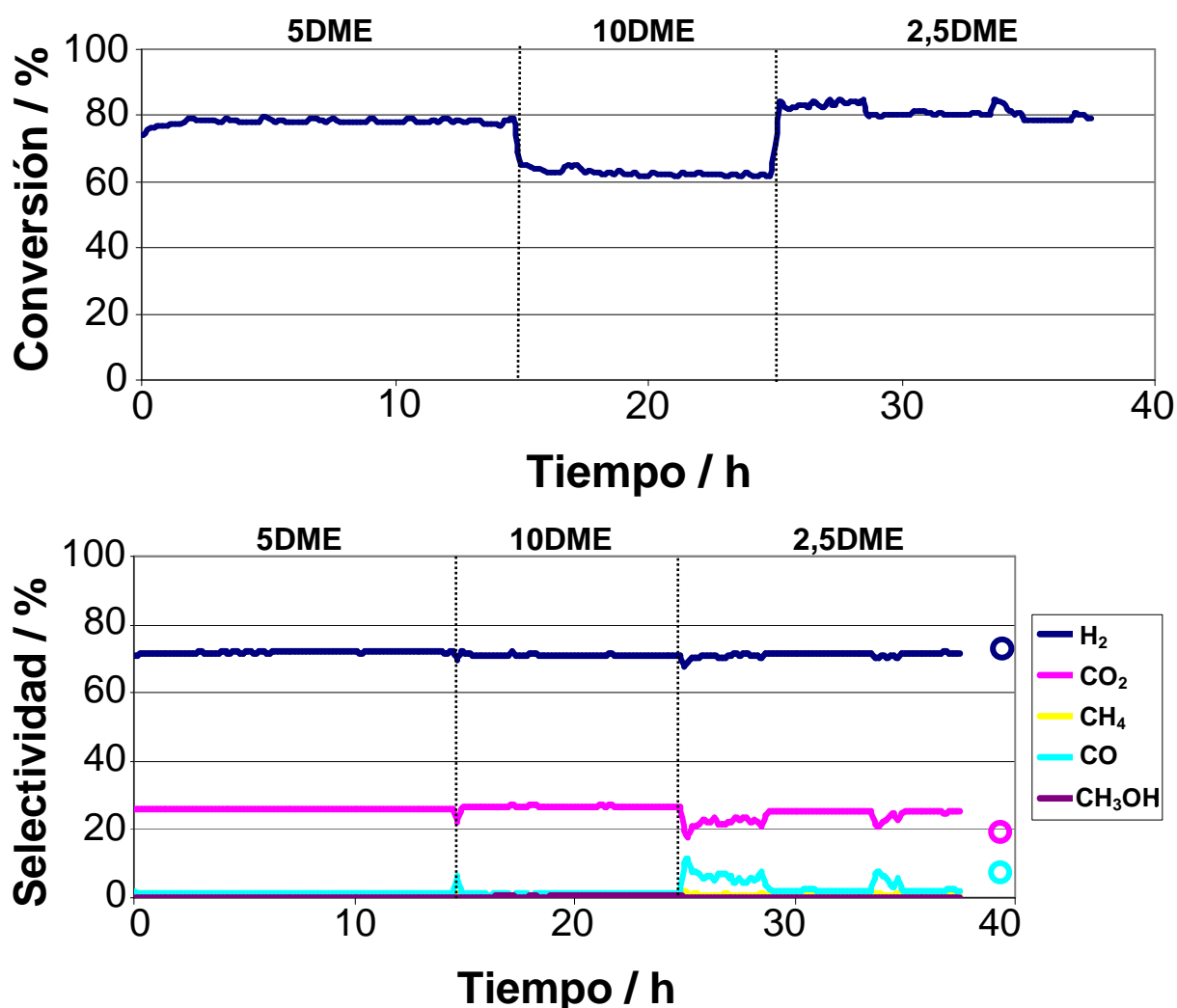


Figura 6.20. Comportamiento del catalizador monolítico Cu(1)Zn(11)/ZrO₂ en reacción con mezclas puras. Los círculos corresponden a los valores termodinámicos en el equilibrio

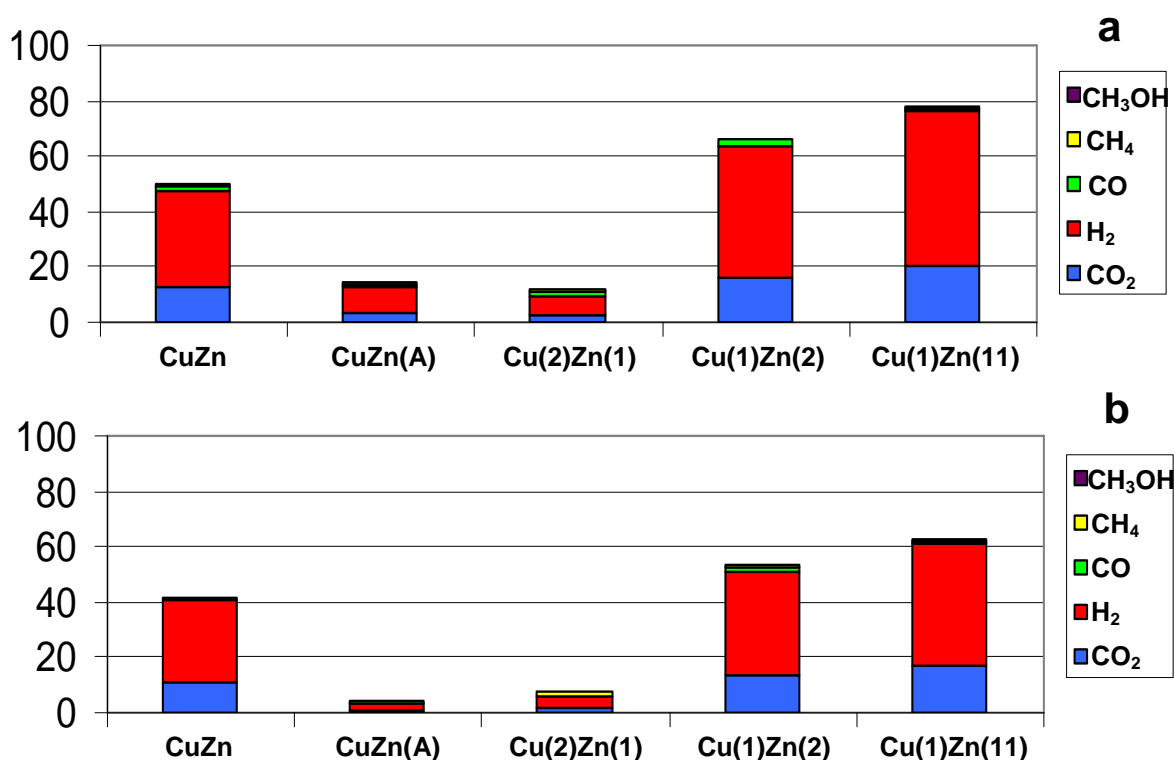
El gráfico de conversión muestra claramente una mejora en la actividad catalítica al disminuir la cantidad de cobre. El nivel de conversión inicial se sitúa en el 80% y baja hasta poco más del 60% al doblar la carga. Finalmente, al disminuir la misma, vuelve a recuperar el nivel de

conversión del 80%. No se aprecian señales de desactivación en ningún momento a lo largo del experimento, tal y como muestran tanto los gráficos de conversión como selectividad.

El gráfico de selectividad muestra como se mayoritariamente los productos de reformado, apareciendo cantidades muy bajas de CO (<2%), CH₄ (<1%) y MeOH (<0,3%). Al comenzar la última etapa del proceso aumenta la selectividad del CO debido al equilibrio WGS, pero a lo largo de la etapa vuelve a disminuir.

6.3.5. Comparación del comportamiento catalítico

Los resultados catalíticos de los catalizadores monolíticos que contienen CuZn/ZrO₂ en diferentes proporciones se han representado mediante los gráficos de barras en los que se representa el rendimiento. Dado que estos catalizadores muestran una gran estabilidad, se ha representado un valor medio de rendimiento para cada catalizador. En los casos en los que se ha observado una desactivación durante la primera etapa, se han escogido los valores medios una vez alcanzada la estabilización. Los resultados se recogen en la figura 6.21 y se han comparado con los resultados del catalizador original.



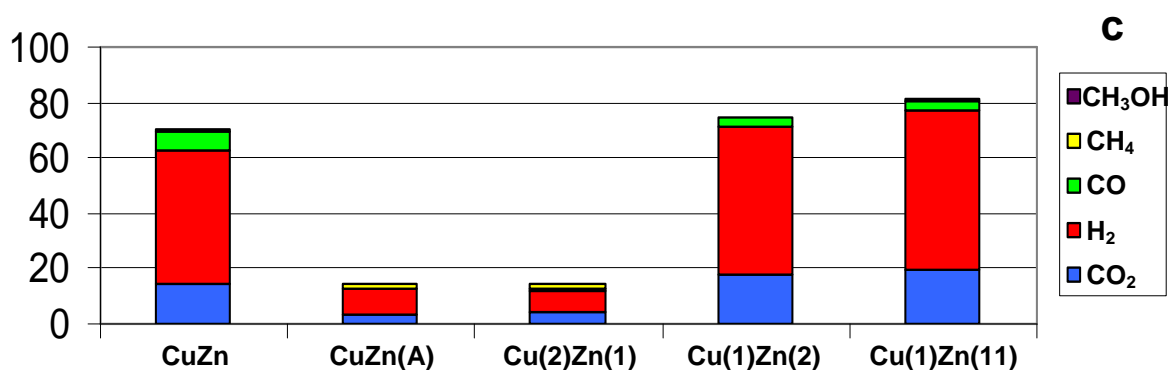


Figura 6.21. Representación del rendimiento medio para los catalizadores con diferente composición de Cu y Zn en las etapas 1 (a), 2 (b) y 3 (c) de la reacción de reformado de DME con mezclas puras

La figura anterior muestra claramente que el mejor catalizador monolítico para la reacción de reformado de DME es el de composición Cu(1)Zn(11)/ZrO₂, ya que permite obtener un nivel máximo de conversión del 80% con una selectividad casi total hacia H₂ y CO₂. Tras la evaluación del comportamiento en diferentes condiciones de carga y tiempo de contacto no ha mostrado síntoma alguno de desactivación.

A nivel práctico el catalizador Cu(1)Zn(11)/ZrO₂ trabajando con un caudal de DME de 5 mL/min (VHSV = 460 h⁻¹, S/C = 3 y 823 K alcanza un nivel de conversión de DME del 78% y una selectividad a H₂ del 72%, por consiguiente, el volumen de hidrógeno se puede obtener con este catalizador monolítico, es de 815 mL/g_{cat} mL_{DME} h. Por unidad de volumen, la cantidad de hidrógeno producida en el monolito llega a 45 mL/cm³_{reactor} mL_{DME} h.

6.3.6. Caracterización estructural mediante microscopía SEM y XPS

Con tal de estudiar las diferencias de distribución y composición en la superficie de los catalizadores monolíticos que contienen Cu y Zn en diferentes proporciones, se han estudiado estos catalizadores mediante microscopía SEM y XPS.

6.3.6.a. Microscopía SEM-EDX

En la figura 6.22 se muestran dos imágenes representativas de las partículas de cobre observadas de los catalizadores monolíticos CuZn/ZrO₂ y Cu(1)Zn(11)/ZrO₂.

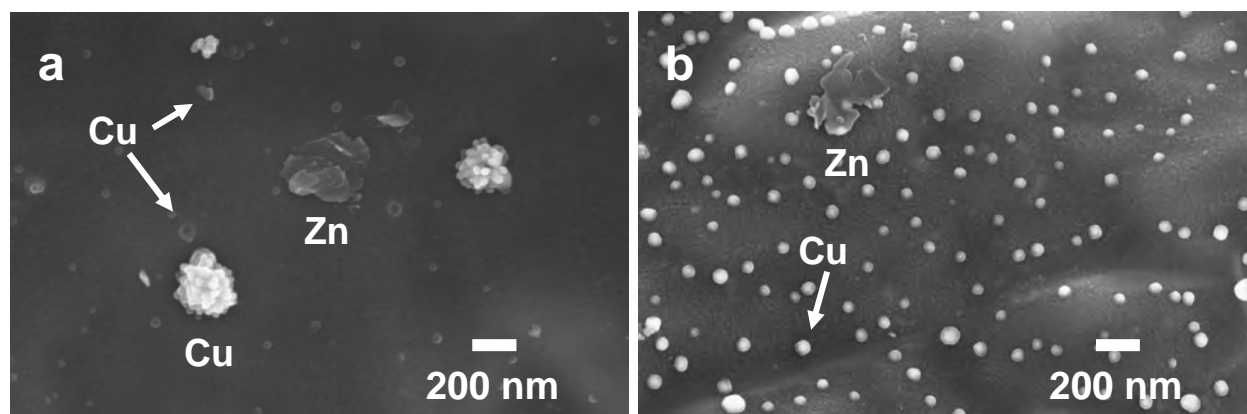


Figura 6.22. Imágenes SEM de los catalizadores monolíticos CuZn/ZrO₂ (a) y Cu(1)Zn(11)/ZrO₂ (b)

Las imágenes SEM del catalizador monolítico CuZn/ZrO₂ muestran que el cobre se encuentra o bien en forma de partículas bien distribuidas sobre el soporte de ZrO₂ o sobre las partículas de ZnO, o bien se encuentran formando agregados, como los que se observan en la figura 6.22a. Estos resultados han sido confirmados por los análisis EDX. Las imágenes SEM del catalizador monolítico Cu(1)Zn(11)/ZrO₂ (figura 6.22b) muestra partículas de Cu distribuidas de forma homogénea tanto sobre el soporte como sobre las partículas de ZnO. A diferencia del catalizador anterior, en este caso no se observan agregados de partículas de Cu.

El tamaño de las partículas aisladas de Cu en el catalizador CuZn/ZrO₂ fue analizado en el apartado 6.2.2, siendo éste de 41 nm. El análisis estadístico de las partículas de Cu (figura 6.23) muestra que el diámetro medio es de 57 nm, de un total de más de 600 partículas contabilizadas. A pesar de tener un tamaño medio de partícula superior al de las partículas en el catalizador CuZn/ZrO₂, la falta de aglomeración y un mejor contacto con el soporte de ZrO₂ y con el ZnO podría ser un factor determinante para explicar el mejor comportamiento catalítico del catalizador monolítico Cu(1)Zn(11)/ZrO₂.

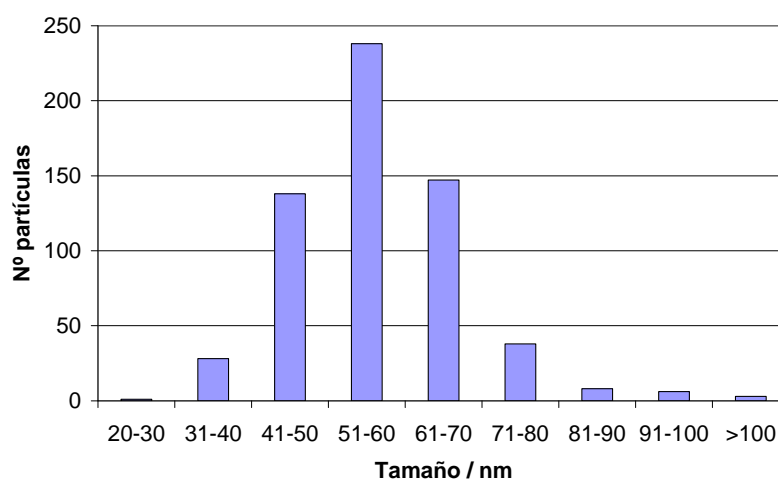


Figura 6.23. Histogramas de la distribución del tamaño de las partículas de Cu en el catalizador monolítico Cu(1)Zn(11)/ZrO₂

6.3.6.b. Espectroscopia XPS

La composición de la superficie se ha estudiado mediante espectroscopia XPS. Se han comparado los resultados entre los catalizadores monolíticos $\text{Cu}(1)\text{Zn}(11)/\text{ZrO}_2$, $\text{Cu}(1)\text{Zn}(2)/\text{ZrO}_2$ y CuZn/ZrO_2 para determinar la composición de la superficie y así dar explicación a la diferencia en el comportamiento catalítico de las tres muestras.

En la tabla 6.6 se recogen las energías de ligadura (BE) y las relaciones Cu/Zn teóricas y reales de los catalizadores monolíticos $\text{Cu}(1)\text{Zn}(11)/\text{ZrO}_2$, $\text{Cu}(1)\text{Zn}(2)/\text{ZrO}_2$ y CuZn/ZrO_2 .

Catalizador	BE / eV			Cu/Zn	
	Cu ($2p_{3/2}$)	Zn ($2p_{3/2}$)	Zr ($3p_{3/2}$)	teórica	real
$\text{Cu}(1)\text{Zn}(11)/\text{ZrO}_2$	932,2	1021,9	333,1	0,09	0,05
$\text{Cu}(1)\text{Zn}(2)/\text{ZrO}_2$	933,1	1022,5	334,8	0,50	0,17
CuZn/ZrO_2	933,2	1022,5	333,7	1,00	0,13

Tabla 6.6. Resultados XPS de los catalizadores monolíticos $\text{Cu}(1)\text{Zn}(11)/\text{ZrO}_2$, $\text{Cu}(1)\text{Zn}(2)/\text{ZrO}_2$ y CuZn/ZrO_2

Los resultados de XPS muestran que la proporción real de cobre expuesta en la superficie disminuye respecto al valor teórico al aumentar la cantidad de cobre en el catalizador, probablemente debido a la sinterización del mismo. La relación Cu/Zn real más cercana a la teórica corresponde al catalizador $\text{Cu}(1)\text{Zn}(11)/\text{ZrO}_2$, que es el que ha mostrado un mejor comportamiento catalítico. Por consiguiente, para conseguir conversiones de DME más elevadas no se necesita una gran cantidad de cobre, es más importante que éste se encuentre bien disperso por la superficie para evitar su sinterización.

6.4. Efecto de la dilución en el reformado de DME con el catalizador CuZn/ZrO_2

Se ha llevado a cabo el estudio de la reacción de reformado de DME con el catalizador monolítico CuZn/ZrO_2 para comprobar el efecto de diversas concentraciones de DME en la actividad y la selectividad. Para ello se ha estudiado la reacción a 823 K, 460 h^{-1} y con la relación S/C=3. En la tabla 6.7 se presentan los diferentes caudales utilizados para llevar a cabo los experimentos.

Tras la estabilización de cada etapa del proceso, se han mantenido las condiciones durante 1 hora antes de cambiar a la siguiente condición. En la figura 6.24 se representan los resultados de los experimentos a través de los diagramas de barras en los que se representa el rendimiento. Para cada condición se ha graficado la media de los valores obtenidos tras la estabilización.

Dilución	DME / mL/min	N ₂ mL/min	Total mL/min	VHSV / h ⁻¹
80%	1	28	35	460
60%	2	21	35	460
40%	3	14	35	460
20%	4	7	35	460
0%	5	-	35	460

Tabla 6.7. Caudales y valores VHSV de la reacción de DME con diluciones en N₂ y S/C=3

Tal y como es esperable, al concentrar la mezcla de reactivos el nivel de conversión decrece. El catalizador cada vez tiene más moléculas de reactivos para convertir y no es capaz de transformarlo todo con el mismo tiempo de contacto. Otro hecho destacable es la disminución de la cantidad de CO al concentrar la mezcla de reacción. Esto podría ser debido a que existe una mayor presión parcial de agua al disminuir la dilución con N₂, lo que favorece la reacción de WGS. No se aprecian síntomas de desactivación, ya que a lo largo del experimento ni se observan cantidades apreciables de metanol y únicamente una pequeña cantidad de metano al inicio del experimento. Principalmente se obtienen los productos de reformado.

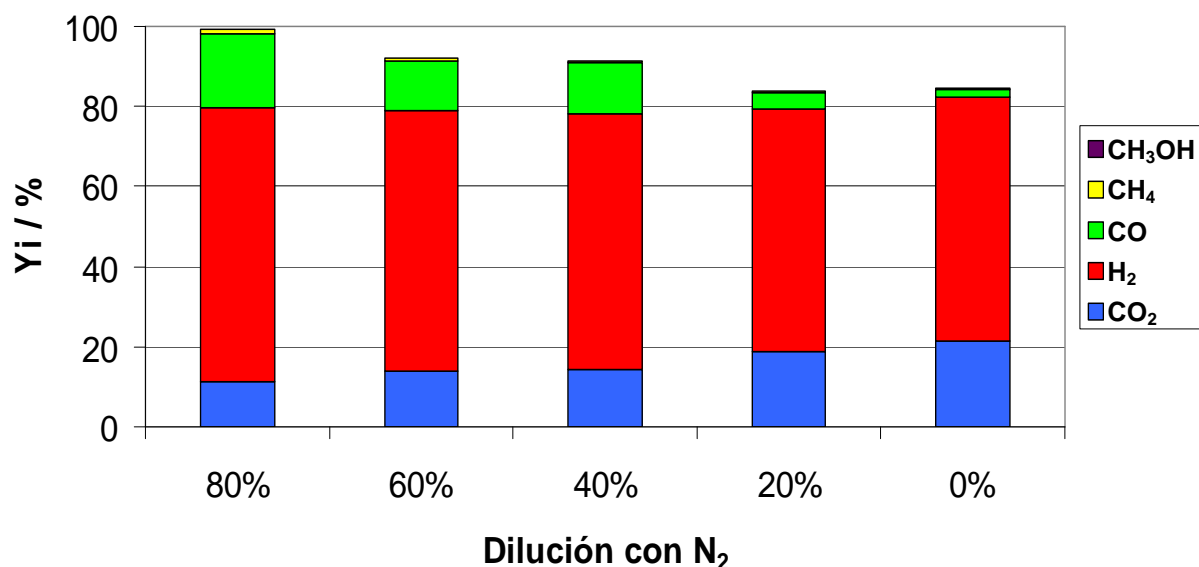


Figura 6.24. Rendimiento obtenido en las diferentes diluciones con N₂ bajo un S/C=3 con el catalizador CuZn/ZrO₂

6.5. Reformado autotérmico de DME con el catalizador CuZn/ZrO₂

El reformado autotérmico (ATR), o también llamado reformado oxidativo con vapor de agua, es una forma alternativa de producir hidrógeno más eficiente desde el punto de vista energético, tal y como se vio en la introducción.

En aquellos casos en los que el catalizador se desactiva por deposición de residuos carbonosos, la introducción de oxígeno en el caudal de reactivos puede provocar su oxidación y evitar así la desactivación. El mejor catalizador usando mezclas puras, el catalizador monolítico CuZn/ZrO₂, no ha mostrado síntomas de desactivación en la reacción de reformado pero quizás la introducción de oxígeno permita aumentar el nivel de conversión. Para ello se ha utilizado un monolito de CuZn/ZrO₂ que ha sido sometido a más de 80 horas de reacción. En primer lugar se ha realizado la reacción de reformado a 823 K y a continuación se ha añadido aire a la mezcla. Tras la estabilización del catalizador, se han mantenido las condiciones durante 1 hora y seguidamente se ha ido disminuyendo la relación S/C hasta finalmente alcanzar la proporción estequiométrica para el reformado autotérmico. En la tabla 6.8 se muestran los diferentes caudales y valores de VHSV utilizados en cada una de las etapas.

Etapa	DME mL/min	S/C	Aire mL/min	O ₂ /DME	Total mL/min	VHSV / h ⁻¹
DME SR	5	3	-	-	35	460
ATR 1:6	5	3	12	0,5	47	610
ATR 1:4	5	2	12	0,5	37	480
ATR 1:3	5	1,5	12	0,5	32	420
ATR 1:2	5	1	12	0,5	27	350

Tabla 6.8. Caudales, S/C y valores VHSV de la reacción ATR de DME a 823 K con el catalizador CuZn/ZrO₂

En la figura 6.25 se muestran los rendimientos medios en cada etapa del proceso.

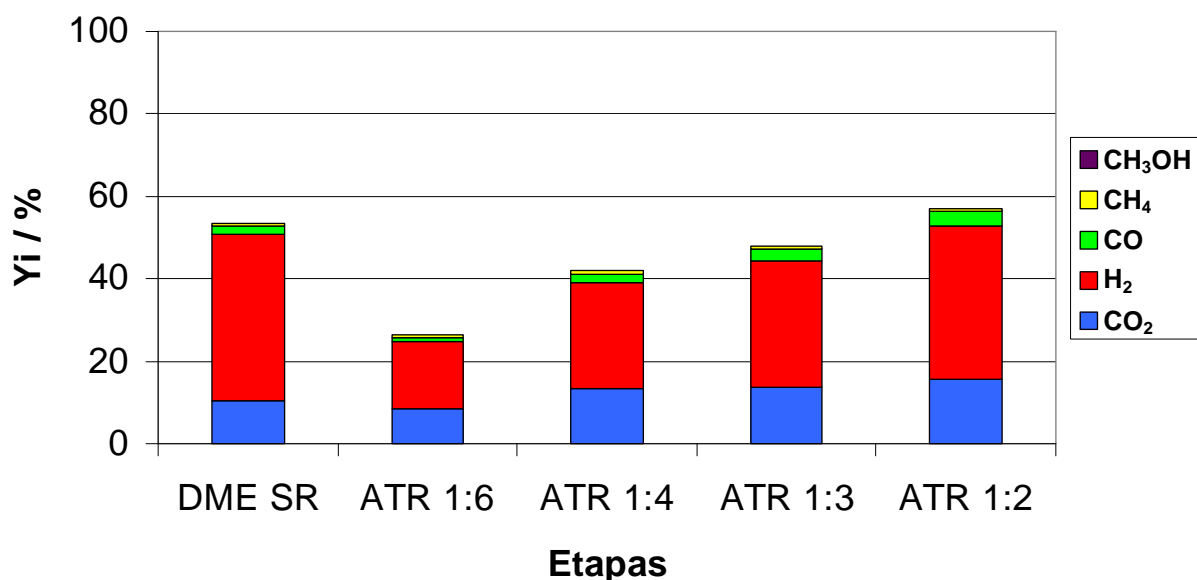


Figura 6.25. Rendimientos obtenidos en el ATR de DME a 823 K con el catalizador CuZn/ZrO₂

El catalizador monolítico alcanza inicialmente una actividad levemente superior al 50% tras más de 80 horas de funcionamiento. El nivel de conversión es similar al obtenido durante la primera etapa de la reacción con mezclas puras, en la que se usaba el mismo caudal de DME que

en estos experimentos. La selectividad es también muy similar, obteniéndose principalmente los productos de reformado.

Al introducir la corriente de aire sin variar la relación S/C disminuye el nivel de conversión significativamente. Al haber un exceso de agua es probable que la reacción predominante siga siendo el reformado, por lo que al añadir aire lo que sucede es que disminuye el tiempo de residencia y por lo tanto, el catalizador tiene menos tiempo para convertir los reactivos. Sin embargo, la introducción de aire no ha modificado la selectividad significativamente.

Al disminuir la cantidad de agua en la corriente de reactivos se incrementa el valor de conversión paulatinamente hasta alcanzar un valor similar al inicial cuando la relación S/C es la estequiométrica para la reacción ATR. Otro hecho significativo es que al disminuir el agua y en presencia de aire, aumenta levemente la proporción de CH₄, sugiriendo que están levemente favorecidas las reacciones de descomposición y/o metanación de CO. Así pues, con este experimento se ha comprobado que con unas relaciones S/C y O₂/DME estequiométricas, la reacción ATR da resultados muy similares a los obtenidos mediante el reformado con vapor de agua, aunque la cantidad de hidrógeno producida es menor.

Asimismo, se ha estudiado la estabilidad de la reacción ATR a 823 K durante 48 horas. Se han utilizado las condiciones de la última etapa del experimento anterior:

Tratamiento de activación: 10% H₂/Ar, calentamiento de 298 K a 573 K a una velocidad de 10 K/min y 1 h a esta temperatura

Caudal DME = 5 mL/min

Relación molar DME:H₂O = 1:2 (S/C = 1)

Caudal aire = 12 mL/min (O₂/DME = 0,5)

Caudal total = 27 mL/min; VHSV = 350 h⁻¹

Temperatura de reacción: 823 K

En la figura 6.26 se muestran los resultados de conversión y selectividad del experimento ATR durante 48 horas.

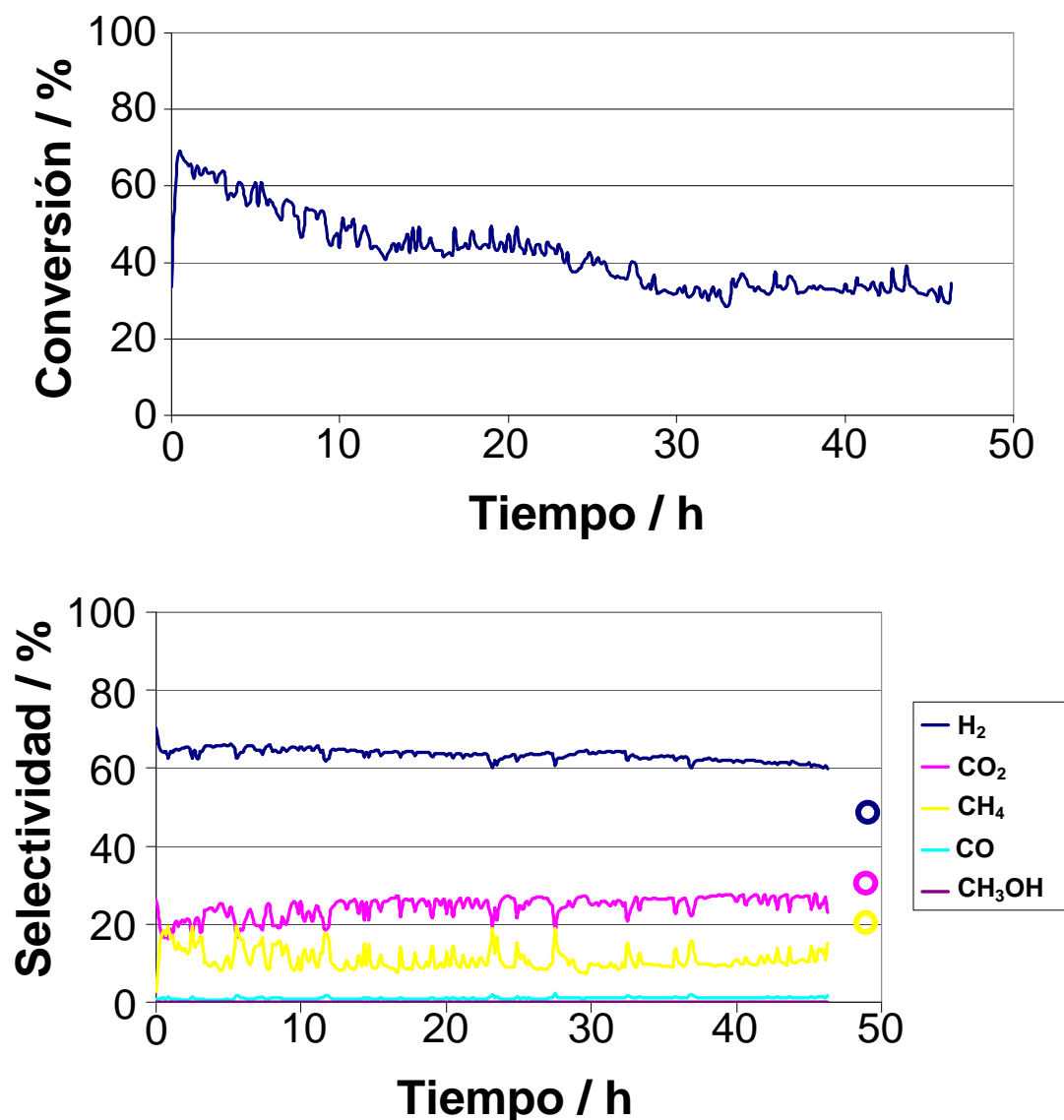


Figura 6.26. Comportamiento del catalizador monolítico CuZn/ZrO₂ en condiciones ATR durante 48 horas a 823 K. Los círculos corresponden a los valores termodinámicos en el equilibrio

Los resultados de la reacción ATR muestran que hay una progresiva desactivación del catalizador. El gráfico de selectividad también muestra la progresiva disminución en la selectividad del hidrógeno, sobretodo durante las últimas horas. Este hecho corrobora la desactivación, ya que aumenta la selectividad de CH₄, la cual se encuentra alrededor del 10% durante todo el experimento. En cambio, no se observan cantidades apreciables de metanol o CO, lo que es comprensible puesto que éste se oxida fácilmente a CO₂ en presencia de aire a estas temperaturas.

El mecanismo por el que tiene lugar la oxidación parcial de DME es mediante especies metoxi, como resultado de la adsorción disociativa del DME en la superficie del catalizador [49,85]. La

presencia de estas especies podría dar una explicación a la elevada cantidad de CH_4 y la desactivación del catalizador, ya que las especies metoxi evolucionan hasta la formación de residuos carbonosos, tal y como se ha descrito anteriormente [120].

Estos resultados contraindican la creencia extendida que los catalizadores son más estables en condiciones ATR que bajo condiciones de reformado. Si bien esto es cierto en el caso del metano, por ejemplo, en el caso del DME el mecanismo de la reacción es marcadamente distinto.

Dados los resultados obtenidos en la reacción ATR, el catalizador monolítico CuZn/ZrO_2 no parece ser un buen candidato, ya que se favorecen las reacciones de descomposición y/o metanación de CO, lo que conlleva a una desactivación del catalizador.

6.6. Reformado de DME con un micromonolito recubierto con CuZn/ZrO_2

La miniaturización de los dispositivos utilizados para la generación in-situ de hidrógeno es actualmente uno de los mayores retos al que se enfrentan los investigadores de este ámbito. Existen bastantes ejemplos en la literatura de la implementación de la miniaturización en el reformado de metanol [179-181]. Además de ser sistemas compactos y muy ligeros, las ventajas de la utilización de microreactores o dispositivos microestructurados incluyen un transporte de masa y calor más rápido, elevada área superficial en relación a los bajos volúmenes utilizados y buena estabilidad térmica y estructural, entre otras [182-184].

La disminución del tamaño de los canales se traduce en una mayor eficiencia para la producción de hidrógeno, lo que ofrece grandes posibilidades de miniaturización para las aplicaciones portátiles. Para ello, se ha utilizado un micromonolito de silicio de 7 mm de diámetro que contiene más de un millón y medio de canales de 3,3 μm de diámetro y una longitud de 0,21 mm cada uno, a los que se les ha hecho un tratamiento para recubrirlos con una capa de SiO_2 . Los detalles de la fabricación de este dispositivo se encuentran en [185]. Los micromonolitos de silicio han sido utilizados previamente en nuestro grupo con resultados sobresalientes en la reacción de reformado de etanol con vapor [186] y oxidación de CO [187].

6.6.1. Recubrimiento del micromonolito de silicio con CuZn/ZrO_2

El método utilizado para preparar los catalizadores monolíticos no se puede aplicar para el recubrimiento del micromonolito debido al ínfimo tamaño de sus canales. Se ha diseñado un

nuevo método de preparación que consiste en hacer pasar unas gotas de propóxido de zirconio (Fluka, ref. 96595) a través de los canales del monolito mediante diferencia de presión a ambos lados del micromonolito. Posteriormente se seca a 353 K en la estufa y se calcina a 773 K durante 2 horas a una velocidad de 10 K/min. De esta forma, el reactivo se descompone en las paredes del micromonolito formando una capa homogénea de ZrO_2 [188,189].

La adición de la fase activa se realiza preparando una solución etanólica de los nitratos de cobre y zinc (apartado 2.1) con cantidades similares a las utilizadas para la preparación de los monolitos, de forma que los metales estén en relación 1:1. A continuación, se hace pasar la solución a través de los canales del micromonolito por diferencia de presión, se seca en la estufa a 353 K y se calcina nuevamente a 773 K durante 5 horas a una velocidad de 10 K/min.

Para conocer si no han quedado los microcanales tapados y si el recubrimiento es adecuado, es necesario romper el micromonolito para observarlo por microscopía SEM. Dada esta circunstancia, la distribución del catalizador en los canales se ha observado tras el estudio del comportamiento catalítico.

En la figura 6.27 se muestran dos imágenes representativas SEM de los canales del micromonolito de silicio con el catalizador.

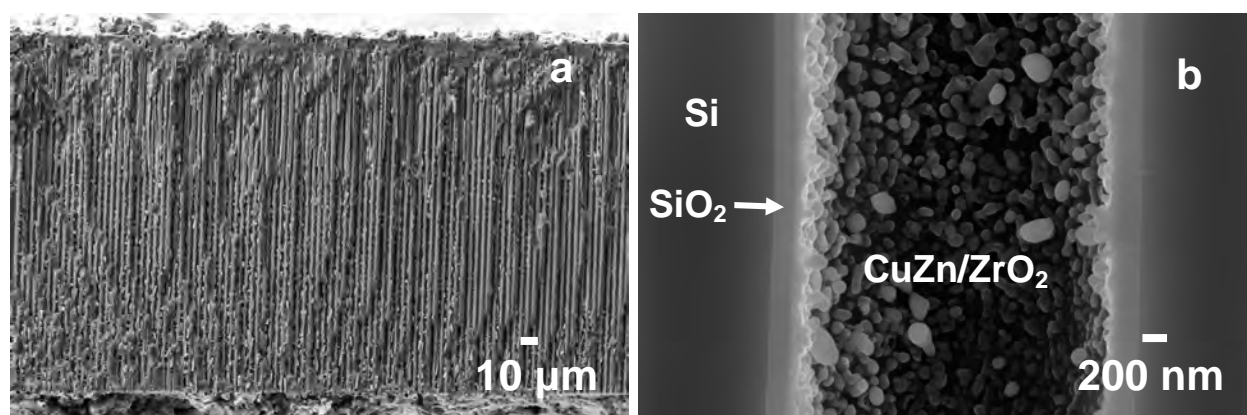


Figura 6.27. Imágenes SEM del micromonolito de Si después de reacción (a) y detalle de uno de los canales (b)

En la figura 6.27a se muestra una imagen general de los canales del micromonolito recubiertos con catalizador. En la figura 6.27b se observa en detalle una imagen representativa de un canal del micromonolito. En ella se observa las paredes de silicio, el recubrimiento de óxido de silicio y el análisis EDX ha confirmado la presencia de Cu, Zn y Zr en el interior de los canales. Así

pues, el procedimiento de preparación ha permitido distribuir el catalizador por las paredes de los microcanales de manera homogénea sin tapanlos, cuya capa tiene un grosor ~ 100 nm.

6.6.2. Comportamiento catalítico del micromonolito recubierto con CuZn/ZrO_2

Se ha evaluado el comportamiento catalítico del micromonolito de silicio en la reacción de reformado de DME entre 673 y 873 K, con las siguientes condiciones experimentales:

Tratamiento de activación: 10% H_2/Ar , calentamiento de 298 K a 573 K a una velocidad de 10 K/min y 1 h a esta temperatura

Caudal DME = 0,6 mL/min

Relación molar DME: H_2O = 1:6 (S/C = 3)

Caudal total = 4,5 mL/min ($\text{VHSV} = 10^5 \text{ h}^{-1}$)

Temperatura de reacción: 673-873 K. 1 h a cada temperatura tras un caudal estable

Para evitar la posible rotura del micromonolito a causa de la presión, el caudal de entrada de reactivos se ha mantenido inferior a 10 mL/min. En la figura 6.28 se representan los rendimientos obtenidos en función de la temperatura.

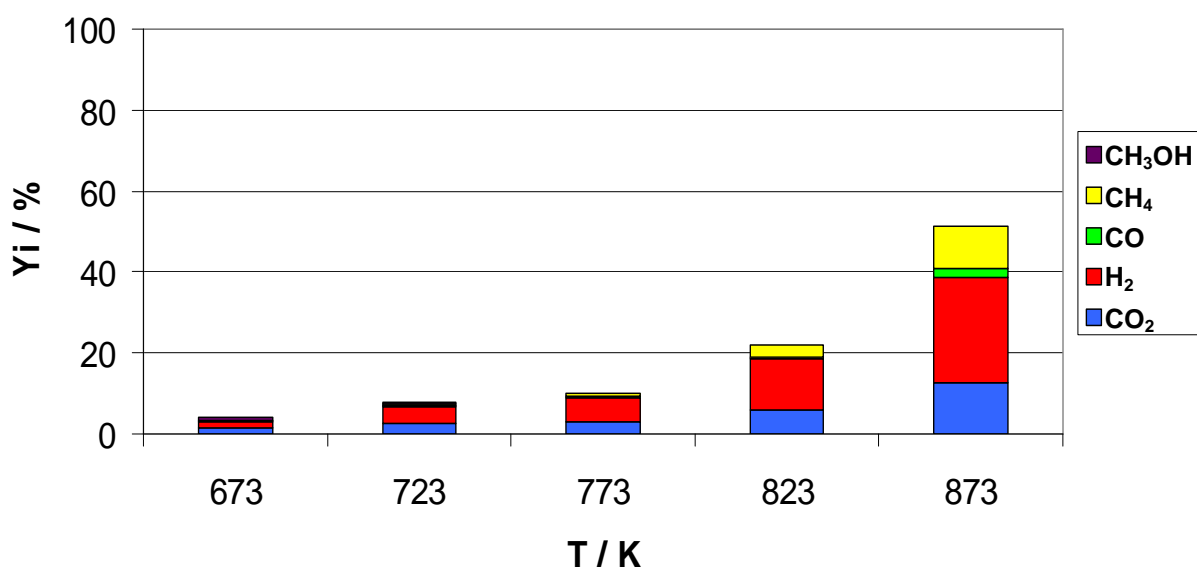


Figura 6.28. Comportamiento del micromonolito recubierto con CuZn/ZrO_2 en la reacción de reformado de DME

El micromonolito muestra un aumento significativo de la conversión a partir de 773 K, alcanzando finalmente un valor superior al 50% a 873 K. Sin embargo, la cantidad relativa de CH_4 obtenida también aumenta con el nivel de conversión, por lo que la reacción de

descomposición del DME se encuentra favorecida. Difícilmente pueden darse reacciones de metanación a un tiempo de residencia tan bajo, el cual es de 36 ms.

Asimismo, se ha realizado un estudio del comportamiento catalítico a 873 K y variando el tiempo de residencia entre 15 y 80 ms. En la figura 6.29 se observan los rendimientos obtenidos para los diferentes caudales utilizados.

El aumento del caudal provoca una disminución del nivel de conversión como resultado de la disminución del tiempo de residencia. Sin embargo, a partir de 4 mL/min, a pesar de disminuir levemente la conversión, ésta se mantiene próxima al 40%. En todos los casos se ha detectado una cantidad importante de CH₄, los avances de la reacción indican que la descomposición de DME tiene lugar en un 30% mientras que la reacción de reformado tiene lugar en un 70%. La mayor proporción de CO se encuentra en la reacción a menor caudal, posiblemente porque al tener un mayor tiempo de residencia, tenga lugar la reacción de WGS inversa.

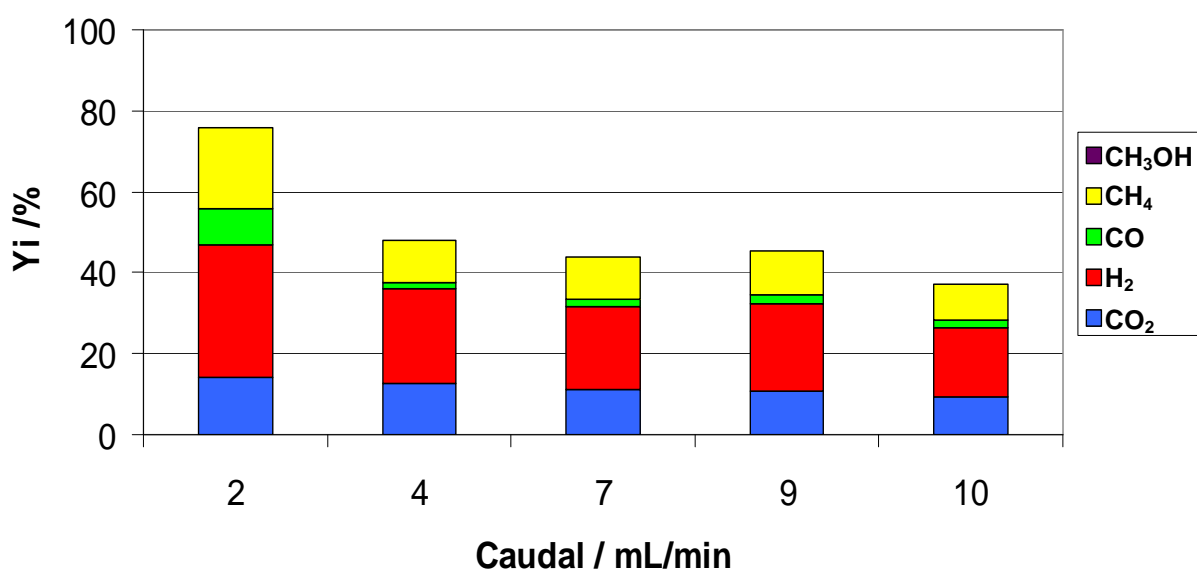


Figura 6.29. Comportamiento catalítico variando el tiempo de residencia para el reformado de DME a 873 K utilizando el micromonolito recubierto con CuZn/ZrO₂

Adicionalmente, se ha calculado el volumen de hidrógeno que se obtiene en función de la velocidad espacial (figura 6.30). El caudal máximo de hidrógeno que se obtiene es de unos 2,3 mL/min a $2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$. Teniendo en cuenta el peso de catalizador del micromonolito, el volumen de hidrógeno que se puede obtener es de $375 \text{ L/g}_{\text{cat}} \text{ mL}_{\text{DME}} \text{ h}$. Por unidad de volumen, la cantidad de hidrógeno producida en el micromonolito de Si llega a $39 \text{ L/cm}^3_{\text{reactor}} \text{ mL}_{\text{DME}} \text{ h}$. En ambos casos,

la cantidad de hidrógeno obtenida es tres órdenes de magnitud mayor con el micromonolito de Si en comparación con el monolito convencional Cu(1)Zn(11)/ZrO₂.

Estos resultados muestran que, a pesar que la selectividad a H₂ y CO₂ no es tan buena, los micromonolitos de silicio recubiertos con CuZn/ZrO₂ ofrecen grandes posibilidades para la alimentación de microceldas de combustible con DME en pequeñas aplicaciones electrónicas.

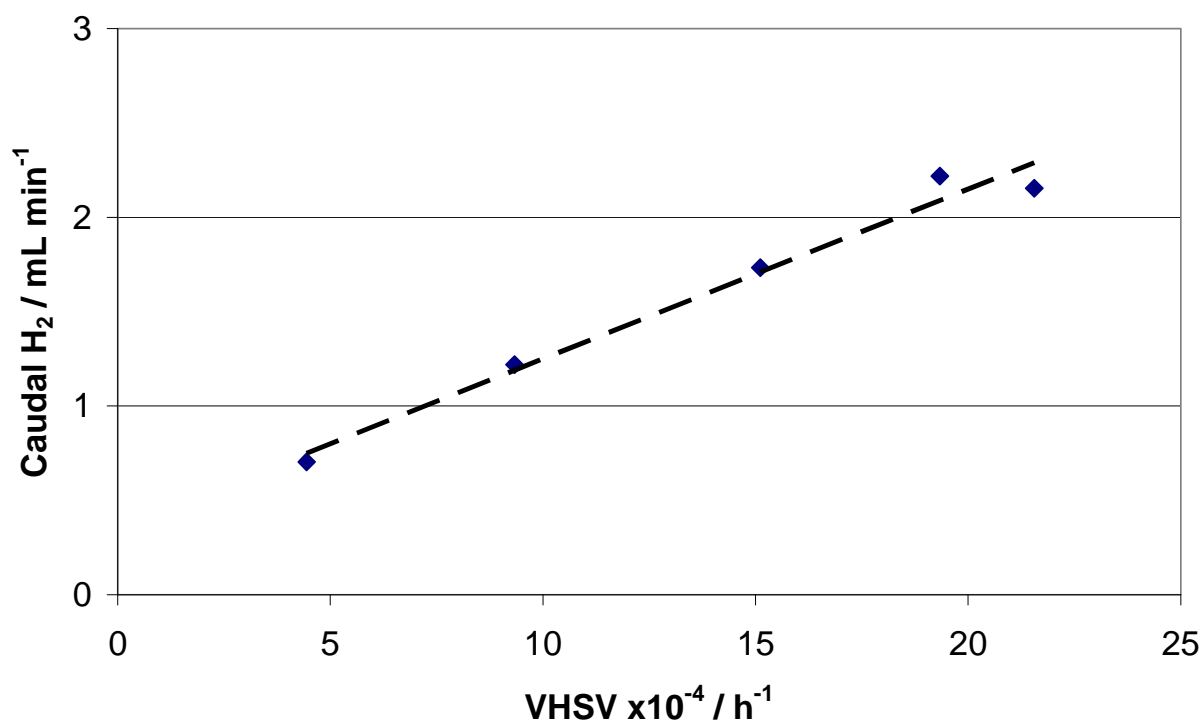


Figura 6.30. Caudales de H₂ obtenidos a distintas velocidades espaciales con el micromonolito de Si a 873 K

7. Síntesis de DME con catalizadores que contienen Pd

El principio de microreversibilidad, o de reversibilidad microscópica, establece que en una reacción reversible el mecanismo por el que transcurre una reacción química es el mismo independientemente del sentido de la misma. Si dicha reacción requiere un catalizador, éste podría utilizarse en ambos sentidos.

La reacción de reformado con vapor de DME produce H_2 , CO y CO_2 principalmente, los cuales son los reactivos para la reacción de síntesis de DME. A pesar de que ambos procesos tienen lugar en condiciones de reacción diferentes, si se cumple el principio de microreversibilidad, los catalizadores que funcionan en uno de los procesos deberían funcionar para el inverso.

En este capítulo se utiliza la serie de catalizadores de paladio estudiados en el reformado con vapor de DME (capítulo 4) para la reacción inversa, es decir, para la síntesis de DME a partir de mezclas $H_2/CO/CO_2$.

El estudio de la reacción de síntesis de DME se ha llevado a cabo en la Facultad de Ciencias y Tecnología (NTNU) de la universidad de Trondheim (Noruega). Para ello, se ha utilizado la serie de catalizadores en polvo que contienen un 1% de Pd sobre cada uno de los soportes (tabla 2.2).

En primer lugar se han establecido las condiciones experimentales para realizar el estudio de la reacción, las cuales se han escogido en función de los resultados de los estudios previos realizados por el grupo de investigación [190,191]. Las condiciones que se han fijado son:

Tratamiento de activación: 10% H₂/N₂, calentamiento de 298 K a 573 K a una velocidad de calentamiento de 10 K/min y 1 h a esta temperatura.

Composición molar de la mezcla de reactivos = H₂: 60%, CO: 25%, CO₂: 5%, N₂: 5%, CH₄: 5%.

Presión = 50 bar

Velocidad espacial (GHSV; “Gas Hourly Space Velocity”) = 45000 h⁻¹

Temperatura de reacción: 523 – 593 K

En el anexo B.5 se incluye un esquema del sistema de reacción utilizado. Se ha estudiado la reacción de síntesis de DME a diferentes temperaturas con todos los soportes en una primera secuencia de experimentos. Posteriormente, se ha estudiado la estabilidad de los catalizadores que mayor cantidad de DME han producido así como la variación de la composición de la mezcla de reactivos, la velocidad espacial y la presión a una temperatura de 523 K.

El comportamiento catalítico se ha evaluado a partir del cálculo de diferentes parámetros, como son las conversiones de CO, CO₂ y CO+CO₂ (ecuaciones 7.1-7.3); los rendimientos de MeOH y DME (ecuaciones 7.4, 7.5) y la velocidad de formación de DME, MeOH neto y el MeOH total formado, que incluye el MeOH neto y el transformado a DME (ecuaciones 7.6, 7.7).

$$X_{CO} = \frac{n_{CO}^{in} - n_{CO}^{out}}{n_{CO}^{in}} 100 \quad X_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}^{in} - n_{CO_2}^{out}}{n_{CO_2}^{in}} 100 \quad (7.1, 7.2)$$

$$X_{CO_2+CO} = \frac{n_{CO_2}^{in} + n_{CO}^{in} - n_{CO_2}^{out} - n_{CO}^{out}}{n_{CO_2}^{in} + n_{CO}^{in}} 100 \quad (7.3)$$

$$Y_{DME} = \frac{2n_{DME}}{n_{CO_2}^{in} + n_{CO}^{in}} 100 \quad Y_{MeOH} = \frac{n_{MeOH}}{n_{CO_2}^{in} + n_{CO}^{in}} 100 \quad (7.4, 7.5)$$

$$r_{DME} = \frac{2n_{DME}}{m_{cat} \cdot t} \quad r_{MeOH} = \frac{n_{MeOH}}{m_{cat} \cdot t} \quad r_{MeOH,net} = r_{MeOH} - 2r_{DME} \quad (7.6-7.7)$$

Donde n son los moles de cada componente, n^{in} son los moles en la entrada del reactor y n^{out} en la salida; m_{cat} es el peso de catalizador en gramos; t es el tiempo en minutos; r es la velocidad de formación y χ e Y son los porcentajes de conversión y rendimiento, respectivamente.

7.1. Efecto de la temperatura en el comportamiento catalítico

En una primera secuencia de experimentos, se han estudiado los parámetros de conversión, rendimiento y velocidad de formación de MeOH y DME a diferentes temperaturas.

7.1.1. Efecto de la temperatura en la conversión de CO, CO₂ y CO+CO₂

En la figura 7.1 se representa la conversión de CO, CO₂ y CO+CO₂ en función de la temperatura.

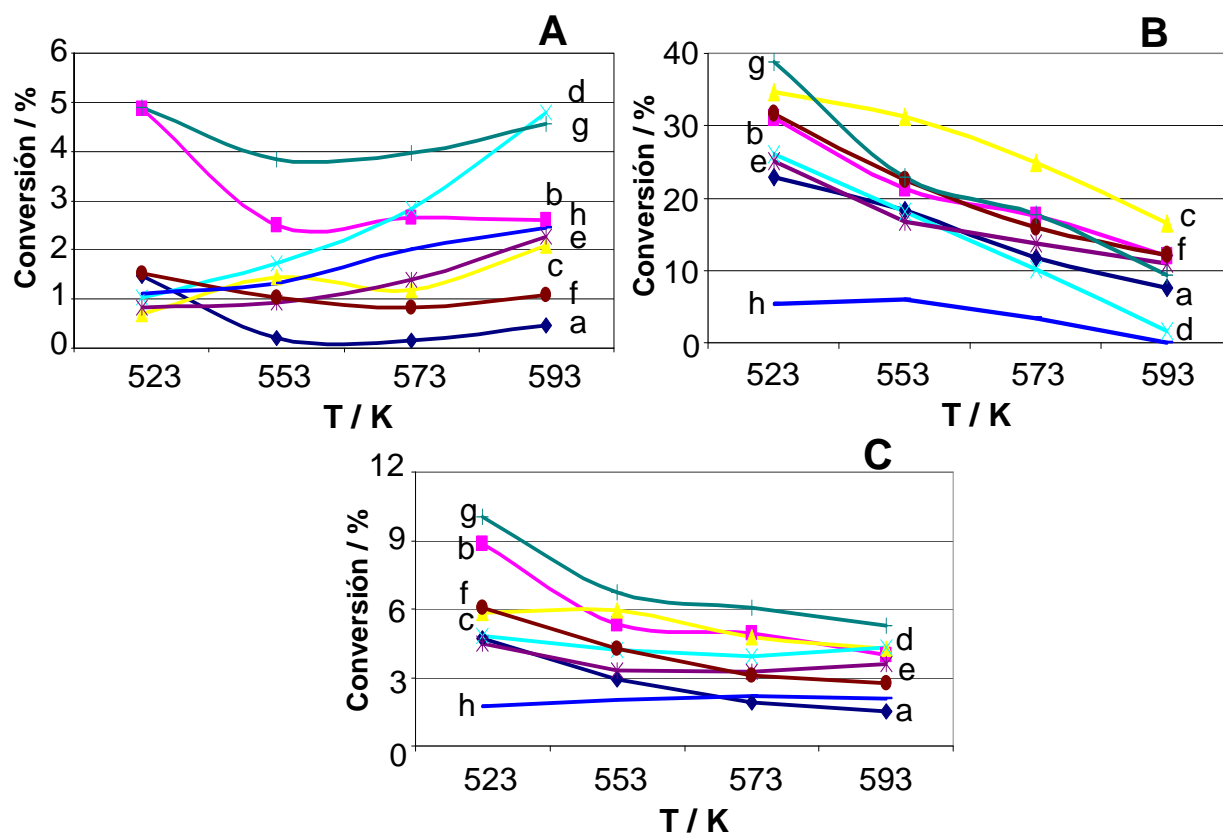


Figura 7.1. Representación de la conversión de CO (A), CO₂ (B) y CO+CO₂ (C) a diferentes temperaturas para los catalizadores Pd/SnO₂ (a), Pd/MnO₂ (b), Pd/WO₃ (c), Pd/WO₃-ZrO₂ (d), Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (e), Pd/CeO₂ (f), Pd/Al₂O₃ (g) y Pd/ZrO₂ (h)

Tal y como se aprecia en la figura 7.1, los niveles de conversión de CO no superan el 5% en ninguno de los casos. Para los catalizadores Pd/WO₃, Pd/WO₃-ZrO₂, Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ y Pd/ZrO₂ la conversión aumenta con la temperatura, mientras que en el resto de casos el valor de conversión oscila entre valores próximos.

Por otro lado, la conversión de CO_2 adquiere valores más elevados, llegando hasta el 40%. De cumplirse el principio de microreversibilidad, las etapas por las que transcurre la síntesis de DME serían las mismas por las que transcurre el reformado con vapor. Tal y como se vio anteriormente, si el CO_2 es un producto primario de la reacción de reformado para la síntesis de DME sería éste el que se transformase preferiblemente a MeOH y no el CO, tal y como está descrito en la bibliografía [192]. Este hecho explicaría que los valores de conversión de CO_2 sean más altos que los del CO, a pesar que la concentración de CO en la mezcla de reactivos sea cinco veces superior a la de CO_2 .

Al aumentar la temperatura la reacción inversa de WGS está favorecida, por lo que el CO_2 se transformaría a CO por un lado pero competiría con la reacción que produce MeOH. Con esta suposición, en los casos en los que se produce más metanol y DME se consume CO_2 , esto provoca que la reacción directa de WGS tenga lugar consumiendo CO. En los catalizadores en los que se observa una mayor formación de MeOH y/o DME se ha visto también un aumento en el consumo de CO al aumentar la temperatura, por lo que los resultados observados están en concordancia con este esquema de reacción.

7.1.2. Efecto de la temperatura en el rendimiento de MeOH y DME

En la figura 7.2 se representa los rendimientos obtenidos de DME y MeOH a diferentes temperaturas para la serie de catalizadores estudiados.

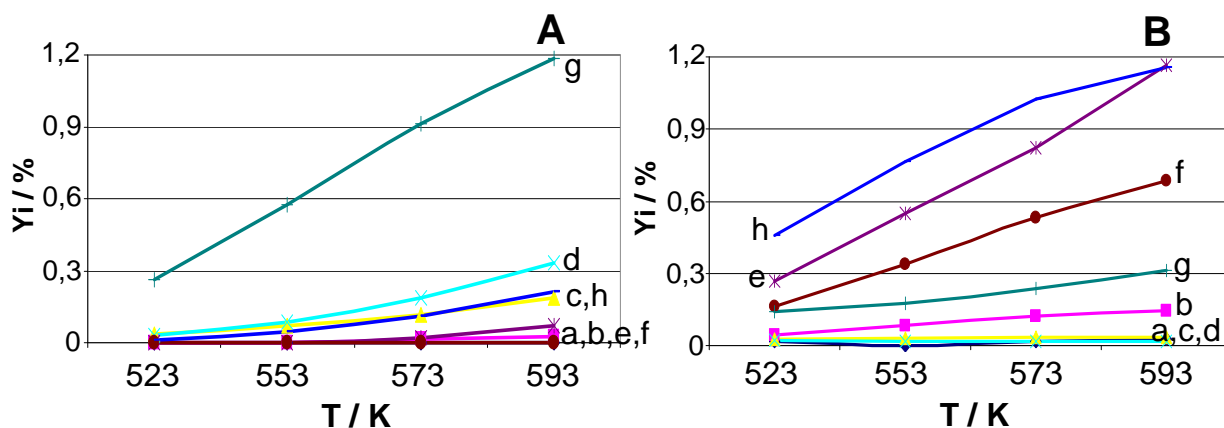


Figura 7.2. Representación del rendimiento de DME (A) y MeOH (B) a diferentes temperaturas para los catalizadores Pd/SnO₂ (a), Pd/MnO₂ (b), Pd/WO₃ (c), Pd/WO₃-ZrO₂ (d), Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (e), Pd/CeO₂ (f), Pd/Al₂O₃ (g) y Pd/ZrO₂ (h)

Ambos gráficos muestran que el rendimiento de MeOH y DME aumenta con la temperatura. Sin embargo, éstos son muy bajos, superando escasamente el 1%. Cabe destacar que los catalizadores Pd/Al₂O₃ y Pd/WO₃-ZrO₂ son los que producen más DME. La alúmina es

esperable que produzca más DME por ser el catalizador más ácido (apartado 2.3.4) pero el catalizador Pd/WO₃-ZrO₂ no es el segundo más ácido, por lo que la producción de DME no parece estar directamente relacionada con la acidez del soporte, tal y como ya ocurría en el reformado con vapor de DME.

Por otro lado, los catalizadores Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, Pd/CeO₂, Pd/Al₂O₃ y Pd/ZrO₂ son los que producen más MeOH neto. Este hecho indica que, a excepción de la alúmina, los catalizadores no son lo suficientemente ácidos para transformar el metanol a DME en las condiciones ensayadas. En el gráfico del rendimiento de metanol también es posible corroborar que hay otros factores influyentes en la transformación de metanol a DME además de las características ácidas: el catalizador de alúmina, por ejemplo, produce mucho metanol que no es posteriormente transformado a DME, lo que podría estar relacionado con tiempos de contacto bajos.

7.1.3. Efecto de la temperatura en la velocidad de formación de MeOH y DME

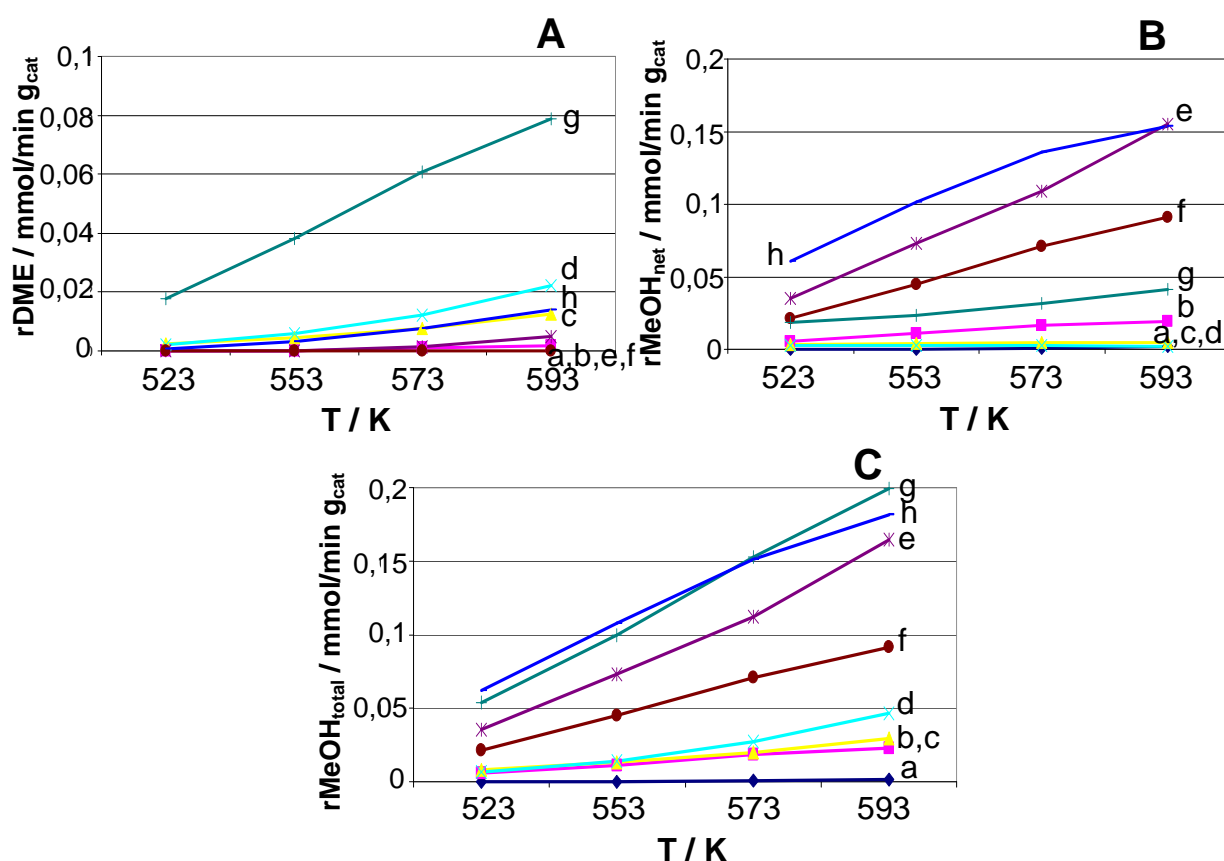


Figura 7.3. Representación de la velocidad de formación de DME (A), de MeOH neto (B) y de MeOH total (C) a diferentes temperaturas para los catalizadores Pd/SnO₂ (a), Pd/MnO₂ (b), Pd/WO₃ (c), Pd/WO₃-ZrO₂ (d), Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (e), Pd/CeO₂ (f), Pd/Al₂O₃ (g) y Pd/ZrO₂ (h)

En la figura 7.3 se representa la velocidad de formación de DME y MeOH neto y total. Los gráficos de velocidad de formación de DME y MeOH muestran tendencias prácticamente idénticas a las observadas en los gráficos respectivos de rendimiento. El catalizador Pd/Al₂O₃ es el que muestra una mayor velocidad de formación de DME, mientras que los catalizadores Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, Pd/CeO₂, Pd/Al₂O₃ y Pd/ZrO₂ son los que muestran una mayor velocidad de formación de metanol.

7.2. Estudio de la estabilidad de los catalizadores

El estudio de la estabilidad se ha llevado a cabo comparando la conversión de CO a la temperatura inicial de 523 K, 4500 mL/h gcat, 50 bar y relación molar H₂:CO = 2:1 con la que se obtiene en las mismas condiciones tras estudiar la variación de la temperatura, la velocidad espacial y composición de los reactivos. En la figura 7.4 se representa la conversión de CO inicial y la que se obtiene tras el estudio de la variación de diferentes parámetros.

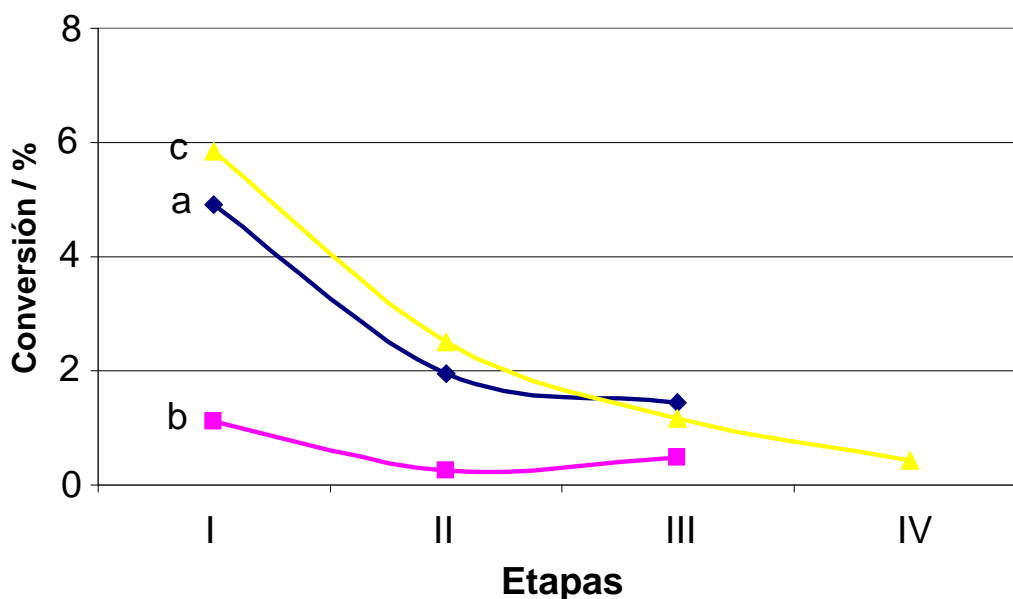


Figura 7.4. Representación de la conversión de CO en la etapa inicial (I), tras estudiar la variación de la temperatura (II), tras estudiar la variación de la velocidad espacial (III) y tras estudiar diferentes relaciones molares de gas de síntesis (IV) para los catalizadores Pd/Al₂O₃ (a), Pd/ZrO₂ (b) y Pd/WO₃-ZrO₂ (c)

En la figura 7.4 se aprecia una desactivación severa por lo que no resulta posible concluir acerca del efecto de la velocidad espacial y composición de los reactivos en el comportamiento de los catalizadores. Cabe destacar que cuanto mayor es la conversión inicial de CO, mayor es la desactivación. Tal fenómeno podría ser una de las causas por la que el metanol no pueda ser convertido a DME en su totalidad en los catalizadores de alúmina y óxido de zirconio.

En las condiciones en las que tiene lugar la reacción, la desactivación puede ser debida principalmente a tres factores: la adsorción de moléculas de agua [193], la formación de carbón [194] o la disminución de área activa de paladio (por crecimiento de las partículas o su encapsulamiento por el soporte). Una elevada concentración de agua puede adsorberse en los centros ácidos provocando una disminución de la actividad, si la acidez es muy elevada puede facilitar la formación de carbón y además, el crecimiento de las partículas provoca que haya menor área superficial de fase activa y pueda provocar una disminución de la actividad.

Para comprobar si la desactivación puede ser producida por un crecimiento de las partículas de paladio o por la formación de carbón en la superficie, se ha analizado mediante XPS una muestra del catalizador de Pd/Al₂O₃ antes y después de reacción. En la tabla 7.1 se muestran las relaciones Pd/Al y C/Al así como los porcentajes atómicos relativos de cada componente presente en la superficie.

Catalizador	% at. relativo			Pd/Al	C/Al
	Pd	Al	C		
Pd/Al ₂ O ₃ fresco	0,6	82,9	16,5	0,01	0,20
Pd/Al ₂ O ₃ dp. reacción	0,4	59,8	39,8	0,01	0,67

Tabla 7.1. Resultados XPS del catalizador Pd/Al₂O₃ fresco y después de reacción

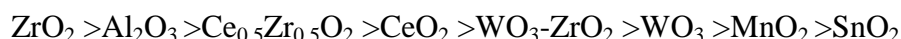
Los resultados de XPS muestran que la relación C/Al aumenta más del triple después de reacción. Este hecho demuestra que se han formado residuos carbonosos en la superficie del catalizador, lo cual podría ser una causa de la desactivación observada. Por otro lado, la relación Pd/Al se mantiene igual después de reacción por lo que las partículas de paladio no han aumentado de tamaño de forma significativa durante la reacción de síntesis del DME.

La formación de residuos carbonosos causa una disminución de la cantidad de alúmina expuesta y por lo tanto, se produce una pérdida de características ácidas en los catalizadores. Este podría ser el motivo por el cual algunos catalizadores como el que contiene alúmina u óxido de zirconio, además de sufrir desactivación, no consiguen transformar todo el MeOH que generan en DME.

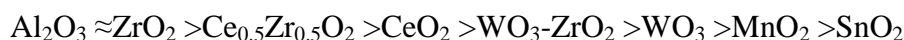
7.3. Comparación entre la síntesis y el reformado con vapor de DME

Tal y como se ha discutido a lo largo del capítulo, los catalizadores de paladio se desactivan en las condiciones en las que tiene lugar la reacción de síntesis de DME debido, como mínimo, a la formación de residuos carbonosos. Este hecho dificulta la demostración del principio de microreversibilidad.

La tendencia que se observa en la reacción de reformado con vapor de DME basándose en el rendimiento de hidrógeno de los catalizadores que contienen paladio es [120]:



Debido a la formación de residuos carbonosos no es posible establecer una relación con la tendencia observada en la síntesis de DME basándose en la cantidad de DME obtenido, pero sí es posible encontrar la misma tendencia en la síntesis de DME basándose en la cantidad total de MeOH formada por minuto y gramo de catalizador:



Así pues, es posible encontrar una correlación entre los resultados obtenidos en el reformado con vapor y la síntesis de DME. El cumplimiento del principio de microrreversibilidad permitiría explicar las conversiones de CO y CO₂ observadas, así como su variación con la temperatura. Dados los resultados obtenidos, el DME se formaría a partir de la transformación del CO₂ a MeOH, seguida de la posterior deshidratación. De esta forma se explicaría también que el CO₂ sea un producto primario de la reacción de reformado de DME, tal y como se discutió en el apartado 6.1.1.

8. Conclusiones

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral ha sido la producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor del dimetil éter mediante catalizadores monolíticos funcionalizados. A partir de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha desarrollado un método para preparar series de catalizadores monolíticos con los óxidos CeO_2 , ZrO_2 , $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, MnO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , WO_3 y WO_3/ZrO_2 como soportes y Cu, Zn, Pd o mezclas de ellos como fases activas. Los catalizadores se han caracterizado mediante diversas técnicas espectroscópicas propias del estado sólido como: microscopía SEM y TEM, XRD y XPS. Además, se han evaluado las características ácidas mediante desorción térmica programada de amoníaco, la reducibilidad mediante reducción térmica programada y la adherencia mediante pruebas de resistencia a las vibraciones.
- Se ha evaluado el comportamiento de todos los catalizadores monolíticos en la reacción de reformado con vapor de dimetil éter en condiciones diluidas mediante un sistema de reacción con análisis por cromatografía de gases.
- Los catalizadores monolíticos que han mostrado los mejores resultados catalíticos en términos de conversión de DME y selectividad a los productos de reformado en condiciones diluidas son los catalizadores CuZn/ZrO_2 , Pd/ZrO_2 y CuPd/ZrO_2 . El catalizador CuZn/ZrO_2 muestra una gran estabilidad tras 100 horas de reacción y la variación del tiempo de contacto no afecta a la selectividad, a pesar de los cambios en los niveles de conversión de DME.
- Se ha estudiado el mecanismo de desorción y evolución del MeOH y DME en los catalizadores soportados sobre ZrO_2 mediante espectroscopia DRIFT observándose la formación de intermedios tipo metoxi que evolucionan a intermedios tipo formiato en presencia de Pd o Cu y Zn, los cuales se desorben en forma de CO_2 .

- No se ha encontrado una correlación directa entre la acidez de los soportes y/o la dispersión de Pd en la serie de catalizadores que contienen únicamente Pd con su actividad catalítica, por lo que la interacción entre las partículas de Pd y el soporte debe jugar un papel importante en la reacción.
- Se ha evaluado el comportamiento de los catalizadores monolíticos CuZn/ZrO₂, CuPd/ZrO₂, Pd/ZrO₂ y ZrO₂ en la reacción de reformado con vapor de DME con mezclas puras DME y H₂O y diferentes tiempos de contacto. El catalizador CuZn/ZrO₂ ha mostrado una gran estabilidad tras más de 40 horas de reacción a diferentes tiempos de contacto mientras que el resto han mostrado desactivación al inicio de los experimentos. La desactivación en los catalizadores de Pd/ZrO₂ y ZrO₂ puede deberse a la deposición de residuos carbonosos o a una pérdida de superficie expuesta.
- A partir de experimentos FTIR y XPS in-situ se ha relacionado la estabilidad del catalizador monolítico CuZn/ZrO₂ con la presencia de especies reducidas de cobre, las cuales favorecen la formación de intermedios tipo formiato que se desorben en forma de CO₂. La desactivación del catalizador monolítico CuPd/ZrO₂ se ha relacionado con la presencia de especies Cu²⁺, las cuales estabilizan los intermedios tipo metoxi y promueven su evolución a residuos carbonosos mediante reacciones de descomposición.
- Se ha optimizado la composición del catalizador monolítico CuZn/ZrO₂ para incrementar la conversión de DME. El catalizador monolítico con un 7,5% Cu y 82,5% Zn sobre ZrO₂ respecto el peso total de catalizador alcanza el 78% de conversión de DME y una selectividad a H₂ del 72% a 823 K y 0,05 g_{cat} min/mL_{DME}. La mejora en la conversión se ha relacionado con una mejor dispersión de las partículas de Cu, evitando así su sinterización en condiciones de reacción.
- Se ha estudiado la reacción de reformado con un micromonolito de Si con canales de 3,3 μm de diámetro recubierto con CuZn/ZrO₂ obteniéndose un volumen de H₂ mayor en dos órdenes de magnitud al obtenido con el mismo catalizador en un monolito convencional de cordierita. Los micromonolitos, por tanto, ofrecen

grandes posibilidades para la alimentación de microceldas de combustible con DME.

- Se ha estudiado la síntesis de DME a partir de mezclas $H_2/CO/CO_2$ con la serie de catalizadores que contienen Pd, observándose que la secuencia observada en la reacción de reformado es la misma que la secuencia en la reacción de síntesis basándose en la cantidad total de metanol obtenida y por lo tanto, se cumple el principio de microrreversibilidad. Los catalizadores de Pd, no obstante, no son estables en la síntesis de DME en las condiciones ensayadas.

9. Bibliografía

- [1] *BP Statistical Review of World Energy 2010*, consultado: 4 de julio de 2011 en: <http://www.bp.com/statisticalreview>
- [2] *Annual Energy Outlook 2011 with Projections to 2035*, consultado: 4 de Julio de 2011 en: <http://www.eia.gov>
- [3] F. Orecchini, *The era of energy vectors*, International Journal of Hydrogen Energy, 31 (2006) 1951.
- [4] Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher, *A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research*, Applied Energy, 88 (2011) 981.
- [5] M. Nadal, F. Barbir, *Development of a hybrid fuel cell/battery powered electric vehicle*, International Journal of Hydrogen Energy, 21 (1996) 497.
- [6] T.B. Atwater, P.J. Cygan, F.C. Leung, *Man portable power needs of the 21st century. Part I. Applications for the dismounted soldier. Part II. Enhanced capabilities through the use of hybrid power sources*, Journal of Power Sources, 91 (2000) 27.
- [7] L. Gao, Z. Jiang, R.A. Dougal, *An actively controlled fuel cell/battery hybrid to meet pulsed power demands*, Journal of Power Sources, 130 (2004) 202.
- [8] M.T. Gencoglu, Z. Ural, *Design of a PEM fuel cell system for residential application*, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 5242.
- [9] N. Armaroli, V. Balzani, *The Hydrogen Issue*, ChemSusChem, 4 (2011) 21.
- [10] L.F. Brown, *A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles*, International Journal of Hydrogen Energy, 26 (2001) 381.
- [11] J.I. Levene, M.K. Mann, R.M. Margolis, A. Milbrandt, *An analysis of hydrogen production from renewable electricity sources*, Solar Energy, 81 (2007) 773.
- [12] P. Millet, N. Mbemba, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, A. Aukauloo, C. Etievant, *Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives*, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011) 4134.
- [13] O. Ulleberg, T. Nakken, A. Ete, *The wind/hydrogen demonstration system at Utsira in Norway: Evaluation of system performance using operational data and updated hydrogen energy system modelling tools*, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 1841.
- [14] K.W. Harrison, R. Remick, G.D. Martin, A. Hoskin, *Hydrogen production: fundamentals and case study summaries*, Hydrogen and Fuel Cells, (2010) 207

- [15] H. Derbal-Mokrane, A. Benzaoui, A. M'Raoui, M. Belhamel, *Feasibility study for hydrogen production using hybrid solar power in Algeria*, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011) 4198.
- [16] A. Balabel, M.S. Zaky, *Experimental investigation of solar-hydrogen energy system performance*, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011) 4653.
- [17] M.L. Ghirardi, A. Dubini, J. Yu, P.C. Maness, *Photobiological hydrogen-producing systems*, Chemical Society Reviews, 38 (2009) 52.
- [18] P. Ferreira-Aparicio, M.J. Benito, J.L. Sanz, *New Trends in Reforming Technologies: from Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers*, Catalysis Reviews, 47 (2005) 491.
- [19] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, *Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel*, Journal of Power Sources, 156 (2006) 497.
- [20] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, *The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review*, Fuel, 87 (2008) 1014.
- [21] T.H. Fleish, A. Basu, M.J. Gradassi, J.G. Masin, *Dimethyl ether: a fuel for the 21st century*, Studies in Surface Science and Catalysis, 107 (1997) 117.
- [22] A.M. Arkharov, S.D. Glukhov, L.V. Grekhov, A.A. Zherdev, N.A. Ivashchenko, D.N. Kalinin, A.V. Sharaburin, A.A. Aleksandrov, *Use of Dimethyl Ether as a motor fuel and a refrigerant*, Chemical Petroleum Engineering, 39 (2003) 330.
- [23] H.K. Suh, S.W. Park, C.S. Lee, *Atomization characteristics of Dimethyl Ether fuel as an alternative fuel injected through a common-rail injection system*, Energy & Fuels, 20 (2006) 1471.
- [24] W. Hewu, Z. Longbao, *Performance of a direct injection diesel engine fuelled with a dimethyl ether/diesel blend*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, 217 (2003) 819.
- [25] W. Iwasaki, *A consideration of the economic efficiency of hydrogen production from biomass*, International Journal of Hydrogen Energy, 28 (2003) 939.
- [26] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts and Engineering*, Chemical Reviews, 106 (2006) 4044.
- [27] H. Jacobsen, *"Heterogeneous" Chemistry: Catalysts for Hydrogen Production from Biomass*, Angewandte Chemie International Edition, 43 (2004) 1912.
- [28] M.K. Cohce, I. Dincer, M.A. Rosen, *Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification*, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 4970.

- [29] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, K. Sumathy, *An overview of hydrogen production from biomass*, Fuel Processing Technology, 87 (2006) 461.
- [30] K.L. Ng, D. Chadwick, B.A. Toseland, *Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas*, Chemical Engineering Science, 54 (1999) 3587.
- [31] S. Lee, A. Sardesai, *Liquid phase methanol and dimethyl ether synthesis from syngas*, Topics in Catalysis, 32 (2005) 197.
- [32] K. Omata, Y. Watanabe, T. Umegaki, G. Ishiguro, M. Yamada, *Low-pressure DME synthesis with Cu-based hybrid catalysts using temperature-gradient reactor*, Fuel, 81 (2002) 1605.
- [33] X.D. Peng, A.W. Wang, B.A. Toseland, P.J.A. Tijm, *Single-step Syngas-to-Dimethyl Ether Processes for Optimal Productivity, Minimal Emissions, And Natural Gas-Derived Syngas*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 38 (1999) 4381.
- [34] D. Song, W. Cho, G. Lee, D.K. Park, E.S. Yoon, *Numerical Analysis of a Pilot-Scale Fixed-Bed Reactor for Dimethyl Ether (DME) Synthesis*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47 (2008) 4553.
- [35] A. Venugopal, J. Palgunadi, K.D. Jung, O.S. Joo, C.H. Shin, *Cu-Zn-Cr₂O₃ Catalysts for Dimethyl Ether Synthesis: Structure and Activity Relationship*, Catalysis Letters, 123 (2008) 142.
- [36] K. Sun, W. Lu, F. Qiu, S. Liu, X. Xu, *Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst : surface properties and catalytic performance*, Applied Catalysis A : General, 252 (2003) 243.
- [37] M.V. Twigg, M.S. Spencer, *Deactivation of copper metal catalysts for methanol decomposition, methanol steam reforming and methanol synthesis*, Topics in Catalysis, 22 (2003) 191.
- [38] M. Saito, K. Murata, *Development of high performance Cu/ZnO-based catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction*, Catalysis Surveys from Asia, 8 (2004) 285.
- [39] D.R. Palo, *Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production*, Chemical Reviews, 107 (2007) 3992.
- [40] G.R. Moradi, F. Yaripour, P. Vale-Sheyda, *Catalytic dehydration of methanol to dimetil ether over mordenite catalysts*, Fuel Processing Technology, 91 (2010) 461.
- [41] S. Hassanpour, M. Taghizadeh, F. Yaripour, *Preparation, Characterization, and Activity Evaluation of H-ZSM-5 Catalysts in Vapor-Phase Methanol Dehydration to Dimethyl Ether*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49 (2010) 4063.
- [42] N. Khandan, M. Kazemeini, M. Aghaziarati, *Determining an optimum catalyst for liquid-phase dehydration of methanol to dimethyl ether*, Applied Catalysis A: General, 349 (2008) 6.

- [43] S.M. Kim, Y.J. Lee, J.W. Bae, H.S. Potdar, K.W. Jun, *Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether*, *Applied Catalysis A: General*, 348 (2008) 113.
- [44] F. Raoof, M. Taghizadeh, A. Eliassi, F. Yaripour, *Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over γ -alumina*, *Fuel*, 87 (2008) 2967.
- [45] T.A. Semelsberger, L.F. Brown, R.L. Borup, M.A. Inbody, *Equilibrium products from autothermal processes for generating hydrogen-rich fuel-cell feeds*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2004) 1047.
- [46] M. Brejc, E. Supp, *Noncatalytic partial oxidation and special processes for higher-boiling hydrocarbons*. In: B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, J.F. Rousaville, G. Schulz, editors. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, vol. A12, 5th ed. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft, 1989. p. 204–14.
- [47] K. Faungnawakij, N. Viriya-empikul, *Catalytic behavior toward oxidative steam reforming of dimethyl ether over $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite catalysts*, *Applied Catalysis A: General*, 382 (2010) 21.
- [48] M. Nilsson, K. Jansson, P. Jozsa, L.J. Pettersson, *Catalytic properties of Pd supported on $\text{ZnO/ZnAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ mixtures in dimethyl ether autothermal reforming*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 86 (2009) 18.
- [49] S. Wang, T. Ishihara, Y. Takita, *Partial oxidation of dimethyl ether over various supported metal catalysts*, *Applied Catalysis A: General*, 228 (2002) 167.
- [50] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, *Thermodynamic equilibrium calculations of dimethyl ether steam reforming and dimethyl ether hydrolysis*, *Journal of Power Sources*, 152 (2005) 87.
- [51] C. Ledesma, M. Domínguez, N. Jiménez, E. López, J. Llorca, *Hydrogen generation from renewables: Steam reforming of ethanol and dimethyl ether over structured catalysts*, *Chemistry Today*, 27 (2009) 40.
- [52] K. Faungnawakij, Y. Tanaka, N. Shimoda, T. Fukunaga, S. Kawashima, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Influence of solid-acid catalysts on steam reforming and hydrolysis of dimethyl ether for hydrogen production*, *Applied Catalysis A: General*, 304 (2006) 40.
- [53] K. Faungnawakij, R. Kikuchi, T. Matsui, T. Fukunaga, K. Eguchi, *A comparative study of solid acids in hydrolysis and steam reforming of dimethyl ether*, *Applied Catalysis A: General*, 333 (2007) 114.
- [54] K. Faungnawakij, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Crystal structure and surface species of CuFe_2O_4 spinel catalysts in steam reforming of dimethyl ether*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 92 (2009) 341.

- [55] K. Faungnawakij, K. Eguchi, *Dimethyl Ether-Reforming Catalysts for Hydrogen Production*, *Catalysis Surveys from Asia*, 15 (2011) 12.
- [56] K. Eguchi, N. Shimoda, K. Faungnawakij, T. Matsui, R. Kikuchi, S. Kawashima, *Transmission electron microscopic observation on reduction process of copper-iron spinel catalyst for steam reforming of dimethyl ether*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 80 (2008) 156.
- [57] T. Fukunaga, N. Ryumon, S. Shimazu, *The influence of metals and acidic oxide species on the steam reforming of dimethyl ether (DME)*, *Applied Catalysis A: General*, 348 (2008) 193.
- [58] N. Shimoda, K. Faungnawakij, R. Kikuchi, K. Eguchi, *A study of various zeolites and CuFe_2O_4 spinel composite catalysts in steam reforming and hydrolysis of dimethyl ether*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 1433.
- [59] N. Shimoda, K. Faungnawakij, R. Kikuchi, T. Fukunaga, K. Eguchi, *Catalytic performance enhancement by heat treatment of CuFe_2O_4 spinel and γ -alumina composite catalysts for steam reforming of dimethyl ether*, *Applied Catalysis A: General*, 365 (2009) 71.
- [60] N. Shimoda, K. Faungnawakij, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Degradation and regeneration of copper-iron spinel and zeolite composite catalysts in steam reforming of dimethyl ether*, *Applied Catalysis A: General*, 378 (2010) 234.
- [61] K. Faungnawakij, N. Viriya-Empikul, W. Tanthapanichakoon, *Evaluation of the thermodynamic equilibrium of the autothermal reforming of dimethyl ether*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 5865.
- [62] K. Faungnawakij, R. Kikuchi, N. Shimoda, T. Fukunaga, K. Eguchi, *Effect of Thermal Treatment on Activity and Durability of $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composite Catalysts for Steam Reforming of Dimethyl Ether*, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 9314.
- [63] K. Faungnawakij, Y. Tanaka, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Hydrogen production from dimethyl ether steam reforming over composite catalysts of copper ferrite spinel and alumina*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007) 144.
- [64] K. Faungnawakij, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Deactivation and regeneration behaviours of copper spinel-alumina composite catalysts in steam reforming of dimethyl ether*, *Journal of Catalysis*, 256 (2008) 37.
- [65] K. Faungnawakij, N. Shimoda, N. Viriya-Empikul, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Limiting mechanisms in catalytic steam reforming of dimethyl ether*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 21.
- [66] K. Faungnawakij, R. Kikuchi, T. Fukunaga, K. Eguchi, *Catalytic hydrogen production from dimethyl ether over CuFe_2O_4 spinel-based composites: Hydrogen reduction and metal dopant effects*, *Catalysis Today*, 138 (2008) 157.

- [67] K. Faungnawakij, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Cu-based spinel catalysts CuB_2O_4 ($B = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, Fe_{0.75}Mn_{0.25}$) for steam reforming of dimethyl ether*, Applied Catalysis A: General, 341 (2008) 139.
- [68] Y. Tanaka, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Eguchi, *Steam reforming of dimethyl ether over composite catalysts of γ -alumina and Cu-based spinel*, Applied Catalysis B: Environmental, 57 (2005) 211.
- [69] K. Faungnawakij, R. Kikuchi, T. Fukunaga, K. Eguchi, *Stability Enhancement in Ni-Promoted Cu-Fe Spinel Catalysts for Dimethyl Ether Steam Reforming*, Journal of Physical Chemistry C: Letters, 113 (2009) 18455.
- [70] S.D. Badmaev, G.G. Volkova, V.D. Belyaev, V.A. Sobyenin, *Steam reforming of dimethyl ether to hydrogen-rich gas*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 90 (2007) 205.
- [71] S.D. Badmaev, P.V. Snytnikov, *Hydrogen production from dimethyl ether and bioethanol for fuel cell applications*, International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) 3026.
- [72] D. Feng, Y. Wang, D. Wang, J. Wang, *Pd-Ag-Au-Ni Membrane Reactor for Methoxymethane Steam Reforming*, Journal of Chemical & Engineering Data, doi: 10.1021/je8009072.
- [73] D. Feng, Y. Wang, D. Wang, J. Wang, *Steam reforming of dimethyl ether over $CuO-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2 + ZSM-5$: A kinetic study*, Chemical Engineering Journal, 146 (2009) 477.
- [74] D. Feng, Y. Zuo, D. Wang, J. Wang, *Steam Reforming of Dimethyl Ether over Coupled Catalysts of $CuO-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2$ and Solid-acid Catalyst*, Chinese Journal of Chemical Engineering, 17 (2009) 64.
- [75] V.V. Galvita, G.L. Semin, V.D. Belyaev, T.M. Yurieva, V.A. Sobyenin, *Production of hydrogen from dimethyl ether*, Applied Catalysis A: General, 216 (2001) 85.
- [76] G. Halasi, T. Bánsági, F. Solymosi, *Production of Hydrogen from Dimethyl Ether over Supported Rhodium Catalysts*, ChemCatChem, 1 (2009) 311.
- [77] H. Kamata, W. Ibashi, T. Muramoto, M. Mizusawa, N. Ogawa, S. Yamashita, K. Kougami, *Steam Reforming of Dimethyl Ether over $Cu/ZnO/ZrO_2$ and $\gamma-Al_2O_3$ Mixed Catalyst Prepared by Extrusion*, Journal of the Japan Petroleum Institute, 51 (2008) 157.
- [78] T. Kawabata, H. Matsuoka, T. Shishido, D. Li, Y. Tian, T. Sano, K. Takehira, *Steam reforming of dimethyl ether over ZSM-5 coupled with $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst prepared by homogeneous precipitation*, Applied Catalysis A: General, 308 (2006) 82.

- [79] S. Kudo, T. Maki, K. Miura, K. Mae, *High porous carbon with Cu/ZnO nanoparticles made by the pyrolysis of carbon material as a catalyst for steam reforming of methanol and dimethyl ether*, Carbon, 48 (2010) 1186.
- [80] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Catalytic steam reforming of dimethyl ether (DME) over high surface area Ce-ZrO₂ at SOFC temperature: The possible use of DME in indirect internal reforming operation (IIR-SOFC)*, Applied Catalysis A: General, 320 (2007) 105.
- [81] T. Mathew, Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi, *Metal oxide catalysts for DME steam reforming: Ga₂O₃ and Ga₂O₃-Al₂O₃ catalysts with and without copper*, Applied Catalysis A: General, 286 (2005) 11.
- [82] T. Mathew, Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi, *Metal oxide catalysts for DME steam reforming: Ga₂O₃ and Ga₂O₃-Al₂O₃ catalysts*, Catalysis Letters, 100 (2005) 247.
- [83] T. Mathew, Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi, C.S. Gopinath, *Effect of support on the activity of Ga₂O₃ species for steam reforming of dimethyl ether*, Applied Catalysis A: General, 300 (2006) 58.
- [84] T. Matsumoto, T. Nishiguchi, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, S. Imamura, *Steam reforming of dimethyl ether over H-mordenite-Cu/CeO₂ catalysts*, Applied Catalysis A: General, 276 (2004) 267.
- [85] M. Nilsson, P. Jozsa, L.J. Pettersson, *Evaluation of Pd-based catalysts and the influence of operation conditions for autothermal reforming of dimethyl ether*, Applied Catalysis B: Environmental, 76 (2007) 42.
- [86] M. Nilsson, L.J. Pettersson, B. Lindström, *Hydrogen Generation from Dimethyl Ether for Fuel Cell Auxiliary Power Units*, Energy & Fuels, 20 (2006) 2164.
- [87] T. Nishiguchi, K. Oka, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, S. Imamura, *Durability of WO₃/ZrO₂-CuO/CeO₂ catalysts for steam reforming of dimethyl ether*, Applied Catalysis A: General, 301 (2006) 66.
- [88] K. Oka, T. Nishiguchi, H. Kanai, K. Utani, S. Imamura, *Active state of tungsten oxides on WO₃/ZrO₂ catalyst for steam reforming of dimethyl ether combined with CuO/CeO₂*, Applied Catalysis A: General, 309 (2006) 187.
- [89] S. Park, H. Kim, B. Choi, *Hydrogen production by steam reforming (SR) of DME over Cu catalysts and de-NO_x performance of a combined system of SR+LNT*, Catalysis Today, 164 (2011) 240.
- [90] S. Park, H. Kim, B. Choi, *Effective parameters for DME steam reforming catalysts for the formation of H₂ and CO*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16 (2010) 734.

- [91] S.J. Park, D.W. Lee, C.Y. Yu, K.Y. Lee, K.H. Lee, *Dimethyl Ether Reforming in a Mesoporous γ -Alumina Membrane Reactor Combined with a Water Gas Shift Reaction*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 1416.
- [92] S. Park, B. Choi, B.S. Oh, *A combined system of dimethyl ether (DME) steam reforming and lean NO_x trap catalysts to improve NO_x reduction in DME engines*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 6422.
- [93] T.A. Semelsberger, K.C. Ott, R.L. Borup, H.L. Greene, *Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using Cu/Zn supported on various solid-acid substrates*, *Applied Catalysis A: General*, 309 (2006) 210.
- [94] T.A. Semelsberger, K.C. Ott, R.L. Borup, H.L. Greene, *Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using physical mixtures of a commercial Cu/Zn/ Al_2O_3 catalyst and several solid-acid catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 65 (2006) 291.
- [95] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, *Thermodynamic equilibrium calculations of hydrogen production from the combined processes of dimethyl ether steam reforming and partial oxidation*, *Journal of Power Sources*, 155 (2006) 340.
- [96] F. Solymosi, R. Barthos, A. Kecskeméti, *The decomposition and steam reforming of dimethyl ether on supported Mo_2C catalysts*, *Applied Catalysis A: General*, 350 (2008) 30.
- [97] K. Takeishi, H. Suzuki, *Steam reforming of dimethyl ether*, *Applied Catalysis A: General*, 260 (2004) 111.
- [98] X. Wang, X. Pan, R. Lin, S. Kou, W. Zou, J.X. Ma, *Steam reforming of dimethyl ether over Cu-Ni/ γ - Al_2O_3 bi-functional catalyst prepared by deposition-precipitation method*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 4060.
- [99] Q. Zhang, F. Du, X. He, Z.T. Liu, Z.W. Liu, Y. Zhou, *Hydrogen production via partial oxidation and reforming of dimethyl ether*, *Catalysis Today*, 146 (2009) 50.
- [100] Q. Zhang, X. Li, K. Fujimoto, K. Asami, *Hydrogen production from partial oxidation and reforming of DME*, *Catalysis Letters*, 102 (2005), 197.
- [101] Q. Zhang, X. Li, K. Fujimoto, K. Asami, *Hydrogen production by partial oxidation and reforming of DME*, *Applied Catalysis A: General*, 288 (2005) 169.
- [102] J.J. Zou, C.J. Liu, Y.P. Zhang, *Steam reforming of Dimethyl Ether by AC Corona Discharge Plasma with Various Waveforms*, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 1674.
- [103] J.J. Zou, Y-P. Zhang, C.J. Liu, *Hydrogen production from partial oxidation of dimethyl ether using corona discharge plasma*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 958.

- [104] L. Song, X. Li, T. Zheng, *Onboard hydrogen production from partial oxidation of dimethyl ether by spark discharge plasma reforming*, International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) 5060.
- [105] D. Creaser, M. Nilsson, L.J. Pettersson, J. Dawody, *Kinetic Modeling of Autothermal Reforming of Dimethyl Ether*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49 (2010) 9712.
- [106] T.B. Achim, K.Heibel, C.M. Sorensen, *Monolithic Catalysts for the Chemical Industry*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43 (2004) 4602.
- [107] T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Preparation of monolithic catalysts*, Catalysis Reviews, 43 (2001) 345.
- [108] A. Casanovas, M. Roig, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, *Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na*, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 7690.
- [109] A. Casanovas, C. Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, *Catalytic monoliths for ethanol steam reforming*, Catalysis Today, 138 (2008) 187.
- [110] J.L. Ayastuy, N.K. Gamboa, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *CuO/CeO₂ washcoated ceramic monoliths for CO-PrOx reaction*, Chemical Engineering Journal, 171 (2011) 224.
- [111] J.M. Zamaro, E.E. Miro, *Novel binderless zeolite-coated monolith reactor for environmental applications*, Chemical Engineering Journal, 165 (2010) 701.
- [112] L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, V. Stanzione, *Cu-ZSM5 based monolith reactors for NO decomposition*, Chemical Engineering Journal, 154 (2009) 341.
- [113] A.K. Mogalicherla, D. Kunzru, *Effect of method of preparation on activity of Pd/Al₂O₃ monolith catalysts*, Canadian Journal of Chemical Engineering, 88 (2010) 367.
- [114] H. Liu, S. Li, S. Zhang, L. Chen, G. Zhou, J. Wang, X. Wang, *Catalytic performance of monolithic foam Ni/SiC catalyst in carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas*, Catalysis Letters, 120 (2008) 111.
- [115] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, L.T. Tsikoza, S.A. Yashnik, N.V. Shikina, V.A. Sazonov, H. Veringa, *The stability of monolith CuZSM-5 catalysts for the selective reduction of nitrogen oxides with hydrocarbons: II. Synthesis and characterization of bulk Cu(80% ZSM-5 + 20% Al₂O₃) catalysts*, Kinetics and Catalysis, 42 (2001) 854.
- [116] A.Q. Wang, D.B. Liang, T. Zhang, *A novel method for synthesis of ZSM-5 coatings on monolithic cordierite substrate*, Chinese Journal of Chemistry, 19 (2001) 227.
- [117] J.S.K. Teo, S.P. The, W.P. Addiego, Z. Zhong, A. Borgna, R.E. Truitt, *Monolithic gold catalysts: Preparation and their catalytic performances in water gas shift and CO oxidation reactions*, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011) 5763.

- [118] K. Stephan, M. Hackenberger, D. Kiessling, G. Wendt, *Supported perovskite-type oxide catalysts for the total oxidation of chlorinated hydrocarbons*, *Catalysis Today*, 54 (1999) 23.
- [119] V. Uvarov, I. Popov, *Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials*, *Materials Characterization*, 58 (2007) 883.
- [120] C. Ledesma, U.S. Ozkan, J. Llorca, *Hydrogen production by steam reforming of dimethyl ether over Pd-based catalytic monoliths*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 690.
- [121] W. Khaodee, B. Jongsomjit, S. Assabumrungrat, P. Praserttham, S. Goto, *Investigation of isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO₂ and CeO₂ catalysts: Effects of crystallite size, phase composition and acid–base sites*, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 548.
- [122] K. Pokrovski, K.T. Jung, A.T. Bell, *Investigation of CO and CO₂ Adsorption on Tetragonal and Monoclinic Zirconia*, *Langmuir*, 17 (2001) 4297.
- [123] K.H. Jacob, E. Knözinger, S. Benler, *Adsorption Sites on Polymorphic Zirconia*, *Journal of Materials Chemistry*, 3 (1993) 651.
- [124] J.D.A. Bellido, E.M. Assaf, *Nickel catalysts supported on ZrO₂, Y₂O₃-stabilized ZrO₂ and CaO-stabilized ZrO₂ for the steam reforming of ethanol: Effect of the support and nickel load*, *Journal of Power Sources*, 177 (2008) 24.
- [125] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M.V. Martinez Huerta, J.L.G. Fierro, *Study of the surface and redox properties of ceria–zirconia oxides*, *Applied Catalysis A: General*, 337 (2008) 86.
- [126] S. Letichevskya, C.A. Tellezb, R.R. de Avilleza, M.I.P. da Silvaa, M.A. Fragac, L.G. Appelc, *Obtaining CeO₂–ZrO₂ mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58 (2005) 203.
- [127] R.G. Silver, C.J. Hou, J.G. Ekert, *The role of lattice anion vacancies in the activation of CO and as the catalytic site for methanol synthesis over zirconium dioxide and yttria-doped zirconium dioxide*, *Journal of Catalysis*, 118 (1989) 400.
- [128] S. Kuba, P. Lukinskas, R.K. Grasselli, B.C. Gates, H. Knözinger, *Structure and properties of tungstated zirconia catalysts for alkane conversion*, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 353.
- [129] F. Lange, *Transformation toughening. Part 5: Effect of temperature and alloy on fracture toughness*, *Journal of Materials Science*, 17 (1982) 255.
- [130] Y. Zhao, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *A comparison of surface acidic features between tetragonal and monoclinic nanostructured zirconia*, *Catalysis Communications*, 3 (2002) 239.

- [131] W. Khaodee, B. Jongsomjit, S. Assabumrungrat, P. Praserttham, S. Goto, *Effect of calcium salts on isosynthesis over ZrO₂ catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 175 (2001) 267.
- [132] C. Su, J. Li, D. He, Z. Cheng, Q. Zhu, *Synthesis of isobutene from synthesis gas over nanosize zirconia catalysts*, Applied Catalysis A: General, 202 (2000) 81.
- [133] D.G. Barton, S.L. Soled, G.D. Meitzner, G.A. Fuentes, E. Iglesia, *Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures*, Journal of Catalysis, 181 (1999) 630.
- [134] T. Tabakova, V. Idakiev, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Effect of additives on the WGS activity of combustion synthesized CuO/CeO₂ catalysts*, Catalysis Communications, 8 (2007) 101.
- [135] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method*, Applied Catalysis A: General, 244 (2003) 155.
- [136] L. Kundakovic, M.F. Stephanopoulos, *Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide Systems*, Applied Catalysis A: General, 171 (1998) 13.
- [137] A. Trovarelli, *Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials*, Catalysis Reviews, 38 (1996) 439.
- [138] Y. Li, Q. Fu, M.F. Stephanopoulos, *Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 27 (2000) 179.
- [139] W. Fu, Z. Bao, W. Ding, K. Chou, Q. Li, *The synergistic effect of the structural precursors of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water-gas shift reaction*, Catalysis Communications, 12 (2011) 505.
- [140] G. Fierro, M.L. Jacono, M. Inversi, P. Porta, F. Cioci, R. Lavecchia, *Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction*, Applied Catalysis A: General, 137 (1996) 327.
- [141] M. Yang, S. Li, G. Chen, *High-temperature steam reforming of methanol over ZnO-Al₂O₃ catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 101 (2011) 409.
- [142] S.D. Jones, L.M. Neal, H.E. Hagelin-Weaver, *Steam reforming of methanol using Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle alumina*, Applied Catalysis B: Environmental, 84 (2008) 631.
- [143] P. Kurr, I. Kasatkin, F. Girgsdies, A. Trunschke, R. Schlögl, T. Ressler, *Microstructural characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol steam reforming- A comparative study*, Applied Catalysis A: General, 348 (2008) 153.
- [144] J.N. Kuhn, U.S. Ozkan, *Surface properties of Sr- and Co-doped LaFeO₃*, Journal of Catalysis, 253 (2008) 200.

- [145] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*, Chemical Reviews, 101 (2001) 1981.
- [146] D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S. Jean, *Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: II. Adsorption of carbon monoxide on pure zirconia and on zirconia containing zinc oxide*, Applied Catalysis A: General, 105 (1993) 223.
- [147] D. Bianchi, J.L. Gass, M. Khalfallah, S. Jean, *Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: I. State of the catalyst surface before and after the adsorption of hydrogen*, Applied Catalysis A: General, 101 (1993) 297.
- [148] P.H. Matter, U.S. Ozkan, *Effect of pretreatment conditions on Cu/Zn/Zr-based catalysts for the steam reforming of methanol to H₂*, Journal of Catalysis, 234 (2005) 463.
- [149] J.C. Lavalley, *Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules*, Catalysis Today, 27 (1996) 377.
- [150] S. Natesakhawat, O. Oktar, U.S. Ozkan, *Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in steam reforming of propane*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 241 (2005) 133.
- [151] M.A. Bollinger, M.A. Vannice, *A kinetic and DRIFTS study of low-temperature carbon monoxide oxidation over Au-TiO₂ catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 8 (1996) 417.
- [152] V. Ermini, E. Finocchio, S. Sechi, G. Busca, S. Rossini, *An FT-IR and flow reactor study of the conversion of propane on γ -Al₂O₃ in oxygen-containing atmosphere*, Applied Catalysis A: General, 190 (2000) 157.
- [153] C. Ledesma, J. Llorca, *Hydrogen production by steam reforming of dimethyl ether over Cu-Zn/CeO₂-ZrO₂ catalytic monoliths*, Chemical Engineering Journal, 154 (2009) 281.
- [154] Y. Usami, K. Kagawa, M. Kawazoe, Y. Matsumura, H. Sakurai, M. Haruta, *Catalytic methanol decomposition at low temperatures over palladium supported on metal oxides*, Applied Catalysis A: General, 171 (1998) 123.
- [155] N. Mahata, K.V. Raghavan, V. Vishwanathan, C. Park, M.A. Keane, *Phenol hydrogenation over palladium supported on magnesia: Relationship between catalyst structure and performance*, Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (2001) 2712.
- [156] T. Merle-Méjean, P. Barberis, S. Ben Othmane, F. Nardou, P.E. Quintard, *Chemical Forms of Hydroxyls on/in Zirconia: An FT-IR study*, Journal of the European Ceramic Society, 18 (1998) 1579.

- [157] A.R. McInroy, D.T. Lundie, J.M. Winfield, C.C. Dudman, P. Jones, D. Lennon, *The Application of Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy and Temperature-Programmed Desorption To Investigate the Interaction of Methanol on η -Alumina*, *Langmuir*, 21 (2005) 11092.
- [158] L.J. Burcham, L.E. Briand, I.E. Wachs, *Quantification of Active Sites for the Determination of Methanol Oxidation Turn-over Frequencies Using Methanol Chemisorption and in Situ Infrared Techniques. I. Supported Metal Oxide Catalysts*, *Langmuir*, 17 (2001) 6164.
- [159] A. Nuhu, J. Soares, M. Gonzalez-Herrera, A. Watts, G. Hussein, M. Bowker, *Methanol oxidation on Au/TiO₂ catalysts*, *Topics in Catalysis*, 44 (2007) 293.
- [160] G.S. Wu, L.C. Wang, Y.M. Liu, Y. Cao, W.L. Dai, H.Y. He, K.N. Fan, *Implication of the role of oxygen anions and oxygen vacancies for methanol decomposition over zirconia supported copper catalysts*, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 974.
- [161] G. Busca, *Infrared studies of the reactive adsorption of organic molecules over metal oxides and of the mechanisms of their heterogeneously-catalyzed oxidation*, *Catalysis Today*, 27 (1996) 457.
- [162] N. Sheppard and T.T. Nguyen, in: R.J. Clark, R.E. Hester (Eds.), *Advances Infrared and Raman Spectroscopy*, Wiley, 1978, pp. 67.
- [163] H. Idriss, M. Scott, J. Llorca, S.C. Chan, W. Chiu, P.Y. Sheng, A. Yee, M.A. Blackford, S.J. Pas, A.J. Hill, F.M. Alamgir, R. Rettew, C. Petersburg, S. Senanayake, M.A. Barteau, *A Phenomenological Study of the Metal-Oxide Interface: The Role of Catalysis in Hydrogen Production from Renewable Resources*, *ChemSusChem*, 1 (2008) 905.
- [164] Y. Matsumura, M. Okumura; Y. Usami, K. Kagawa, H. Yamashita, M. Anpo, M. Haruta, *Low-temperature decomposition of methanol to carbon monoxide and hydrogen with low activation energy over Pd/ZrO₂ catalyst*, *Catalysis Letters*, 44 (1997) 189.
- [165] Y. Saitoh, S. Ohtsu, Y. Makie, T. Okada, K. Satoh, N. Tsuruta, Y. Terunuma, *Effect of Pd Dispersion on Methanol Decomposition over Supported Pd Catalysts*, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63 (1990) 108.
- [166] S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Mechanism of the decomposition of adsorbed methanol over a Pd/ α,β -Ga₂O₃ catalyst*, *Applied Catalysis A: General*, 295 (2005) 126.
- [167] S. Bertarione, D. Scarano, A. Zecchina, V. Johánek, J. Hoffmann, S. Schauermaun, J. Libuda, G. Rupprechter, H.J. Freund, *Surface reactivity of Pd nanoparticles supported on polycrystalline substrates as compared to thin film model catalysts: infrared study of CH₃OH adsorption*, *Journal of Catalysis*, 223 (2004) 64.
- [168] *HSC Chemistry*, versión 1.4 (<http://www.hsc-chemistry.net>)

- [169] Y. Li, D. He, Q. Zhu, X. Zhang, B. Xu, *Effects of redox properties and acid–base properties on isosynthesis over ZrO₂-based catalysts*, Journal of Catalysis, 221 (2004) 584.
- [170] K. Maruya, T. Komiya, T. Hayakawa, L. Lu, M. Yashima, *Active sites on ZrO₂ for the formation of isobutene from CO and H₂*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 159 (2000) 97.
- [171] Y. Yamada, T. Mathew, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi, *A novel DME steam-reforming catalyst designed with fact database on-demand*, Applied Surface Science, 252 (2006) 2593.
- [172] Y. Matsumura, M. Okumura, Y. Usami, K. Kagawa, H. Yamashita, M. Anpo, M. Haruta, *Low-temperature decomposition of methanol to carbon monoxide and hydrogen with low activation energy over Pd/ZrO₂ catalyst*, Catalysis Letters, 44 (1997) 189.
- [173] S. Schuyten, S. Guerrero, J.T. Miller, T. Shibata, E.E. Wolf, *Characterization and oxidation states of Cu and Pd in Pd–CuO/ZnO/ZrO₂ catalysts for hydrogen production by methanol partial oxidation*, Applied Catalysis A: General, 352 (2009) 133.
- [174] M. Fernández-García, J.A. Anderson, G.L. Haller, *Alloy Formation and Stability in Pd-Cu Bimetallic Catalysts*, Journal of Physical Chemistry, 100 (1996) 16247.
- [175] A.M. Molenbroek, S. Haukka, B.S. Clausen, *Alloying in Cu/Pd Nanoparticle Catalysts*, Journal of Physical Chemistry B, 102 (1998) 10680.
- [176] P. Jacobson, S.C. Li, C. Wang, U. Diebold, *Decomposition of catechol and carbonaceous residues on TiO₂(110): A model system for cleaning of extreme ultraviolet lithography optics*, Journal of Vacuum Science & Technology, B: Microelectronics and Nanometer Structures-Processing, Measurement, and Phenomena, 26 (2008) 2236.
- [177] J. Batista, A. Pintar, D. Mandrino, M. Jenko, V. Martin, *XPS and TPR examinations of γ -alumina-supported Pd-Cu catalysts*, Applied Catalysis A: General, 206 (2001) 113.
- [178] G.U. Kulkarni, C.N.R. Rao, *EXAFS and XPS investigations of Cu/ZnO catalysts and their interaction with CO and methanol*, Topics in Catalysis, 22 (2003) 183.
- [179] G.G. Park, D.J. Seo, S.H. Park, Y.G. Yoon, C.S. Kim, W.L. Yoon, *Development of microchannel methanol steam reformer*, Chemical Engineering Journal, 101 (2004) 87.
- [180] J.D. Holladay, E.O. Jones, M. Phelps, J. Hu, *Microfuel processor for use in a miniature power supply*, Journal of Power Sources, 108 (2002) 21.
- [181] A.V. Pattekar, M.V. Kothare, *A Microreactor for Hydrogen Production in Micro Fuel Cell Applications*, Journal of Microelectromechanical Systems, 13 (2004) 7.

- [182] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, *Microreactors—New Technology for Modern Chemistry*, Wiley–VCH, Weinheim, 2000.
- [183] S.C. Kelley, G.A. Deluga, W.H. Smyrl, *Miniature fuel cells fabricated on silicon substrates*, *AIChE Journal*, 48 (2002) 1071.
- [184] P.B. Koeneman, I.J. Busch-Vishniac, K.L. Wood, *Feasibility of Micro Power Supplies for MEMS*, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 6 (1997) 355.
- [185] J. Llorca, A. Casanovas, T. Trifonov, A. Rodríguez, R. Alcubilla, *First use of macroporous silicon loaded with catalyst film for a chemical reaction: A microreformer for producing hydrogen from ethanol steam reforming*, *Journal of Catalysis*, 255 (2008) 228.
- [186] A. Casanovas, M. Domínguez, C. Ledesma, E. López, J. Llorca, *Catalytic walls and micro-devices for generating hydrogen by low temperature steam reforming of ethanol*, *Catalysis Today*, 143 (2009) 32.
- [187] N.J. Divins, E. López, M. Roig, T. Trifonov, A. Rodríguez, F. González de Rivera, L.I. Rodríguez, M. Seco, O. Rossell, J. Llorca, *A million-channel CO-PrOx microreactor on a fingertip for fuel cell application*, *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011) 597.
- [188] F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo, *Effect of reaction parameters on the hydrolysis of zirconium propoxide. A study by infrared spectroscopy*, *Journal of Materials Science Letters*, 17 (1998) 1839.
- [189] D.C. Bradley, D.G. Carter, *Metal oxide alkoxide polymers. Part I: The hydrolysis of some primary alkoxides of zirconium*, *Canadian Journal of Chemistry*, 39 (1961) 1434.
- [190] F. Hayer, *Direct Synthesis of Dimethyl Ether in Microstructured Reactors*, Doctoral Thesis, 2011, Norwegian University of Science and Technology (NTNU).
- [191] X.K. Phan, *Catalyst formulations for use in microstructured reactors for conversion of synthesis gas to liquids*, Doctoral Thesis, 2011, Norwegian University of Science and Technology (NTNU).
- [192] F. Pontzen, W. Liebner, V. Gronemann, M. Rothaemel, B. Ahlers, *CO₂-based methanol and DME – Efficient technologies for industrial scale production*, *Catalysis Today* (2011) doi:10.1016/j.cattod.2011.04.049.
- [193] K.W. Jun, H.S. Lee, H.S. Roh, S.E. Park, *Catalytic dehydration of methanol to Dimethyl Ether (DME) over solid-acid catalysts*, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23 (2002) 803.
- [194] I. Sierra, J. Eren, A.S.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Deactivation kinetics for direct Dimethyl Ether synthesis on a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 481.

Anexos

Anexo A: Valores numéricos de conversión de DME y selectividad a partir de los cuales se han elaborado los diagramas de rendimiento en el estudio de la reacción de reformado de DME

A.1. Catalizadores monolíticos que contienen Cu-Zn (figuras 3.2-3.10, 3.12):

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Cu/Al ₂ O ₃	693	85,9	22,7	72,7	0,2	4,3	0,1
	753	91,5	19,0	71,7	0,3	9,0	0,0
	823	100,0	18,1	71,3	0,3	10,3	0,0
CuZn/Al ₂ O ₃	693	87,8	16,5	70,7	0,3	12,5	0,0
	753	98,9	9,3	68,9	0,3	21,5	0,0
	823	100,0	9,5	69,3	0,0	21,2	0,0
Zn/Al ₂ O ₃	693	91,1	23,7	72,6	0,0	3,1	0,6
	753	91,9	21,2	72,4	0,0	6,1	0,3
	823	100,0	16,2	71,0	0,0	12,7	0,1
Al ₂ O ₃	693	56,6	0,8	9,6	5,5	7,1	77,0
	753	93,9	1,9	34,8	12,8	20,9	29,6
	823	98,1	2,9	56,2	8,0	28,0	4,9

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Cu/CeO ₂	693	11,5	18,3	70,4	1,7	9,5	0,1
	753	34,4	15,1	68,7	2,5	13,6	0,1
	823	55,1	14,3	66,1	4,8	14,8	0,0
CuZn/CeO ₂	693	3,0	27,5	72,5	0,0	0,0	0,0
	753	13,5	23,6	67,3	4,7	4,4	0,0
	823	29,2	22,2	64,5	8,6	4,7	0,0
Zn/CeO ₂	693	4,2	27,1	71,9	0,0	0,0	1,0
	753	24,1	22,2	72,8	0,0	4,8	0,2
	823	45,7	18,5	70,0	2,1	9,3	0,1
CeO ₂	693	3,2	3,2	50,8	0,0	27,2	18,8
	753	11,5	3,6	61,6	3,5	26,3	5,0
	823	21,9	4,3	64,6	3,6	26,7	0,8

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Cu/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	693	0,6	18,4	72,0	0,0	0,0	9,7
	753	3,2	9,0	64,6	0,0	21,8	4,7
	823	6,2	7,9	68,5	0,0	21,1	2,5
CuZn/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	693	3,9	30,0	70,0	0,0	0,0	0,0
	753	16,6	24,9	68,4	3,1	3,6	0,0
	823	33,4	22,8	69,1	4,2	3,9	0,0
Zn/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	693	3,9	26,4	69,5	0,0	0,0	4,1
	753	12,7	25,6	73,1	0,0	0,0	1,3
	823	27,1	23,7	71,5	1,2	3,3	0,3
Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	693	5,2	6,5	42,4	0,0	0,0	51,1
	753	20,1	3,0	51,3	0,0	24,0	21,7
	823	35,8	3,3	67,5	3,2	18,3	7,7

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Cu/MnO ₂	693	4,5	36,4	56,9	6,7	0,0	0,0
	753	12,8	26,8	59,4	6,8	7,0	0,0
	823	22,1	22,3	62,0	7,2	8,5	0,0
CuZn/MnO ₂	693	1,7	40,9	59,1	0,0	0,0	0,0
	753	4,2	22,5	65,6	4,5	7,4	0,0
	823	15,0	25,2	56,7	8,0	10,1	0,0
Zn/MnO ₂	693	1,7	50,1	48,4	0,0	0,0	1,5
	753	3,7	35,6	50,7	4,1	8,8	0,8
	823	11,1	43,7	41,0	6,0	9,0	0,3
MnO ₂	693	1,9	41,0	54,5	0,0	0,0	4,5
	753	8,3	39,9	44,1	3,9	10,7	1,4
	823	12,0	23,1	66,9	1,9	6,3	1,8

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Cu/SnO ₂	693	7,4	24,8	63,4	0,0	0,0	11,8
	753	11,6	28,0	60,7	6,9	0,0	4,4
	823	14,2	30,0	58,4	9,8	0,0	1,8
CuZn/SnO ₂	693	4,9	27,3	65,3	4,5	0,0	2,9
	753	5,6	27,1	60,8	8,2	0,0	3,9
	823	4,8	28,2	58,0	11,2	0,0	2,6
Zn/SnO ₂	693	5,7	27,9	67,7	0,0	0,0	4,4
	753	7,4	27,0	63,8	6,3	0,0	2,9
	823	6,3	27,7	59,6	10,6	0,0	2,1
SnO ₂	693	9,9	13,6	28,6	5,2	0,0	52,6
	753	7,7	19,1	44,2	7,7	0,0	29,0
	823	7,4	22,2	52,3	8,6	0,0	16,9

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Cu/WO ₃	693	13,5	10,5	58,0	3,6	11,5	16,4
	753	12,2	10,4	38,8	7,3	4,8	38,7
	823	11,9	8,7	28,1	10,7	0,0	52,5
CuZn/WO ₃	693	7,2	26,2	71,7	1,6	0,0	0,5
	753	12,2	24,7	69,2	3,1	2,8	0,2
	823	36,8	23,3	69,1	3,3	4,2	0,1
Zn/WO ₃	693	6,7	26,0	70,1	0,0	0,0	3,9
	753	19,0	25,9	71,5	0,4	1,1	1,1
	823	56,8	22,7	69,5	2,6	5,0	0,2
WO ₃	693	10,3	13,4	32,1	6,0	0,0	48,5
	753	11,3	20,0	50,8	6,7	3,4	19,1
	823	21,3	22,7	58,3	10,2	4,7	4,1

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Cu/WO ₃ -ZrO ₂	693	9,0	26,5	71,4	2,1	0,0	0,0
	753	25,7	24,8	69,5	2,6	3,1	0,0
	823	79,6	23,3	68,9	3,8	4,0	0,0
CuZn/WO ₃ -ZrO ₂	693	17,3	6,6	36,3	8,4	0,0	48,7
	753	20,0	4,4	19,1	13,2	0,0	63,3
	823	11,7	7,6	27,6	9,8	0,0	55,0
Zn/WO ₃ -ZrO ₂	693	3,9	26,1	71,8	0,0	0,0	2,1
	753	10,3	26,2	73,4	0,0	0,0	0,4
	823	30,7	25,1	71,8	1,3	1,6	0,2
WO ₃ -ZrO ₂	693	52,0	6,6	13,8	9,0	0,0	70,6
	753	37,9	8,0	17,8	12,3	2,6	59,3
	823	17,8	11,0	26,7	6,2	3,4	52,7

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Cu/ZrO ₂	693	30,4	17,1	69,6	1,4	10,7	1,2
	753	64,2	16,1	70,0	1,3	12,3	0,3
	823	78,8	14,3	69,0	2,3	14,3	0,1
CuZn/ZrO ₂	693	9,6	26,5	73,2	0,0	0,0	0,3
	753	34,6	24,8	72,3	1,3	1,5	0,1
	823	58,4	24,2	71,9	1,9	2,0	0,0
CuZn(A)/ZrO ₂	693	3,6	25,6	73,7	0,0	0,0	0,7
	753	11,9	25,4	74,3	0,0	0,0	0,3
	823	18,2	25,7	74,2	0,0	0,0	0,1
CuZn(B)/ZrO ₂	693	23,0	25,6	71,4	1,1	1,9	0,0
	753	58,4	24,6	70,8	1,7	2,9	0,0
	823	84,6	20,6	69,2	2,7	7,5	0,0
CuZn(C)/ZrO ₂	693	10,4	26,8	73,2	0,0	0,0	0,0
	753	34,9	25,0	70,6	2,2	2,2	0,0
	823	59,6	24,0	69,3	3,3	3,4	0,0
Zn/ZrO ₂	693	4,6	25,8	71,1	0,0	0,0	3,1
	753	19,9	25,7	73,6	0,0	0,0	0,7
	823	39,9	25,8	72,3	0,0	1,7	0,2
ZrO ₂	693	20,3	11,9	46,3	0,0	8,4	33,4
	753	61,5	15,6	66,6	0,6	11,7	5,5
	823	93,5	13,7	68,9	0,7	15,6	1,1

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Cu/ZnO	693	9,1	27,0	73,0	0,0	0,0	0,0
	753	28,7	25,0	70,2	2,6	2,2	0,0
	823	52,5	22,9	68,4	4,5	4,2	0,0
ZnO	693	6,1	24,4	65,9	0,0	0,0	9,7
	753	26,0	25,7	73,0	0,0	0,0	1,3
	823	41,2	25,5	74,1	0,0	0,0	0,4

A.2. Catalizadores monolíticos que contienen Pd (figuras 4.2-4.8):

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Al ₂ O ₃	633	40,2	0,1	0,6	0,0	0,0	99,3
	693	56,6	0,8	9,6	5,5	7,1	77,0
	753	93,9	1,8	34,9	12,8	20,9	29,6
	823	98,1	2,9	56,2	8,0	28,0	4,9
Pd/Al ₂ O ₃	633	97,7	1,7	61,9	4,2	31,8	0,4
	693	100,0	10,4	58,0	10,5	21,0	0,1
	753	100,0	20,2	60,6	10,4	8,7	0,1
	823	100,0	17,6	67,1	3,5	11,8	0,0

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
CeO ₂	633	0,5	9,1	57,0	0,0	0,0	33,9
	693	3,2	3,2	50,8	0,0	27,2	18,8
	753	11,5	3,6	61,6	3,5	26,3	5,0
	823	21,9	4,3	64,6	3,6	26,7	0,8
Pd/CeO ₂	633	67,5	21,4	54,3	19,9	4,4	0,0
	693	96,0	17,1	51,3	23,8	7,8	0,0
	753	91,2	14,6	55,6	25,6	4,2	0,0
	823	97,8	9,6	57,3	27,0	6,1	0,0

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	633	2,6	9,6	27,5	0,0	0,0	62,9
	693	5,2	6,5	42,4	0,0	0,0	51,1
	753	20,1	3,0	51,3	0,0	24,0	21,7
	823	35,8	3,3	67,5	3,2	18,3	7,7
Pd/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	633	4,5	25,0	56,7	18,1	0,0	0,2
	693	6,1	23,7	65,8	9,5	0,0	1,0
	753	20,5	16,8	59,4	4,0	18,4	1,4
	823	57,4	12,0	58,4	2,1	26,0	1,5

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
MnO ₂	633	0,4	48,4	44,2	0,0	0,0	7,4
	693	1,9	41,0	54,5	0,0	0,0	4,5
	753	8,3	39,9	44,1	3,9	10,7	1,4
	823	12,0	23,1	66,9	1,9	6,3	1,8
Pd/MnO ₂	633	40,9	25,3	56,5	14,9	3,3	0,0
	693	51,2	23,0	59,0	12,1	5,9	0,0
	753	56,1	16,5	56,7	12,9	13,9	0,0
	823	74,2	13,7	56,7	12,7	16,9	0,0

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
SnO ₂	633	4,9	12,9	26,1	0,0	0,0	61,0
	693	9,9	13,6	28,6	5,2	0,0	52,6
	753	7,7	19,1	44,2	7,7	0,0	29,0
	823	7,4	22,1	52,4	8,6	0,0	16,9
Pd/SnO ₂	633	4,9	8,7	33,7	5,3	20,5	31,8
	693	11,3	14,3	44,7	4,0	11,6	25,4
	753	11,3	17,8	50,7	4,9	7,4	19,2
	823	7,9	20,6	56,3	7,7	6,4	9,0

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
WO ₃	633	16,9	8,0	17,8	3,7	0,0	70,5
	693	10,3	13,4	32,1	6,0	0,0	48,5
	753	11,3	20,0	50,8	6,7	3,4	19,1
	823	21,3	22,7	58,3	10,2	4,7	4,1
Pd/WO ₃	633	96,2	0,9	37,5	27,4	33,0	1,2
	693	99,6	5,9	39,9	26,8	27,1	0,3
	753	100,0	8,3	47,4	20,2	24,0	0,1
	823	100,0	4,3	48,8	17,2	29,7	0,0

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
WO ₃ -ZrO ₂	633	26,5	2,3	2,4	0,0	0,0	95,3
	693	70,6	6,6	13,8	9,0	0,0	70,6
	753	59,3	8,0	17,8	12,3	2,6	59,3
	823	52,7	11,0	26,7	6,2	3,4	52,7
Pd/WO ₃ -ZrO ₂	633	6,6	12,0	24,5	20,6	37,0	5,9
	693	11,6	15,6	33,3	22,6	19,5	9,0
	753	35,0	18,3	37,1	27,9	10,6	6,1
	823	100,0	21,8	43,7	23,9	8,2	2,4

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
ZrO ₂	633	4,3	5,4	14,1	0,0	0,0	80,5
	693	20,3	11,9	46,3	0,0	8,4	33,4
	753	61,5	15,6	66,6	0,6	11,7	5,5
	823	93,5	13,7	68,9	0,7	15,6	1,1
Pd/ZrO ₂	633	51,7	22,1	62,1	13,2	2,6	0,0
	693	67,1	18,0	72,1	8,0	1,9	0,0
	753	82,4	8,9	68,0	1,2	21,7	0,2
	823	100,0	7,2	67,4	1,1	23,8	0,5

A.3. Catalizadores monolíticos que contienen Pd y mezclas de Al₂O₃ con CeO₂, MnO₂ o ZrO₂ (figuras 4.11-4.13):

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Pd/CeO ₂	633	67,5	21,4	54,3	19,9	4,4	0,0
	693	96,0	17,1	51,3	23,8	7,8	0,0
	753	91,2	14,6	55,6	25,6	4,2	0,0
	823	97,8	9,6	57,3	27,0	6,1	0,0
Al + PdCe	633	90,6	21,6	65,6	6,2	6,6	0,0
	693	98,8	21,3	62,7	8,8	7,2	0,0
	753	100,0	20,8	59,6	11,7	7,9	0,0
	823	100,0	16,9	65,4	5,3	12,4	0,0
PdCeAl	633	86,2	26,2	53,6	19,1	1,1	0,0
	693	87,0	25,7	59,1	15,0	0,2	0,0
	753	100,0	22,5	65,6	6,5	5,4	0,0
	823	100,0	19,5	69,8	1,6	9,1	0,0

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Pd/MnO ₂	633	40,9	25,3	56,5	14,9	3,3	0,0
	693	51,2	23,0	59,0	12,1	5,9	0,0
	753	56,1	16,5	56,7	12,9	13,9	0,0
	823	74,2	13,7	56,7	12,7	16,9	0,0
Al + PdMn	633	86,1	21,3	68,0	3,6	7,1	0,0
	693	97,2	20,7	62,3	9,2	7,8	0,0
	753	100,0	13,8	57,4	12,1	16,7	0,0
	823	100,0	8,3	62,6	5,6	23,5	0,0
PdMnAl	633	100,0	25,4	51,7	20,9	2,0	0,0
	693	100,0	24,6	52,2	20,3	2,9	0,0
	753	99,7	22,5	56,6	15,5	5,4	0,0
	823	99,7	18,8	63,1	8,2	9,9	0,0

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Pd/ZrO ₂	633	51,7	22,1	62,1	13,2	2,6	0,0
	693	67,1	18,0	72,1	8,0	1,9	0,0
	753	82,4	8,9	68,0	1,2	21,7	0,2
	823	100,0	7,2	67,4	1,1	23,8	0,5
Al + PdZr	633	98,5	18,2	57,9	12,8	11,1	0,0
	693	97,9	14,2	63,7	6,1	16,0	0,0
	753	98,0	11,5	67,5	1,6	19,4	0,0
	823	100,0	11,8	66,4	2,8	19,0	0,0
PdZrAl	633	94,8	8,8	61,0	7,3	22,9	0,0
	693	95,3	22,2	57,1	14,8	5,9	0,0
	753	96,3	20,7	62,2	9,5	7,6	0,0
	823	100,0	19,7	70,0	1,5	8,8	0,0

A.4. Catalizadores monolíticos que contienen Cu-Zn-Pd (figuras 5.1-5.8):

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
CuPd/Al ₂ O ₃	693	87,8	15,3	69,6	0,5	14,5	0,1
	753	96,3	7,5	62,8	5,4	24,3	0,0
	823	100,0	6,3	60,3	7,5	25,9	0,0
ZnPd/Al ₂ O ₃	693	96,1	23,1	71,5	0,3	5,0	0,1
	753	94,8	21,8	71,5	0,2	6,5	0,0
	823	99,7	19,5	70,8	0,2	9,5	0,0
CuZnPd/Al ₂ O ₃	693	98,9	21,0	71,0	0,6	7,4	0,0
	753	99,2	17,9	70,2	0,5	11,4	0,0
	823	96,8	17,3	70,3	0,4	12,0	0,0

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
CuPd/CeO ₂	693	38,5	21,9	46,7	15,7	15,7	0,0
	753	63,6	22,0	49,2	15,5	13,3	0,0
	823	97,1	21,5	48,8	16,8	12,9	0,0
ZnPd/CeO ₂	693	49,3	23,5	49,3	18,2	9,0	0,0
	753	57,0	23,7	51,6	16,1	8,6	0,0
	823	77,8	22,0	49,9	15,1	13,0	0,0
CuZnPd/CeO ₂	693	18,4	24,9	56,1	14,8	4,2	0,0
	753	47,2	23,6	56,4	13,8	6,2	0,0
	823	100,0	18,8	48,1	15,2	17,9	0,0

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
CuPd/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	693	7,1	19,6	65,2	6,0	9,1	0,1
	753	28,0	16,8	63,5	8,8	10,9	0,0
	823	54,9	14,3	60,5	11,8	13,4	0,0
ZnPd/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	693	28,9	18,4	50,6	22,7	8,3	0,0
	753	35,6	23,4	49,4	21,1	6,1	0,0
	823	46,2	23,8	60,0	13,7	2,5	0,0
CuZnPd/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	693	2,5	24,3	75,7	0,0	0,0	0,0
	753	17,2	25,4	60,7	9,0	4,9	0,0
	823	46,3	20,6	62,3	11,7	5,4	0,0

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
CuPd/MnO ₂	693	9,9	19,1	46,9	21,0	13,0	0,0
	753	10,6	14,2	44,4	17,1	24,3	0,0
	823	26,0	10,8	48,8	19,1	21,3	0,0
ZnPd/MnO ₂	693	26,8	24,0	51,5	19,1	5,4	0,0
	753	28,2	20,7	50,1	19,9	9,3	0,0
	823	46,5	22,3	51,7	18,9	7,1	0,0
CuZnPd/MnO ₂	693	30,1	26,1	48,9	22,5	2,5	0,0
	753	58,9	24,4	48,7	22,8	4,1	0,0
	823	80,5	21,8	48,6	22,7	6,9	0,0

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
CuPd/SnO ₂	693	14,5	21,3	58,2	3,6	4,5	12,4
	753	22,5	25,4	59,7	4,7	3,4	6,8
	823	17,0	25,1	62,0	5,5	2,7	4,7
ZnPd/SnO ₂	693	6,7	14,0	53,6	11,4	20,6	0,4
	753	6,5	21,8	58,7	8,5	10,4	0,6
	823	4,9	22,7	58,4	10,8	7,2	0,9
CuZnPd/SnO ₂	693	4,9	25,2	59,9	5,3	9,6	0,0
	753	7,0	26,5	61,2	6,4	5,9	0,0
	823	6,9	26,5	58,5	8,4	6,6	0,0

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
CuPd/WO ₃	693	7,3	2,6	60,7	3,3	32,1	1,3
	753	16,9	2,2	60,8	4,8	31,5	0,7
	823	85,8	1,9	58,8	7,6	31,5	0,2
ZnPd/WO ₃	693	40,5	4,0	43,7	22,7	29,6	0,0
	753	46,8	4,7	51,5	15,1	28,7	0,0
	823	55,7	6,5	60,5	6,8	26,2	0,0
CuZnPd/WO ₃	693	11,8	16,1	60,8	7,9	15,2	0,0
	753	39,4	15,1	61,0	8,3	15,6	0,0
	823	91,1	14,9	62,2	7,4	15,5	0,0

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
CuPd/WO ₃ -ZrO ₂	693	21,6	1,1	56,0	4,0	38,2	0,7
	753	50,9	1,1	52,0	7,4	39,3	0,2
	823	99,4	1,3	48,5	10,8	39,4	0,0
ZnPd/WO ₃ -ZrO ₂	693	14,3	10,3	60,4	6,7	22,6	0,0
	753	37,1	11,8	49,8	19,5	18,9	0,0
	823	100,0	7,0	57,0	15,2	20,8	0,0
CuZnPd/WO ₃ -ZrO ₂	693	7,9	18,7	71,7	8,0	1,6	0,0
	753	29,5	15,0	62,2	7,3	15,3	0,2
	823	52,9	15,2	64,0	6,8	13,9	0,1

Catalizador	Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
CuPd/ ZrO ₂	693	38,4	16,9	71,4	0,7	10,5	0,5
	753	74,4	14,6	71,4	1,1	12,7	0,2
	823	87,6	11,6	67,2	2,4	18,7	0,1
ZnPd/ZrO ₂	693	23,2	15,9	64,1	12,0	7,9	0,1
	753	40,6	16,6	68,0	2,8	12,6	0,0
	823	51,6	14,6	71,9	1,1	12,4	0,0
CuZnPd/ZrO ₂	693	1,9	26,8	73,2	0,0	0,0	0,0
	753	19,8	19,3	59,3	5,7	15,7	0,0
	823	41,6	20,0	61,9	7,9	10,2	0,0

A.5. Catalizadores monolíticos probados en reacción con mezclas puras (figura 6.8):

Catalizador	Etapa	Tiempo / h	Conversión / %	Selectividad / %				
				H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	CH ₃ OH
CuZn/ZrO ₂	5DME	1	50,5	69,3	23,3	6,0	1,4	0,0
		10	51,6	70,2	24,5	4,1	1,2	0,0
	10DME	1	40,2	70,3	27,6	1,2	0,9	0,0
		10	39,3	70,8	27,3	1,2	0,8	0,0
	2,5DME	1	72,1	68,5	16,7	13,7	1,0	0,0
		10	74,0	68,7	17,4	13,0	0,9	0,0
Pd/ZrO ₂	5DME	1	70,6	64,9	11,8	18,5	4,2	0,6
		10	50,9	62,7	17,1	11,8	7,0	1,4
	10DME	1	10,4	59,8	18,3	10,1	6,1	5,7
		10	7,4	58,1	16,7	11,3	7,7	6,2
	2,5DME	1	36,1	63,3	17,0	11,2	7,1	1,4
		10	19,2	58,4	19,3	10,4	10,0	1,9
CuPd/ZrO ₂	5DME	1	79,7	66,1	11,4	18,4	2,8	1,3
		10	45,9	64,0	13,8	15,6	4,1	2,5
	10DME	1	6,9	58,3	16,3	11,7	6,2	7,5
		10	4,3	56,7	16,8	11,0	6,9	8,6
	2,5DME	1	31,2	63,2	16,6	12,1	6,6	1,5
		10	29,5	60,7	17,8	9,6	10,7	1,2
ZrO ₂	5DME	1	68,4	60,6	9,2	20,6	6,5	3,1
		10	58,1	59,0	7,9	22,8	7,3	3,0
	10DME	1	36,5	55,8	7,3	22,7	8,4	5,8
		10	17,2	52,5	8,2	20,5	9,2	9,6
	2,5DME	1	49,6	59,7	11,1	18,5	7,1	3,6
		10	42,8	61,6	15,6	12,3	8,0	2,5

A.6. Optimización de la composición del catalizador CuZn/ZrO₂ (figura 6.20):

Catalizador	Etapa	Conversión / %	Selectividad / %				
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	CH ₃ OH
CuZn(A)/ZrO ₂	5DME	14,1	63,5	24,1	3,2	7,6	1,6
	10DME	4,4	60,3	23,9	2,8	10,2	2,8
	2,5DME	14,7	60,2	24,6	3,1	11,0	1,1
Cu(2)Zn(1)/ZrO ₂	5DME	12,2	60,3	18,7	9,8	11,0	0,2
	10DME	7,3	54,7	27,7	1,8	15,3	0,5
	2,5DME	14,8	54,6	27,4	1,6	16,2	0,2
Cu(1)Zn(2)/ZrO ₂	5DME	66,2	71,0	24,5	3,9	0,6	0,0
	10DME	53,2	70,6	25,8	2,9	0,5	0,2
	2,5DME	74,7	71,2	24,1	4,0	0,6	0,1
Cu(0,25)Zn(2,75)/ZrO ₂	5DME	78,1	71,8	26,0	1,3	0,7	0,2
	10DME	62,4	71,0	26,8	1,1	0,8	0,3
	2,5DME	81,1	71,2	24,0	3,7	0,9	0,2

A.7. Efecto de la dilución en el reformado con el catalizador CuZn/ZrO₂ (figura 6.24):

Dilución N ₂	Conversión / %	Selectividad / %				
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	CH ₃ OH
80%	99,0	69,0	11,4	18,5	1,1	0,0
60%	92,0	71,0	15,0	13,4	0,6	0,0
40%	91,5	70,0	15,5	14,0	0,5	0,0
20%	84,0	72,0	22,6	5,0	0,4	0,0
0%	84,5	72,0	25,4	2,2	0,4	0,0

A.8. Reacción ATR con el catalizador monolítico CuZn/ZrO₂ (figura 6.25):

Tiempo / h	Conversión / %	Selectividad / %				
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	CH ₃ OH
DME SR	53,5	74,9	19,9	3,8	1,3	0,1
ATR 1:6	26,5	73,4	21,2	3,9	1,4	0,1
ATR 1:4	42,0	72,2	22,3	4,0	1,4	0,1
ATR 1:3	48,0	71,3	23,1	4,1	1,4	0,1
ATR 1:2	57,0	70,9	23,8	3,7	1,5	0,1

A.9. Reacción con el micromonolito de Si recubierto con CuZn/ZrO₂ (figuras 6.28, 6.29):

Temperatura / K	Conversión / %	Selectividad / %				
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	CH ₃ OH
673	4,0	33,8	39,9	6,2	8,0	12,1
723	7,7	52,6	32,9	4,1	5,3	5,1
773	10,0	60,4	28,5	2,9	6,9	1,3
823	22,0	57,5	27,0	2,4	12,8	0,3
873	51,4	50,6	24,6	4,6	20,1	0,1

Caudal / mL/min	Conversión / %	Selectividad / %				
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	CH ₃ OH
2	48,0	49,2	26,3	2,8	21,7	0,0
4	44,0	46,5	25,7	4,4	23,4	0,0
7	46,0	47,6	24,2	4,4	23,8	0,0
9	37,0	46,3	24,7	5,0	24,0	0,0
10	76,0	43,1	18,7	11,9	26,3	0,0

Anexo B: Equipamiento y esquemas de los sistemas de reacción

Para la preparación de los catalizadores monolíticos se ha empleado una estufa *Selecta* Conterm 19L modelo 2000208 para el secado de los monolitos y un horno *Carbolite* ELF11/6B para su calcinación en aire.

Los sistemas de reacción se han construido utilizando tubos y piezas de 1/8" O.D. en acero inoxidable para el estudio de la reacción de reformado de DME y piezas de 1/4" O.D. para el estudio de la síntesis de DME. El equipamiento está diseñado para soportar presiones de hasta 100 bares y temperaturas de hasta 873 K. El material ha sido adquirido a la empresa *Swagelok*.

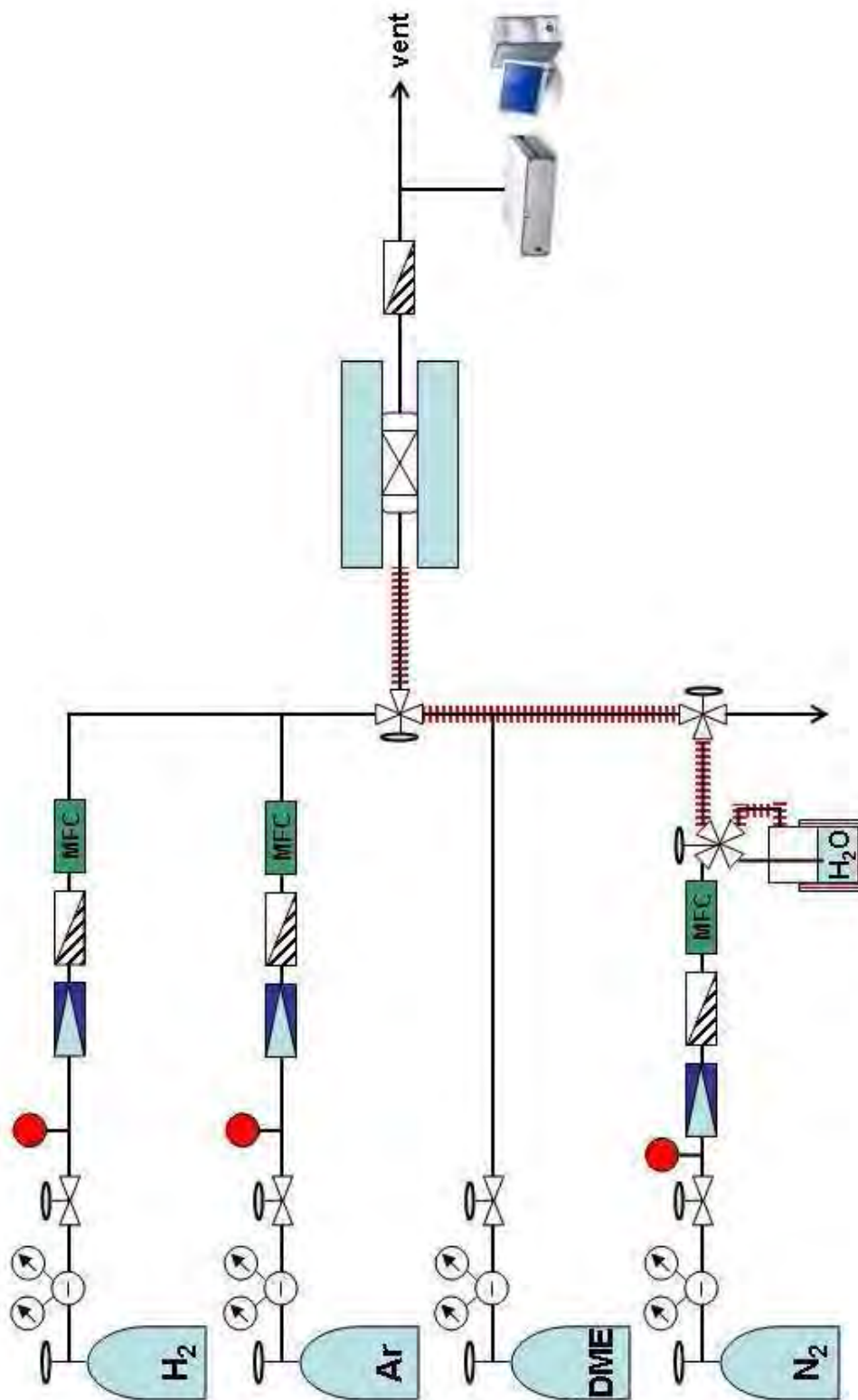
Los gases H₂, Ar, N₂, He, O₂ y CO han sido adquiridos a la empresa *Abelló Linde*. La pureza de los gases H₂, Ar, N₂ y He es 5.0, la pureza del O₂ es del 99,95% y la del CO 3.7. El dimetil éter ha sido adquirido a la empresa *GRIT*. Los gases utilizados tanto en la Ohio State University como en la NTNU fueron adquiridos a la empresa *Praxair*. En la Ohio State University se utilizó una mezcla 5% H₂/He para el tratamiento de reducción y una mezcla 10% DME/He para el estudio de la desorción con la temperatura. Para el estudio de la síntesis de DME en la universidad NTNU se utilizó H₂ y N₂ de pureza 5.0 y mezclas de alimentación con proporciones definidas de: H₂, CO, CO₂, N₂ y CH₄.

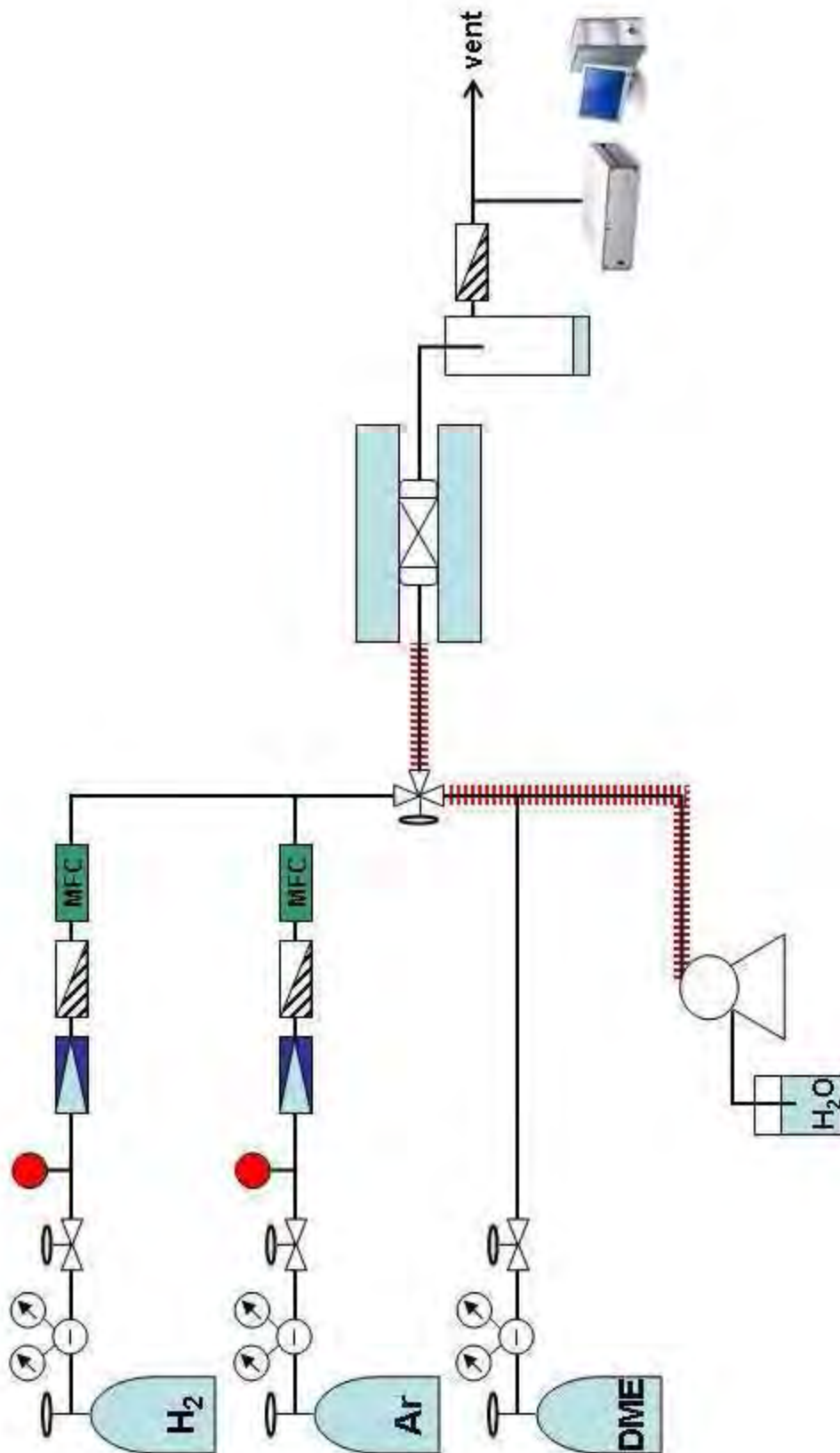
El caudal de los gases en los sistemas de reacción ha sido regulado mediante controladores de caudal másico *Mass-Stream*TM modelo D-5111 con sistema de lectura. Los caudales de los gases del sistema IR y los tratamientos de reducción programada han sido regulados mediante controladores másicos *MKS* modelo 1179A.

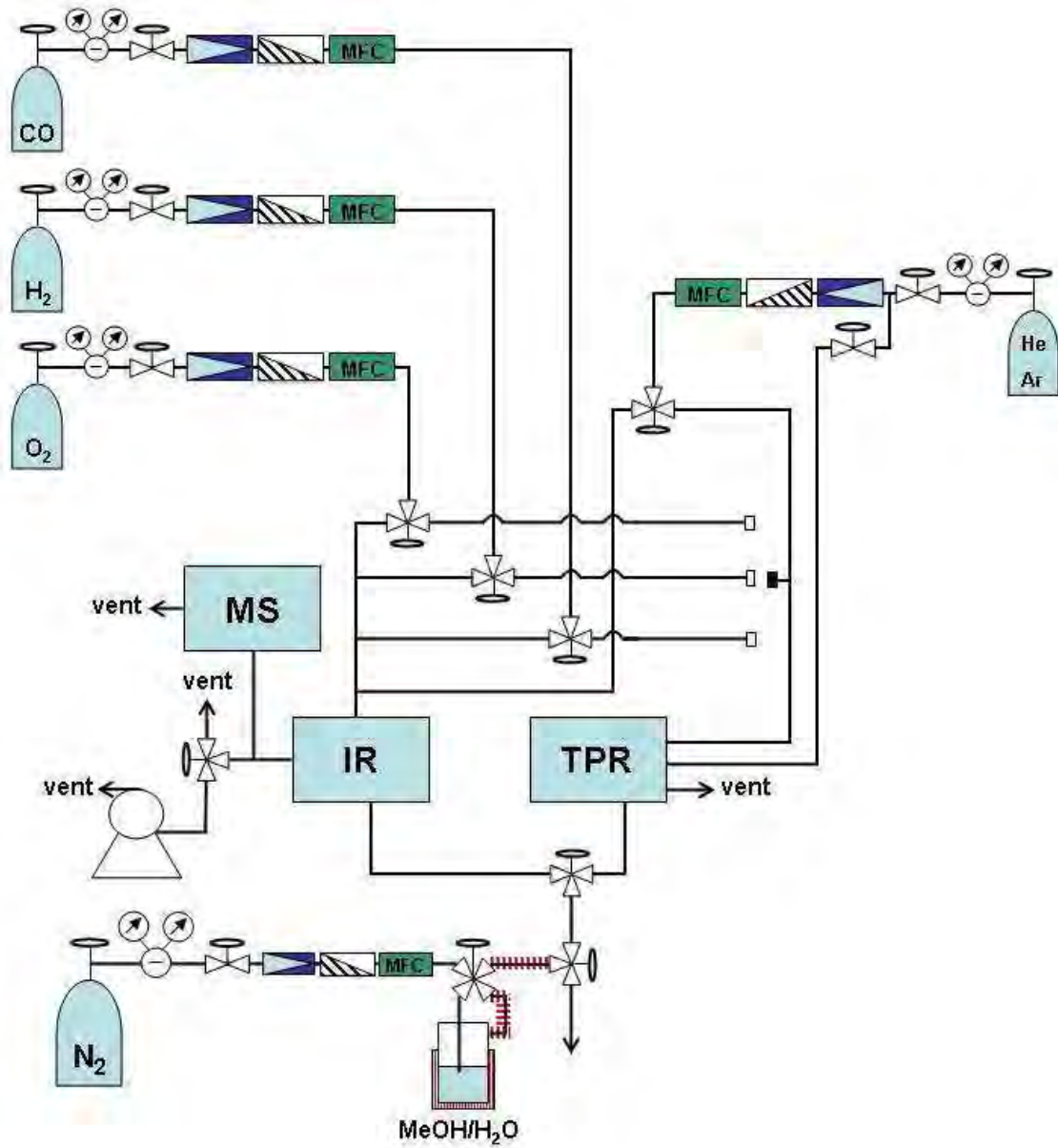
Se ha utilizado agua destilada en el estudio de la reacción de reformado. El metanol de calidad HPLC utilizado en el estudio IR ha sido adquirido a la empresa *Panreac* cuya referencia es 221091.1611.

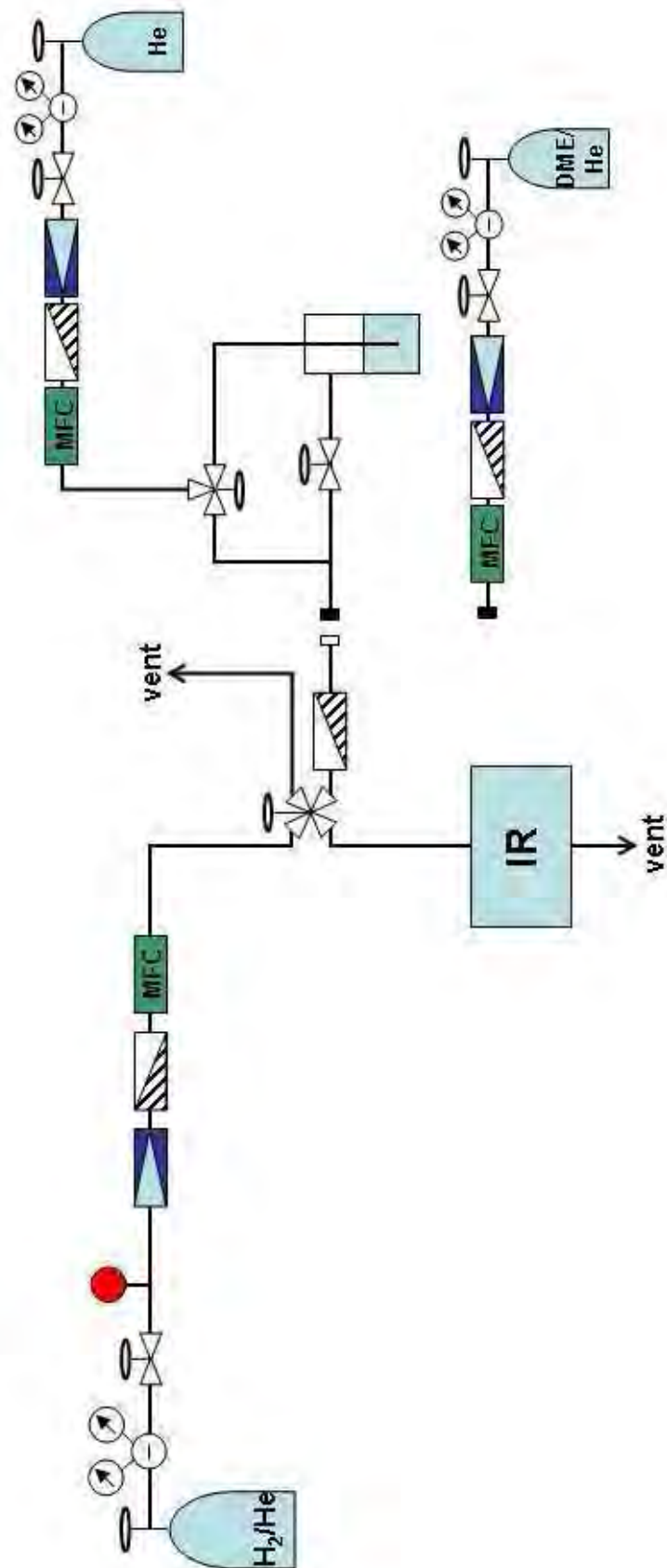
Para los sistemas de reacción de reformado de DME con catalizadores monolíticos se ha utilizado un reactor de acero inoxidable de 20 mm ID y 21 mm de largo (*Swagelok* SS-6F-60). El horno empleado es un *Carbolite* MTF 12/38/250 y la marca y modelo del micro-cromatógrafo de gases empleado para el análisis de los productos de reacción es

un Agilent 3000A. Para el estudio de la reacción con mezclas puras, la alimentación del agua destilada se ha llevado a cabo con una bomba de líquidos HPLC Knauer-Smartline pump 100.

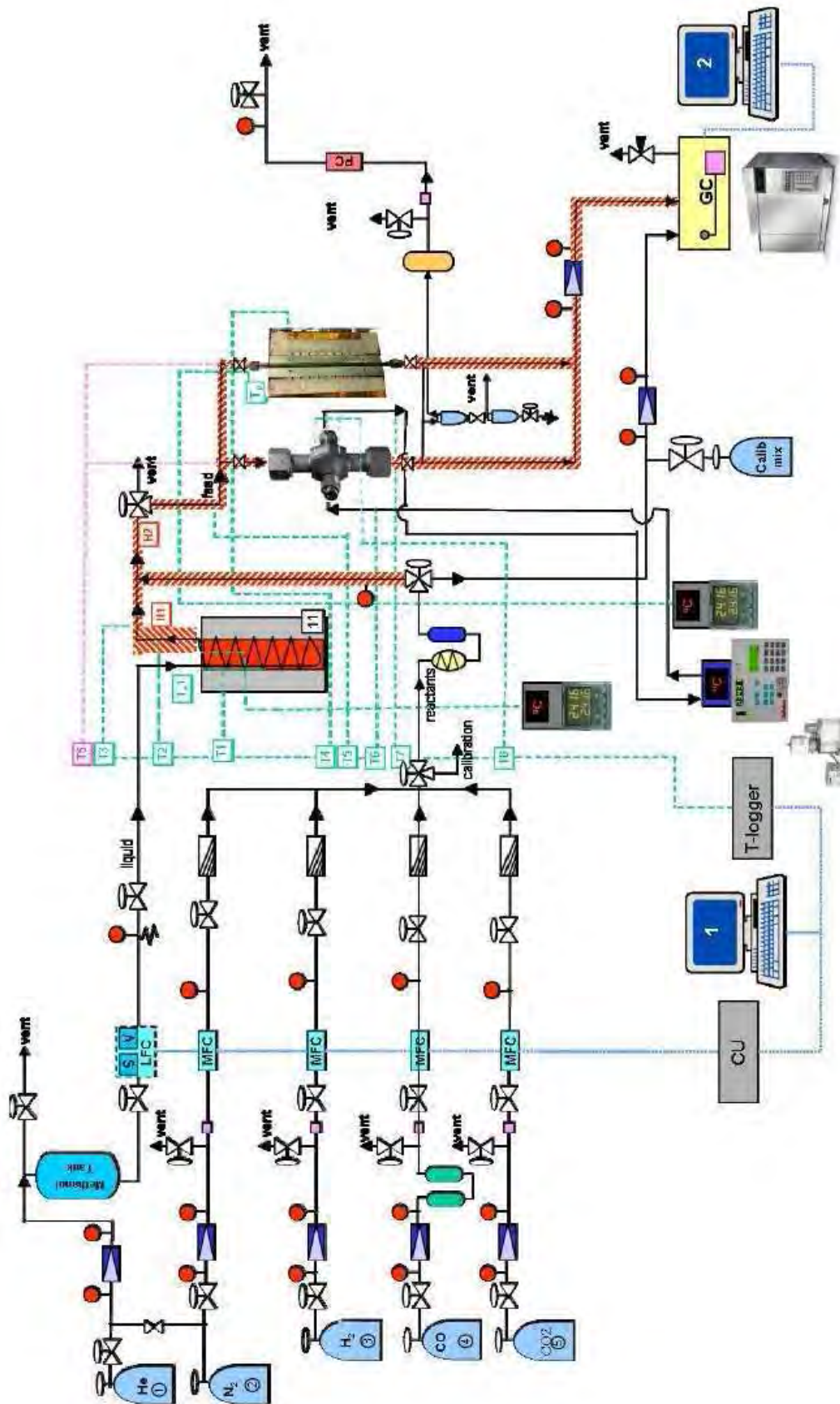
B.1. Esquema del sistema de reacción de reformado de DME en condiciones diluidas:

B.2. Esquema del sistema de reacción de reformado de DME con mezclas puras:

B.3. Esquema del sistema IR y tratamientos a temperatura programada:

B.4. Esquema del sistema IR (Ohio State University):

B.5. Esquema del sistema de reacción para la síntesis de DME (NTNU, Noruega):



Anexo C: Descripción de las técnicas de caracterización de muestras

C.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM):

La microestructura, morfología y composición de los canales de los monolitos catalíticos se han estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX). Las imágenes SEM de alta resolución se han recogido a 5 o 10 kV utilizando un instrumento Neon40 Crossbeam Station (Zeiss) equipado con una fuente de electrones de emisión de campo (FE) y un haz de iones focalizados (FIB). Para su observación, las muestras se han recubierto con una capa de grafito mediante un evaporador Emitech K950X.

C.2. Cortes transversales de los canales de los monolitos:

En primer lugar se prepara la resina que cubrirá el monolito que consiste en una serie de compuestos orgánicos de baja viscosidad con la que se logra una penetración excelente y una buena adherencia a las paredes del monolito. La resina es una mezcla de dos productos comerciales de la empresa BUEHLER: uno de los productos es una resina que contiene epóxidos, fenoles y acrilatos, mientras que el otro producto es un agente liberador que actúa como endurecedor de la resina epoxi y contiene aminas y fenoles. La proporción de ambos productos es de 4 gramos de endurecedor por cada 10 gramos de resina. Se agita la mezcla durante 3 minutos, observándose cómo se torna transparente e incolora.

A continuación se coloca el monolito al que se le cubrirán los canales en una máquina de vacío donde se le hará llegar la resina mediante succión. Una vez rellenado el monolito es necesario dejar curar la resina en la estufa a 298 K durante un mínimo de 2 horas, o bien 2 horas a 310 K. Pasado este tiempo, la muestra ya está preparada para pulir su superficie.

El pulido se realiza con un instrumento Phoenix 4000 de la marca BUEHLER. Este sistema permite pulir la superficie de la resina en medio húmedo empleándose para ello láminas de carburo de silicio de diferente grosor de grano. Se comienza con un pulido agresivo con granos grandes y se termina con un tamaño de grano pequeño. Los grosores de grano que se han utilizado son: 120, 240, 400, 800, 1200 y 2400 micras. El resultado del pulido con cada hoja se controla con un microscopio óptico Olympus

BX51. La última etapa de pulido se efectúa usando una lámina de sílice obteniéndose una superficie especular.

C.3. Difracción de rayos X (XRD):

Los difractogramas de rayos X se han recogido mediante un instrumento Bruker D8 equipado con un monocromador de germanio y una fuente de cobre con una geometría lineal. Las medidas se han realizado cada $0,02^\circ$ con 1s de tiempo de contaje del detector a cada valor de 2θ .

C.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM):

La microscopía electrónica de transmisión se ha llevado a cabo para estudiar las estructuras cristalinas y la morfología y tamaño de partícula de los soportes. Se ha realizado microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) para estudiar la dispersión y el tamaño de las partículas de Pd. Para ello se ha utilizado un microscopio electrónico JEOL JEM 2010F equipado con una fuente de electrones de emisión de campo y un voltaje de aceleración de 200 kV.

Para esta técnica se han utilizado los catalizadores en polvo que contienen Pd con cada uno de los 8 soportes diferentes. Para ser observados por microscopía electrónica se ha suspendido una pequeña cantidad de muestra (previamente triturada) en etanol absoluto alrededor de 1 minuto en un baño de ultrasonidos. A continuación se deposita una gota de la suspensión en una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono perforado.

C.5. Desorción térmica programada de NH_3 . Espectrometría de masas:

La desorción térmica programada de NH_3 es una técnica de caracterización que se emplea para evaluar la acidez de la superficie de un catalizador. El objetivo de esta técnica consiste en cuantificar la cantidad de NH_3 quimisorbido en la superficie del catalizador debido a la presencia de centros ácidos. El procedimiento empleado para la evaluación de las características ácidas de los soportes utilizados en esta tesis doctoral es el siguiente:

En primer lugar se han eliminado posibles especies adsorbidas en la superficie del catalizador, tales como agua, dióxido de carbono, etc. Para ello, se han calentado las

muestras a 773 K mientras circula un caudal de helio manteniéndose 10 minutos a esta temperatura. A continuación se disminuye la temperatura hasta 323 K, momento en el que se hace pasar un caudal de 9 mL/min de NH_3 durante 5 minutos. Después se ha hecho circular un caudal de helio hasta que en el espectrómetro de masas no se ha detectado señal de NH_3 , hecho que indica que se ha eliminado todo el amoníaco fisisorbido a la superficie del catalizador. Finalmente se ha aumentado la temperatura hasta 873 K mediante una rampa de 10 K/min. La detección del amoníaco desorbido se ha analizado con un espectrómetro de masas MKS Cirrus, siguiendo la evolución de las masas $M=16$ (NH^2^-) y $M=17$ (NH_2^-).

C.6. Micro-cromatógrafo de gases. Análisis de los productos de reacción:

Los productos de reacción en los ensayos de reformado de DME se han analizado mediante un micro-cromatógrafo Agilent 3000A, el cual permite realizar análisis cuantitativos muy precisos en intervalos de tiempo muy cortos. Se ha colocado un filtro para evitar la entrada de agua en forma líquida que puede condensar a la salida del reactor, ya que podría dañar el sistema de inyección.

El instrumento consta de tres columnas ubicadas en paralelo: la primera es una columna PLOT U de 8 m con un diámetro interno de 320 μm , utiliza helio como gas portador y permite el análisis de CO_2 e hidrocarburos ligeros $\text{C}_2\text{-C}_4$. La segunda es una columna Stabilwax de 10 m y 250 μm de diámetro interno, utiliza helio como gas portador y permite analizar agua y compuestos oxigenados como DME, MeOH, ácido fórmico o formaldehído. La tercera columna es un tamiz molecular Molsieve 5A de 10 m y 320 μm de diámetro interno, tiene una pre-columna PLOT U de 3 m, utiliza argón como gas portador y permite analizar H_2 , N_2 , O_2 , CO y CH_4 . El sistema de detección consiste en tres detectores de conductividad térmica (TCD) en cada una de las columnas.

El análisis de los productos de reacción obtenidos en la síntesis de DME en la NTNU se ha llevado a cabo empleando un cromatógrafo de gases Agilent 7890 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización a la llama (FID).

C.7. Reducción térmica programada (TPR):

La reducción térmica programada es una técnica que permite estudiar la reducibilidad de los catalizadores con la temperatura.

El estudio TPR realizado sobre las muestras CuZn/ZrO₂ y CuPd/ZrO₂ presentado en el apartado 6.2.4, se ha llevado a cabo utilizando un analizador de catalizadores BELCAT M-163 equipado con un detector TCD. Las muestras fueron primeramente oxidadas in-situ bajo una corriente de 10% O₂/Ar a 773 K durante 10 minutos. Posteriormente se enfriaron las muestras hasta temperatura ambiente con una corriente de argón para eliminar todo el oxígeno. Finalmente, las muestras fueron expuestas a una corriente de 10% H₂/Ar como agente reductor y se calentaron hasta 873 K.

El estudio TPR realizado sobre las muestras de CeO₂ y/o ZrO₂ presentado en el apartado 3.2.1, se llevó a cabo en la Ohio State University (Ohio, USA). Las muestras fueron tratadas con helio durante 10 min a 623 K para limpiar la superficie de posibles moléculas adsorbidas y posteriormente se enfriaron hasta temperatura ambiente. A continuación las muestras fueron expuestas a un caudal reductor formado por 5% H₂/N₂ y calentadas hasta 873 K. El sistema de detección utilizado es un detector TCD.

C.8. Espectroscopia IR. DRIFT y transmisión:

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica que permite la caracterización de especies adsorbidas en la superficie del catalizador bajo condiciones de reacción. Se han estudiado las desorciones térmicas programadas de metanol y DME mediante esta técnica (apartados 3.4, 4.3 y 6.2.5).

La desorción térmica programada de MeOH sobre los catalizadores CuZn/ZrO₂ y CuPd/ZrO₂ se ha estudiado mediante espectroscopia IR in-situ de transmisión (apartado 6.2.5). Estos experimentos se han llevado a cabo utilizando un instrumento Shimadzu FTIR-8400S equipado con una celda de transmisión de alta temperatura Harrick HTC-3 y un controlador de temperatura ATC-024-1. El efluente de gases también fue analizado mediante espectrometría de masas con un instrumento MKS Cirrus. Cada espectro es el resultado de una media de 20 scans en la zona de infrarrojo medio (400-4600 cm⁻¹) con una resolución nominal de 2 cm⁻¹. Las muestras fueron primero reducidas in-situ bajo

10% H₂/Ar a 573 K durante 30 minutos y los espectros de *background* se han recogido a diferentes intervalos de temperatura bajo argón. Posteriormente, se han expuesto las muestras a un caudal de MeOH/N₂ durante 30 minutos seguido de un caudal de argón durante 20 minutos para eliminar el MeOH fisisorbido. Finalmente, se han registrado los espectros de las muestras a diferentes temperaturas hasta 673 K. El sistema de refrigeración consiste en un baño de recirculación de agua Jasco MCB-100.

La desorción térmica programada de MeOH y DME sobre los catalizadores Cu/ZrO₂, Zn/ZrO₂, CuZn/ZrO₂, Pd/ZrO₂ y ZrO₂ se han llevado a cabo en la Ohio State University con un espectrómetro Thermolectron Nicolet 6700 FTIR equipado con una celda de reflectancia difusa (DRIFT) y un detector MCT con refrigeración con N₂ líquido. Cada espectro se ha recogido como media de 500 scans en el rango infrarrojo medio (650-4000 cm⁻¹) con una resolución nominal de 4 cm⁻¹. Previamente al registro de los espectros, los catalizadores se calentaron bajo helio a 773 K y se realizó el tratamiento de reducción in-situ bajo 5% H₂/He a 573 K durante 1 hora. Los espectros de *background* se han recogido a diferentes temperaturas bajo helio desde 873 hasta 298 K. Posteriormente las muestras fueron expuestas a un caudal de 10% DME/He o 10% MeOH/He durante 1 hora seguido de helio durante 30 minutos para eliminar el DME o MeOH fisisorbido. A continuación se han recogido los espectros a las diferentes temperaturas hasta 873 K.

C.9. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS):

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X se han registrado con un instrumento SPECS utilizando una fuente de rayos X de aluminio XR-50 (150 W) y un detector Phoibos 150 de 9 canales a presiones inferiores a 5·10⁻⁷ Pa.

Los tratamientos in-situ se han llevado a cabo a presión atmosférica y bajo condiciones dinámicas en una cámara catalítica equipada con un espectrómetro de masas Dycor DM100M. La cuantificación de los espectros de XPS se ha realizado utilizando líneas base Shirley y formas gaussianas y lorentzianas con una proporción 1:1. Las muestras se calentaron mediante una lámpara infrarroja y la temperatura se ha monitorizado con un termopar en contacto con el portamuestras.

Anexo D: Participación en congresos y artículos publicados

D.1. Participación en congresos:

- C. Ledesma, J. Llorca, “*Hydrogen production by steam reforming of dimethyl ether over Cu-Zn/CeO₂-ZrO₂ catalytic monoliths*”. ChemReactor-18 (septiembre 2008, Malta). Tipo de participación: oral.
- C. Ledesma, J. Llorca, “*Producció d’hidrogen a partir de dimetil éter utilitzant catalitzadors monolítics basats en pal·ladi*”. VI-Trobada de joves investigadors dels Països Catalans (febrero 2010, València). Tipo de participación: oral.
- C. Ledesma, J. Llorca, “*Effect of Pd addition to Cu-Zn/CeO₂-ZrO₂ catalytic monoliths for hydrogen production by DME steam reforming*”. Chemreactor-19 (septiembre 2010, Viena). Tipo de participación: poster.
- C. Ledesma, J. Llorca, “*Active species in dimethyl ether steam reforming over CuZn/ZrO₂ and CuPd/ZrO₂: An in-situ XPS and FTIR study*”. Europacat-X (septiembre 2011, Glasgow). Tipo de participación: poster.

D.2. Artículos publicados:

- C. Ledesma, J. Llorca, *Hydrogen production by steam reforming of dimethyl ether over Cu-Zn/CeO₂-ZrO₂ catalytic monoliths*, Chemical Engineering Journal, 154 (2009) 281.
- C. Ledesma, M. Domínguez, N. Jiménez, E. López, J. Llorca, *Hydrogen generation from renewables. Steam reforming of ethanol and dimetil ether over structured catalysts*, Chemistry Today, 27(5) (2009) 40.
- C. Ledesma, U.S. Ozkan, J. Llorca, *Hydrogen production by steam reforming of dimethyl ether over Pd-based catalytic monoliths*, Applied Catalysis B: Environmental, 101 (2011) 690.
- C. Ledesma, J. Llorca, *Dimethyl ether steam reforming over Cu-Zn-Pd/CeO₂-ZrO₂ catalytic monoliths. The role of Cu species on catalyst stability*, Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 11624.



Hydrogen production by steam reforming of dimethyl ether over Cu–Zn/CeO₂–ZrO₂ catalytic monoliths

Cristian Ledesma, Jordi Llorca*

Institut de Tècniques Energètiques, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Diagonal 647, Ed. ETSEIB, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 December 2008

Received in revised form 19 February 2009

Accepted 29 March 2009

Keywords:

Hydrogen

Dimethyl ether

Steam reforming

Catalytic monolith

Copper–zinc catalyst

ABSTRACT

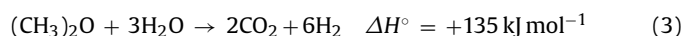
Several catalytic monoliths containing Cu, Zn, or Cu–Zn supported on CeO₂, ZrO₂, or CeO₂–ZrO₂ were prepared and tested for the dimethyl ether steam reforming reaction under a steam to carbon ratio of S/C = 1.5 at 473–823 K. The best catalytic performance in terms of stability, hydrogen yield, and low CO production was obtained over Cu–Zn/ZrO₂ catalytic monoliths ($2.1 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{DME}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ converted with $S_{\text{H}_2} = 96\%$ and $S_{\text{CO}_2} = 90\%$ at 753 K). Catalytic monoliths were characterized by XRD, SEM, EDX, NH₃-TPD as well as by long-term catalytic and mechanical stability tests.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, the use of hydrogen for fuel cell applications has been regarded as one of the most efficient technologies for electricity generation or vehicle applications [1–5]. Steam reforming of fuels has attracted much attention as an efficient technology for hydrogen production because it provides a higher reformat quality (e.g. higher hydrogen production yield, lower rate of side reactions and by-products) when compared with partial oxidation or autothermal reforming [2,6–8]. Among several substrates, dimethyl ether (DME) can be stored and handled easily (it liquefies at about 6 bar) and is considered a promising candidate for reforming technologies since it may be easily derived from renewable biomass [4,5,9]. DME is thought to be an alternative to liquefied petroleum gas (LPG) due to their similar physical properties [3,10–13]. The relatively inert, non-corrosive and non-carcinogenic character of DME may help to promote its practical usage with respect to harmful methanol [12–16]. The steam reforming of DME is comprised by two consecutive reactions [2–5]. The first step is the hydrolysis of DME to form methanol over a solid acid catalyst (Eq. (1)). However, the use of too strong acidic materials should be avoided since they strongly promote the formation of carbonaceous residues, which results in rapid catalyst deactivation. The second step is the steam reforming of methanol (Eq. (2)), which is usually carried out over Cu-based catalysts. The overall reaction yields 6 mol H₂ per mol

DME, and half of H₂ comes from water (Eq. (3)).



Therefore, either a two-bed catalytic device or a bifunctional catalyst is required to carry out the steam reforming of DME. Mixtures of acidic oxides or zeolites and Pd, Pt or Cu–Zn-based systems have been reported in the literature as suited catalysts for DME steam reforming [1–3,16–20] and, as far as we know, there is only one work with catalytic monoliths using Pd–Pt–Zn-based systems supported on Al₂O₃ or zeolites for autothermal reforming of DME [17]. Monolithic supports can be an attractive replacement for conventional catalysts because they offer many advantages in terms of efficiency, cost and operation conditions [21]. In this work, we have tested the DME steam reforming reaction over honeycomb catalysts loaded with CeO₂-, ZrO₂- or Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂-supported Cu, Zn, or Cu–Zn. In addition to their mild acidic character, we have chosen these supports due to their redox properties. The present contribution provides the first example of DME steam reforming over honeycomb samples.

2. Experimental methods

2.1. Preparation of catalytic monoliths

400 cpsi (cells per square inch) cordierite monolith cylinders with a diameter of 2 cm and a length of 2 cm were used. They were

* Corresponding author. Tel.: +34 93 401 17 08; fax: +34 93 401 71 49.
E-mail address: jordi.llerca@upc.edu (J. Llorca).

obtained by cutting larger monolith pieces with a diamond saw. Monoliths were coated with Cu, Zn, or Cu–Zn particles supported on CeO₂, ZrO₂, or CeO₂–ZrO₂ (CeO₂:ZrO₂ = 1:1) by the washcoating method in two steps. First, CeO₂ and/or ZrO₂ were bound to the monoliths walls from aqueous solutions of CeCl₃·7H₂O and/or ZrOCl₂·8H₂O as precursors. Monoliths were dried at 373 K under continuous rotation and then calcined in air at 773 K for 2 h. This procedure was repeated several times in order to obtain the desired weight gain (10–12% w/w) of each support. Then, the active metals were loaded over the monoliths washcoated with the supports by incipient wetness impregnation from Cu(NO₃)₂·3H₂O and/or Zn(NO₃)₂·6H₂O ethanolic solutions. The resulting monoliths were finally dried at 373 K under continuous rotation and then calcined in air at 773 K for 2 h.

2.2. Characterization techniques

Mechanical stability of the honeycomb samples was evaluated by immersion in water and exposition to high frequency ultrasounds (40 kHz). Weight loss was monitored for 30 min. The microstructure, morphology and composition of monolith channels were studied by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). Secondary electron images were recorded at 20 kV using a JEOL JSM 6400 instrument. Powder X-ray diffraction (XRD) was collected at a step width of 0.02° and by counting 10 s at each step with a Siemens D-500 instrument equipped with a Cu target and a graphite monochromator. Ammonia-temperature programmed desorption (NH₃-TPD) analysis were performed to measure catalysts acidity. Samples were first heated at 773 K under He during 10 min and then 9 mL min⁻¹ NH₃ were passed over the samples at 323 K for 5 min. After that, He was flowed until no NH₃ signal was detected by mass spectrometry (MKS Cirrus) and, finally, NH₃-TPD was conducted up to 873 K at 10 K min⁻¹.

2.3. Catalytic tests

Dimethyl ether steam reforming was carried out at atmospheric pressure in a stainless steel tubular reactor under a weight hourly space velocity (WHSV) of 2–17 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹. DME (between 2.7 × 10⁻³ and 1.1 × 10⁻² mol h⁻¹) and H₂O were fed separately at a steam to carbon ratio of S/C = 1.5 and the mixture was balanced with N₂. The effluent of the reactor was monitored on line with an Agilent 3000A micro-GC, which allowed a careful quantification of H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, CH₃OH, H₂O and CH₃OCH₃ concentrations. In a typical experiment, the catalytic monolith was first pretreated inside the reactor with a H₂:He mixture (50 mL min⁻¹, 10% H₂) at 573 K for 2 h. Then the temperature was lowered to 473 K under He flow and the reaction mixture was introduced at this temperature. The reaction was followed from 473 to 823 K (2 K min⁻¹). Monoliths operated under isothermal conditions as deduced from temperature monitoring inside the channels, located either in contact with the stainless steel housing wall or

Table 1

Catalytic monoliths prepared in this work. Chemical composition reported as weight percent with respect to monolith weight. Acidity values calculated from NH₃-TPD.

Catalyst	% Ce	% Zr	% Cu	% Zn	% w/w	mmol NH ₃ g _{cat} ⁻¹
Cu/CeO ₂	13.2		4.5		17.8	
Zn/CeO ₂	11.3			4.6	15.9	
Cu–Zn/CeO ₂	13.6		5.4	6.5	25.4	
CeO ₂	11.3				11.3	9.9
Cu/ZrO ₂		12.0	4.7		16.7	0.9
Zn/ZrO ₂		10.3		5.4	15.7	0.9
Cu–Zn/ZrO ₂		10.6	4.0	5.2	19.8	1.2
Cu–Zn(A)/ZrO ₂		10.4	2.1	2.5	15.0	0.9
Cu–Zn(B)/ZrO ₂		9.6	6.2	7.3	23.1	0.8
Cu–Zn(C)/ZrO ₂		11.9	7.8	9.7	29.4	0.8
ZrO ₂		10.2			10.2	6.8
Cu/CeO ₂ –ZrO ₂	6.4	6.4	5.3		18.1	
Zn/CeO ₂ –ZrO ₂	6.3	6.2		4.8	17.3	
Cu–Zn/CeO ₂ –ZrO ₂	5.9	5.9	4.0	4.9	20.7	
CeO ₂ –ZrO ₂	5.3	5.2			10.5	3.1

at the center of the reactor. Stability tests were conducted over 96 h.

3. Results and discussion

3.1. Structural characterization

Table 1 compiles all the catalytic monoliths prepared in this work, including chemical composition and acidity values. Mechanical stability of the catalytically active phase in monoliths is a critical issue for industrial application because coating loss and banking up should be completely avoided. In this regard, the weight loss of all the catalytic monoliths prepared in this work was about 1% after 30 min of ultrasound exposure, so the adherence of catalyst coatings was very high in all cases. The dispersion and homogeneity of the catalytic coatings were also monitored by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). A representative SEM image corresponding to a single channel of a monolith coated with ZrO₂ is shown in Fig. 1a. The picture shows a very good dispersion and homogeneity of the zirconia coating. A similar good dispersion and homogeneity was observed for the monolith coated with Cu/ZrO₂ catalyst. Bright areas in Fig. 1b correspond to Cu-rich domains. In contrast, the dispersion of Zn in Cu–Zn/ZrO₂ was poorer as a result of the existence of Zn-rich aggregates (Fig. 1c). However, a careful EDX analysis indicated that the occurrence of Cu is always associated with the presence of Zn, meaning that an intimate contact exists between the two metals.

3.2. Acidity measurements

Since the first step of the dimethyl ether steam reforming is the hydration into methanol and this step is strongly influenced by the acidity of the catalyst, we have determined the acidity directly over our monoliths using the NH₃-TPD technique, as explained in Sec-

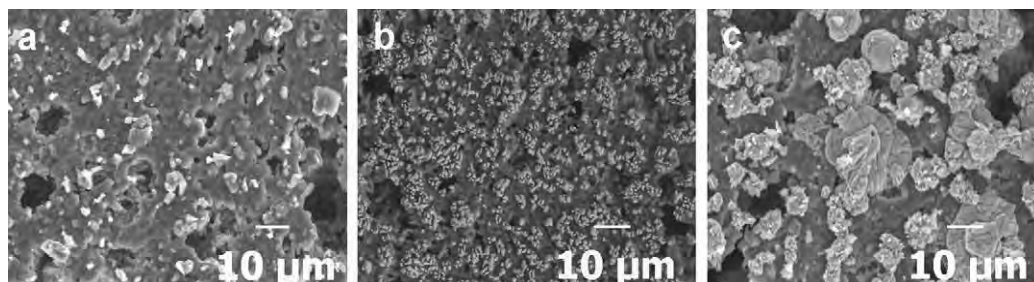


Fig. 1. Scanning electron microscopy images corresponding to a single channel of a monolith coated with ZrO₂ (a), Cu/ZrO₂ (b) and Cu–Zn/ZrO₂ (c).

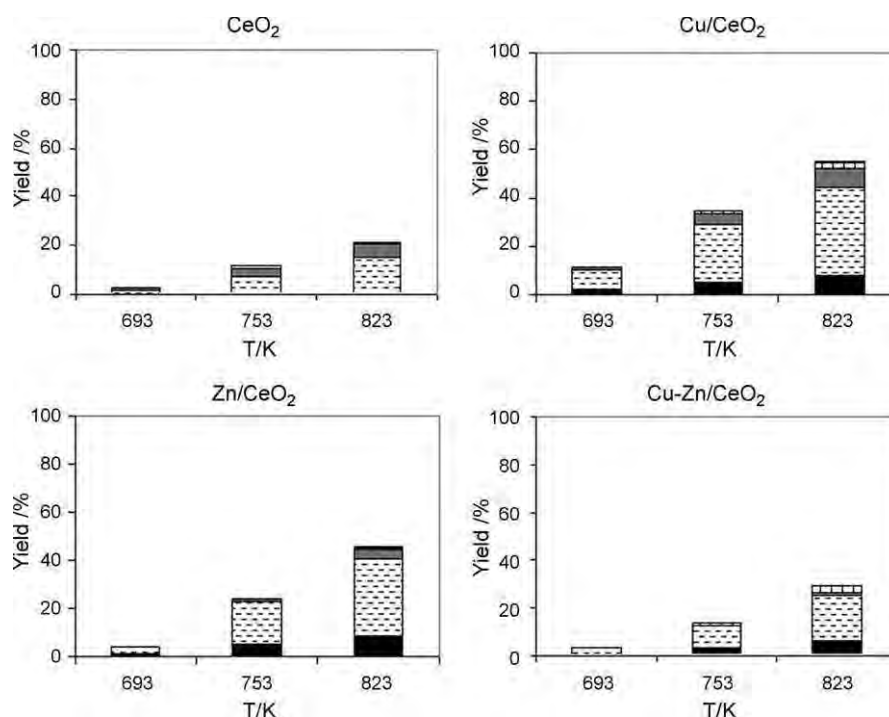


Fig. 2. Catalytic performance of CeO₂-based monoliths under DME steam reforming conditions (■ = CO₂, □ = H₂, ▒ = CO, ▨ = CH₄ and □ = CH₃OH). Experimental conditions: $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{DME}} \text{ h}^{-1}$, $S/C = 1.5$ and $\text{WHSV} \sim 16.6 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$.

tion 2.2. Table 1 lists the acidity values in terms of mmol adsorbed NH₃ g_{cat}⁻¹. Among the supports, CeO₂ had the highest acidity value, followed by ZrO₂ and CeO₂-ZrO₂. In order to understand the unexpected low acidity value recorded over CeO₂-ZrO₂ (an intermediate acidity between that of CeO₂ and ZrO₂ was expected) we carried out an X-ray study directly over the catalytic monoliths. It is well known that ZrO₂ can exhibit different crystal structures (monoclinic and

tetragonal) and that ZrO₂-CeO₂ mixtures can also result in a cubic crystal structure [22–24]. In the X-ray diffraction profile of the ZrO₂ catalytic monolith there was a peak at 31°, which is ascribed to the (101) crystallographic plane of tetragonal ZrO₂, whereas no peak characteristic of monoclinic ZrO₂ was detected around 24°. In contrast, the X-ray diffraction profile of the CeO₂-ZrO₂ catalytic monolith showed peaks likely due to the cubic structure. The mean

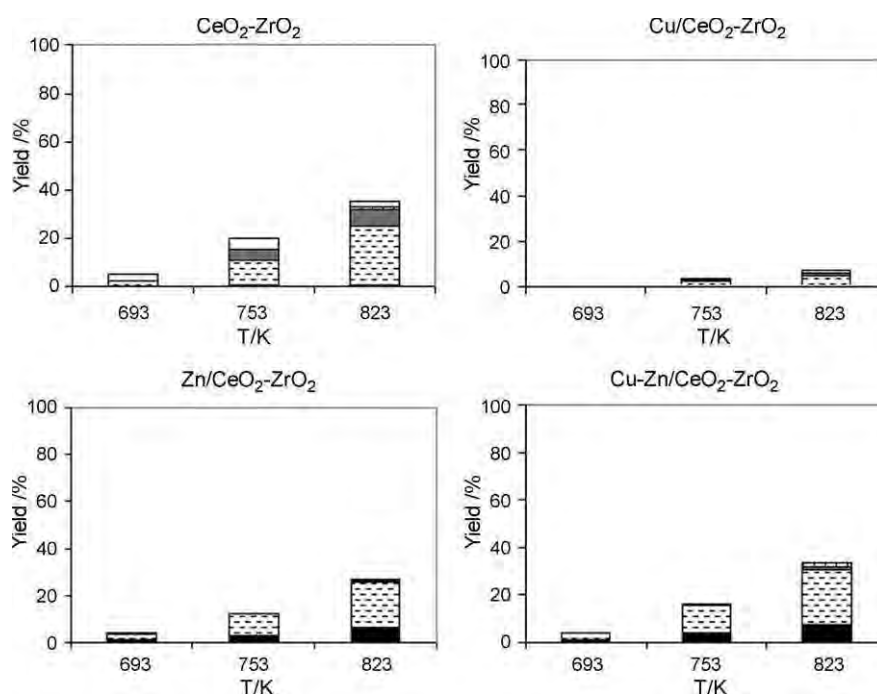


Fig. 3. Catalytic performance of CeO₂-ZrO₂-based monoliths under DME steam reforming conditions (■ = CO₂, □ = H₂, ▒ = CO, ▨ = CH₄ and □ = CH₃OH). Experimental conditions: $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{DME}} \text{ h}^{-1}$, $S/C = 1.5$ and $\text{WHSV} \sim 16.6 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$.

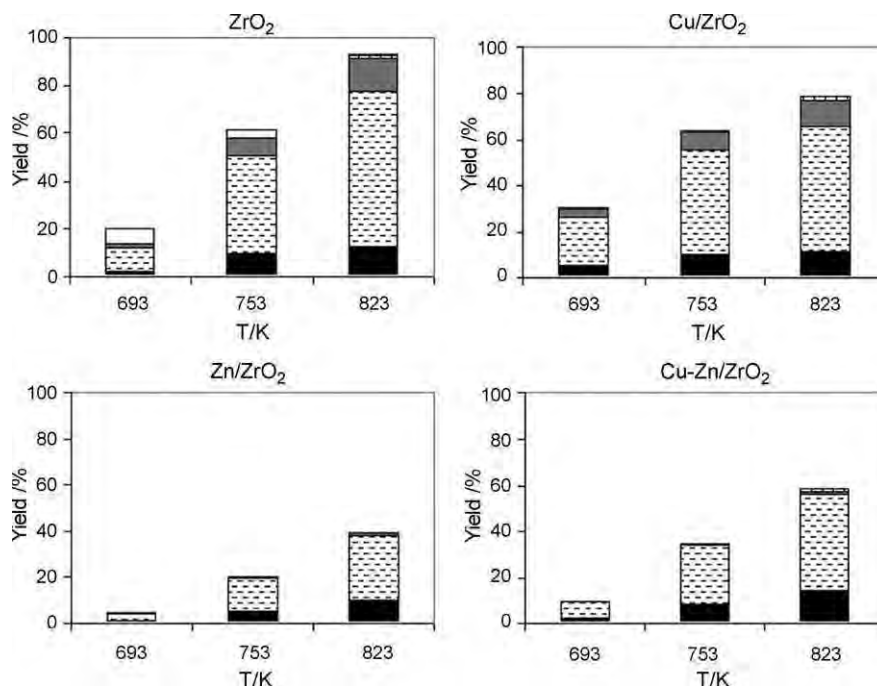


Fig. 4. Catalytic performance of ZrO₂-based monoliths under DME steam reforming conditions (■ = CO₂, □ = H₂, ▒ = CO, ▨ = CH₄ and □ = CH₃OH). Experimental conditions: $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{DME}} \text{ h}^{-1}$, $S/C = 1.5$ and $\text{WHSV} \sim 16.6 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$.

crystallite size calculated from line broadening in ZrO₂ was about 18 nm, whereas that of ZrO₂-CeO₂ was below 4 nm. Therefore, the different acidity of these catalytic monoliths is not related to differences in surface area and may be due to the different crystal structure of CeO₂-ZrO₂ and ZrO₂. The addition of Cu, Zn or Cu-Zn to the monoliths coated with the supports decreased the acidity values in all cases, as expected. The acidity values of catalytic monoliths with Cu, Zn or Cu-Zn for a given support were similar.

3.3. Dimethyl ether steam reforming

All the monoliths prepared in this work were tested in the DME steam reforming reaction at 473–823 K under diluted conditions in order to establish accurate comparisons in their catalytic performance without diffusional or mass-transfer limitations. These conditions were set as $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{DME}} \text{ h}^{-1}$, $S/C = 1.5$ and $\text{WHSV} \sim 16.6 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$. Figs. 2–5 show the yields attained for all prod-

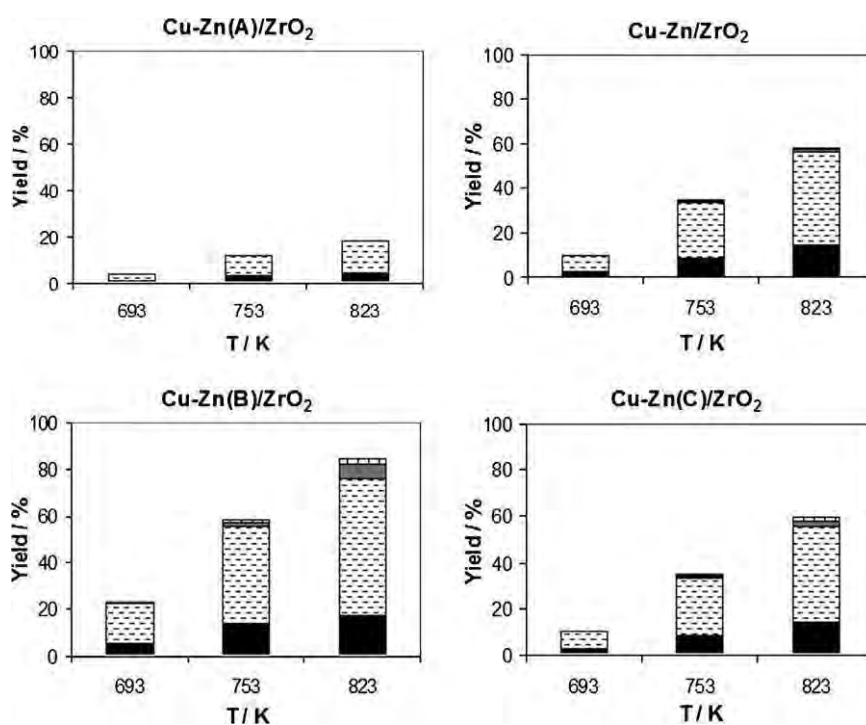


Fig. 5. Catalytic performance of Cu-Zn/ZrO₂ monoliths with different metal loadings under DME steam reforming conditions (■ = CO₂, □ = H₂, ▒ = CO, ▨ = CH₄ and □ = CH₃OH). Experimental conditions: $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{DME}} \text{ h}^{-1}$, $S/C = 1.5$ and $\text{WHSV} \sim 16.6 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$.

ucts on a dry basis at three selected temperatures (693, 753, and 823 K) for each family of catalytic monoliths with the same support. Catalytic monoliths based on CeO₂ (Fig. 2) clearly showed the effect of Cu and Zn addition. The monolith containing only CeO₂ was active for DME transformation mainly into a mixture of H₂ and CO, with [H₂]₂~2[CO], meaning that the CeO₂ sample was active for both the hydration of DME into methanol due to the presence of acidic centers and methanol decomposition (Eq. (4)). However, the minute amount of CO₂ at the outlet stream indicated that the water gas shift reaction (WGS) between CO and steam (Eq. (5)) was largely hindered.



In contrast, the addition of Cu and/or Zn promoted the WGS and the selectivity towards H₂ and CO₂ increased notably, although CO still remained among the products of the reaction. The addition of Cu or Zn also resulted in a marked increase of DME transformation with respect to the monolith coated with CeO₂ alone, but in the case of the monolith with Cu–Zn/CeO₂, the increase of activity was negligible probably because the DME hydration into methanol was affected by the decrease of acidity upon metal loading. Catalytic monoliths based on CeO₂–ZrO₂ showed a similar selectivity trend (Fig. 3), although the appearance of methanol among the reaction products in the monolith coated with CeO₂–ZrO₂ alone indicates that the sample was less active for the second step of the DME reforming, that is, the methanol transformation. In this case, the addition of Zn strongly promoted the WGS reaction, but due to the low intrinsic acidity of the CeO₂–ZrO₂ support (Table 1), samples loaded with metal exhibited lower activity, particularly the Cu/CeO₂–ZrO₂ sample.

Catalytic monoliths based on ZrO₂ were much more active than those based on CeO₂ or CeO₂–ZrO₂ (Fig. 4). Over ZrO₂, the transformation of DME into a mixture containing CH₃OH, H₂, CO and CO₂ occurred to a large extent, and DME conversion values greater than 90% were attained at high temperature. The ratio between H₂, CO, and CO₂ follows the trend: [H₂]₂~2.2[CO]+2.4[CO₂] and [CO]/[CO₂]₂~1.1, which corresponds to a scheme where methanol decomposition (Eq. (4)) occurs at an extent of ~75% followed by WGS reaction (Eq. (5)) at an extent of ~25%. The addition of Cu to ZrO₂ resulted in the disappearance of methanol among the reaction products due to the promotion of methanol transformation in the presence of Cu, but the selectivity towards H₂, CO and CO₂ remained approximately unchanged, with an increasing amount of CO at increasing temperature due to the reverse-WGS reaction. In contrast, the addition of Zn to ZrO₂ resulted in a strong change in selectivity and almost exclusively H₂ and CO₂ with [H₂]₂~3[CO₂] were encountered at the reactor outlet at all temperature tested. The promotional effect of Zn for the WGS reaction is in accordance to other results in methanol steam reforming [25–29]. However, the activity of the Zn/ZrO₂ sample was low with respect to monoliths ZrO₂ and Cu/ZrO₂. A compromise situation between activity and selectivity is encountered with the catalytic monolith Cu–Zn/ZrO₂, where a good selectivity was maintained at intermediate conversion levels. Therefore, the catalytic performance in the DME steam reforming reaction was further studied over several Cu–Zn/ZrO₂ catalytic monoliths with different metal loadings (Cu–Zn(A)/ZrO₂, Cu–Zn(B)/ZrO₂, and Cu–Zn(C)/ZrO₂ in Table 1). The results are shown in Fig. 5. The DME conversion followed the trend Cu–Zn(B)/ZrO₂ > Cu–Zn/ZrO₂ > Cu–Zn(C)/ZrO₂ > Cu–Zn(A)/ZrO₂, whereas the selectivity towards the reforming products, H₂ and CO₂ followed the trend Cu–Zn(A)/ZrO₂ > Cu–Zn/ZrO₂ > Cu–Zn(C)/ZrO₂ > Cu–Zn(B)/ZrO₂. These trends cannot be related to a different acidity of the samples (Table 1) and may be due to differences on surface composition and/or contact between Cu, Zn and the

Table 2

Catalytic performance at 753 K and S/C = 1.5 of the Cu–Zn/ZrO₂ monolith under different DME load and WHSV values.

WHSV (L h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	mol _{DME} h ⁻¹	Conv. (%)	Selectivity (%)			
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
2.3	5.3 × 10 ⁻³	26.7	71.8	27.1	0.8	0.3
4.5	5.3 × 10 ⁻³	23.2	71.7	26.2	1.7	0.4
6.8	5.3 × 10 ⁻³	15.0	71.4	26.1	2.1	0.4
9.0	5.3 × 10 ⁻³	13.8	71.5	25.7	2.5	0.4
11.3	5.3 × 10 ⁻³	14.2	71.1	25.7	2.9	0.4
11.3	2.7 × 10 ⁻³	56.0	70.4	25.4	3.7	0.4
11.3	1.1 × 10 ⁻²	10.4	70.9	25.2	3.4	0.4

support. Additional catalytic tests were carried out over the catalytic monolith Cu–Zn/ZrO₂, where a compromise between activity and selectivity was found. Several DME loads and WHSV values were tested at 753 K with S/C = 1.5 (Table 2). As expected, DME conversion increased as the WHSV decreased from 11.3 to 2.3 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹ (from 14.2 to 26.7%) but, interestingly, the increase of DME conversion did not affect the distribution of products, being H₂ and CO₂ the main products of the reaction. In fact, as the contact time increased, the extent of WGS reaction increased, according to a reaction scheme with consecutive reactions, and the amount of CO progressively decreased and that of H₂ and CO₂ increased. Also, a variation of the DME load from 2.7 × 10⁻³ to 1.1 × 10⁻² mol h⁻¹ had no significant effect on the product distribution, even at 56% DME conversion.

A stability test was performed over the Cu–Zn/ZrO₂ monolith at 753 K (S/C = 1.5, 2.7 × 10⁻³ mol_{DME} h⁻¹, WHSV ~16.6 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹) and the results were compared with those obtained over Cu/ZrO₂ in order to study the effect of Zn in the stabilization of Cu ensembles over ZrO₂. Fig. 6 shows the yields of H₂, CO₂, CO, and CH₃OH (on a DME converted basis) obtained for each catalytic monolith over time on stream. After a stabilization period of about 3 h, the Cu–Zn/ZrO₂ sample yielded a stable outlet stream with ~5.4 mol H₂/mol DME and ~1.9 mol CO₂/mol DME and a small amount of CO (0.9%) and CH₄ (0.3%). Methanol concentration was less than 50 ppm (the maximum values of mol H₂ and mol CO₂ with respect

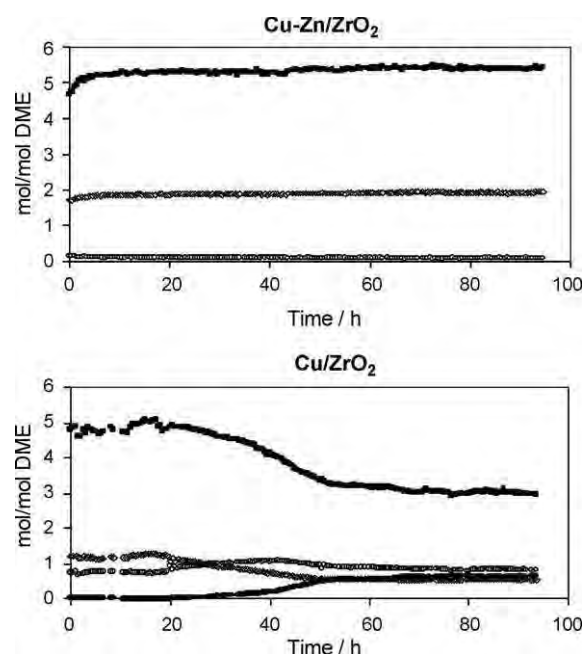


Fig. 6. Stability tests over Cu–Zn/ZrO₂ catalytic monolith (a) and Cu/ZrO₂ catalytic monolith (b) at 753 K (■ = H₂, ◇ = CO₂, ○ = CO, ● = CH₃OH). Experimental conditions: 2.7 × 10⁻³ mol_{DME} h⁻¹, S/C = 1.5 and WHSV ~16.6 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹.

to mol of DME converted as deduced from equation (3) are 6 and 2, respectively). Under these experimental conditions, the catalytic monolith was remarkably stable (Fig. 6a). In contrast, the sample Cu/ZrO₂ deactivated severely over time on stream (Fig. 6b). The decrease in H₂ and CO₂ yields was accompanied by a simultaneous increase in methanol yield. From this behavior, it can be inferred that the deactivation was likely originated by a decrease of Cu active surface area (sintering). This would explain the appearance of methanol due to DME hydration over ZrO₂ and the loss of methanol reforming activity. Therefore, the Cu–Zn/ZrO₂ monolith constitutes an active, selective, and stable catalyst for the steam reforming of dimethyl ether. The mild acidity of ZrO₂ is appropriate for DME transformation into methanol without promoting the formation of carbonaceous deposits, Cu is active for methanol reforming, and Zn promotes the WGS reaction and stabilizes the Cu ensembles.

4. Conclusions

Catalytic monoliths containing Cu, Zn, or Cu–Zn supported on CeO₂, ZrO₂, or CeO₂–ZrO₂ have been prepared, characterized by SEM, EDX, XRD, NH₃-TPD, and mechanical stability test, and tested in the dimethyl ether (DME) steam reforming reaction under various conditions. DME steam reforming occurred in two steps. First, DME transformed mainly into methanol over acidic sites, and then methanol was efficiently reformed into a mixture of H₂, CO, and CO₂ in the presence of Cu ensembles. ZrO₂-based catalytic monoliths performed better than their CeO₂-based counterparts, both in terms of DME conversion and selectivity into the reforming products, H₂ and CO₂. Monoliths containing CeO₂–ZrO₂ support exhibited a poor performance due to low acidity, which was related to the absence of tetragonal ZrO₂. The addition of Zn to supported Cu samples resulted in a strong enhancement of the water gas shift reaction, which lead to a remarkable selectivity improvement in terms of CO transformation into H₂ and CO₂. Among various formulations tested, a Cu–Zn/ZrO₂ monolith with [Zr]~[Cu]+[Zn] wt.% gave the highest H₂ yield. Over this sample, the selectivity was maintained under different DME conversion values obtained by varying the contact time and DME flow rate. A strong positive effect of Zn addition into the catalytic stability of ZrO₂-supported Cu was demonstrated by long-term catalytic tests. Catalyst coatings showed a good mechanical resistance for practical application.

Acknowledgement

This work has been funded through MEC grant ENE2006-06925.

References

- [1] V.V. Galvita, G.L. Semin, V.D. Belyaev, T.M. Yurieva, V.A. Sobyenin, *Appl. Catal. A* 216 (2001) 85–90.
- [2] K. Faungnawakij, Y. Tanaka, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. B* 74 (2007) 144–151.
- [3] T. Nishiguchi, K. Oka, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, S. Imamura, *Appl. Catal. A* 301 (2006) 66–74.
- [4] K. Oka, T. Nishiguchi, H. Kanai, K. Utani, S. Imamura, *Appl. Catal. A* 309 (2006) 187–191.
- [5] K. Takeishi, H. Suzuki, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 111–117.
- [6] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, *J. Power Sources* 155 (2006) 340–352.
- [7] K. Faungnawakij, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, *J. Catal.* 256 (2008) 37–44.
- [8] K. Faungnawakij, R. Kikuchi, T. Matsui, T. Fukunaga, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* 333 (2007) 114–121.
- [9] Y. Tanaka, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. B* 57 (2005) 211–222.
- [10] M. Nilsson, L.J. Pettersson, B. Lindström, *Energy Fuels* 20 (2006) 2164–2169.
- [11] V.A. Sobyenin, S. Cavallaro, S. Freni, *Energy Fuels* 14 (2000) 1139–1142.
- [12] J.J. Zou, C.J. Liu, Y.P. Zhang, *Energy Fuels* 20 (2006) 1674–1679.
- [13] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, *Fuel* 87 (2008) 1014–1030.
- [14] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, *J. Power Sources* 152 (2005) 87–96.
- [15] T. Fukunaga, N. Ryumon, S. Shimazu, *Appl. Catal. A* 348 (2008) 193–200.
- [16] T. Mathew, Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi, *Appl. Catal. A* 286 (2005) 11–22.
- [17] M. Nilsson, P. Jozsa, L.J. Pettersson, *Appl. Catal. B* 76 (2007) 42–50.
- [18] T. Matsumoto, T. Nishiguchi, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, S. Imamura, *Appl. Catal. A* 276 (2004) 267–273.
- [19] T.A. Semelsberger, K.C. Ott, R.L. Borup, H.L. Greene, *Appl. Catal. A* 309 (2006) 210–223.
- [20] T.A. Semelsberger, K.C. Ott, R.L. Borup, H.L. Greene, *Appl. Catal. B* 65 (2006) 291–300.
- [21] T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catal. Rev.* 43 (4) (2001) 345–380.
- [22] A.S. Deshpande, M. Niederberger, *Micropor. Mesopor. Mater.* 101 (2007) 413–418.
- [23] S.T. Korhonen, M.A. Bañares, J.L.G. Fierro, A.O.I. Krause, *Catal. Today* 126 (2007) 235–247.
- [24] H. Wanga, G. Lia, Y. Xueb, L. Lia, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 2790–2797.
- [25] P.H. Matter, U.S. Ozkan, *J. Catal.* 234 (2005) 463–475.
- [26] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnoet, I. Melian-Cabrera, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 219 (2003) 389–403.
- [27] J.L.G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, P. Porta, F. Cioci, R. Lavecchia, *Appl. Catal. A* 137 (1996) 327–348.
- [28] Y. Suwa, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, *Appl. Catal. A* 267 (2004) 9–16.
- [29] N. Iwasa, T. Mayanagi, W. Nomura, M. Arai, N. Takezawa, *Appl. Catal. A* 248 (2003) 153–160.

CRISTIAN LEDESMA
MONTserrat DOMÍNGUEZ
NÚRIA JIMÉNEZ
EDUARDO LÓPEZ
JORDI LLORCA



Jordi Llorca

Hydrogen generation from renewables

Steam reforming of ethanol and dimethyl ether over structured catalysts

ABSTRACT

Ethanol and dimethyl ether can be efficiently reformed with steam over appropriate catalysts for generating hydrogen. Both substrates provide a valuable example of the use of renewable chemicals for energy applications. At temperatures as low as 623 K, a mixture of ethanol and water at $S/C=1.5$ can yield as much as 92 percent H_2 over honeycomb structures coated with cobalt-based catalyst layers, with only 1 percent carbon monoxide. Dimethyl ether can be similarly reformed at 823 K. At $S/C=1.5$, hydrogen yields up to 80 percent are obtained over honeycombs coated with copper-zinc supported over ZrO_2 . The performance of these systems improves considerably by using microreaction technologies, not only by increasing the surface-to-volume ratio, but also for allowing autothermal regimes.

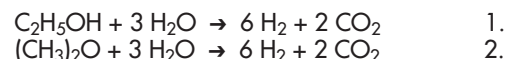
KEYWORDS

Hydrogen, steam reforming, bio-fuel, ethanol, dimethyl ether, catalytic monolith, microreactor.

INTRODUCTION

Motivated by the possibility of using hydrogen as an energy carrier and the growing implementation of fuel cells, hydrogen production technologies are currently being investigated and developed thoroughly. Catalytic steam reforming of fuels has attracted much attention as an efficient technology for hydrogen production because it provides high hydrogen production yields at reasonable cost (1, 2). In addition, it can be used for supplying hydrogen to portable fuel cells while avoiding safety and storage issues related to gaseous or liquid hydrogen. Among several substrates, the use of alcohols for steam reforming is attractive due to their high volumetric energy density, low cost, safety, and easy transportation. In particular, methanol and ethanol are preferred since they are renewable fuels that can be readily

produced from biomass (Figure 1). It merits to be highlighted that a bioalcohol-to- H_2 system is CO_2 neutral. Dimethyl ether (DME) is also considered a promising candidate for reforming technologies (3). The steam reforming of DME is performed in two consecutive steps; namely the hydrolysis of DME to form methanol over a solid acid catalyst, followed by the steam reforming of methanol. The relatively inert, non-corrosive and non-carcinogenic character of DME may help to promote its practical usage with respect to harmful methanol. The overall reactions for both ethanol and DME steam reforming yields 6 mol H_2 per mol of substrate and half of H_2 originates from water:



In practice, however, the reforming processes are never complete and usually compete with secondary, undesired reactions, such as decomposition to carbon monoxide and methane, reverse water gas shift, methanation, dehydration and polymerization into C_{2+} hydrocarbons, carbon deposition, etc. For that reason, the election of an appropriate catalyst is crucial for achieving large H_2 yields and long lifetime.

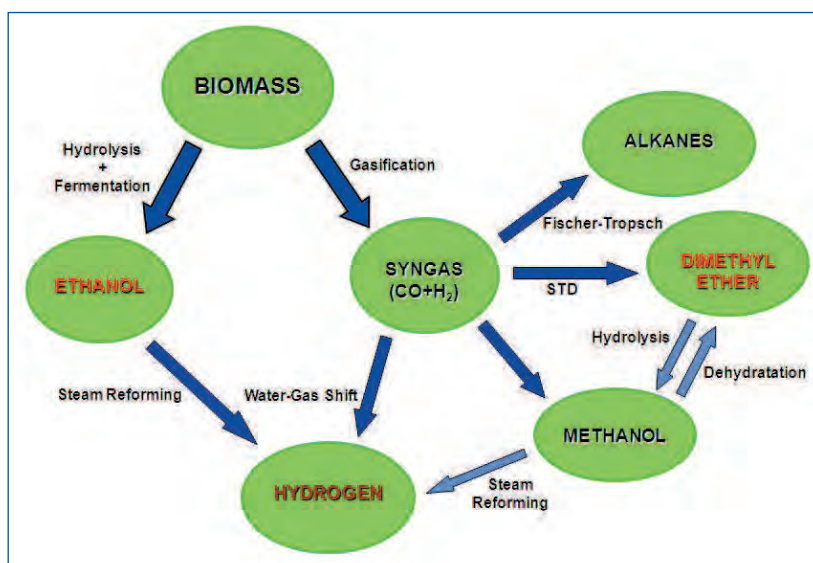


Figure 1. Common routes for hydrogen production from biomass-derived renewables

Considerable work has been carried out on catalytic steam reforming of methanol and ethanol for hydrogen production using conventional packed bed reactors (4-6), but the use of structured and micro-structured catalytic wall reactors is relatively new. In addition to compactness and light weight, the advantages of catalytic walls and microreactors include rapid mass and heat transport due to large surface area to volume ratios, low pressure drop and no reactor blocking, good structural and thermal stability, and precise control of process conditions with higher product yields. Micro-structured reactors also provide built-in safety because large volumes are avoided.

Numerous micro-devices for on-site production of hydrogen from methanol steam reforming at 533-723 K have been reported (4), but although catalytic ethanol steam reforming is gaining interest rapidly, the higher temperatures required for C-C bond breaking has prevented extensive work in this field (7, 8). The use of structured catalytic wall reactors for the steam reforming of DME has been reported very recently over Pd-Pt-Zn/Al₂O₃ (9) and Cu-Zn/CeO₂-ZrO₂ (10) catalytic honeycombs. Monolithic supports can be an attractive replacement for conventional catalytic pellets because they offer many advantages in terms of efficiency, cost and operation conditions (11).

STEAM REFORMING OVER HONEYCOMBS

Low-temperature ethanol steam reforming

Currently, the generation of hydrogen through bioethanol steam reforming at low temperature is being widely investigated (5, 6). The reaction (equation 1) has been extensively studied over catalysts based on Ni, Ni/Cu, Co, and noble metals (Pd, Pt, Rh and Ru) (12, 13).

The reaction is reversible and highly endothermic, which accounts for the requirement of reforming temperatures usually above 873 K.

At such high temperatures ethanol is mainly reformed into a mixture of H₂ and CO, and it is necessary

to pass the reformat through a water gas shift reactor in order to generate further hydrogen and eliminate CO. However, cobalt-based catalysts are particularly effective for ethanol steam reforming (ESR) at lower temperatures, 623-673K, where the water gas shift reaction is also operative. We have developed several preparation procedures for developing cobalt-based catalytic honeycombs and tested them in ESR.

Outstanding results in terms of stability, fast activation, and fast response in oscillating environments for hydrogen supply were obtained over honeycombs coated with cobalt nanoparticles dispersed in aerogels (14). Aerogels are extremely light materials obtained by removing the solvent from gels under supercritical conditions. The result is an open porous material with very high surface area and excellent mass transfer properties that favour the accessibility to the catalytically active centres (15).

A typical preparation procedure involved immersion of monoliths into a sol of silica precursor tetraethoxyorthosilicate (TEOS), incomplete gelation using water-ethanol as solvent and HNO₃-HF as catalysts, complete gelation under

Ethanol and dimethyl ether can be efficiently reformed with steam over appropriate catalysts for generating hydrogen.

continuous rotation in liquid ethanol, and subsequent impregnation of the cobalt precursor (16). Finally, monoliths were dried under supercritical conditions of ethanol (6.28 MPa, 516 K). A BET surface area of 645 m² g⁻¹ and an average BJJ pore size of 19 nm were estimated. Catalytic honeycombs activated at very low temperature (580-590K), were resistant to oxidation (563-613K), exhibited good selectivity towards the reforming products, H₂ and CO₂, and did not deactivate after 100 h of continuous operation under ESR conditions.

On-board reformers may benefit from these honeycombs coated with catalytic aerogels since they can be heated to the reaction temperature in air (i.e. they do not require long activation treatments prior to use) and they are stable under start-up/shut down-cycles.

Dimethyl ether steam reforming

Traditionally, DME is obtained industrially from syngas through a two-step process using copper-based and zeolite catalysts, although a one-step method called STD process (synthesis gas-to-dimethyl ether) has been recently developed for the synthesis of DME in a single reactor with hybrid catalysts (17). DME can be produced from renewable sources as well, such as biomass-derived syngas and methanol. A bifunctional catalyst is needed to carry out the steam reforming of DME (equation 2). To our best knowledge, there was only one work with catalytic monoliths with Pd-Pt-Zn systems supported on alumina or zeolites and they were used for autothermal reforming of DME (9). This encouraged us to undertake a survey of new honeycomb catalysts for DME steam reforming.

We have prepared a wide range of new catalytic formulations using ionic oxides with acidic and redox properties as supports and Pd, Cu, and/or Zn as active phases. The honeycomb structures were first washcoated with the support particles (CeO₂, ZrO₂, CeO₂-ZrO₂, MnO₂, SnO₂, Al₂O₃, WO₃ and WO₃-ZrO₂), and then the active phases were incorporated to the support using various impregnation methods and characterized

by electron microscopy and X-ray diffraction techniques as well as by NH₃-TPD analysis.

Among catalytic honeycombs loaded with Cu and/or Zn, the best performance in terms of activity, stability and selectivity was obtained over monoliths containing a mixture of copper and zinc as active phase and ZrO₂ as support.

A comparison of selectivity values obtained over honeycombs coated with ZrO₂ and Cu-Zn/ZrO₂ is shown in Figure 2.

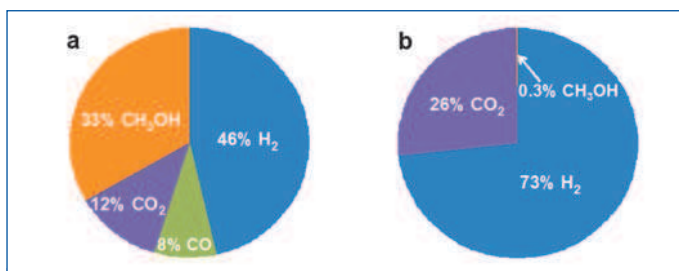


Figure 2. Product distribution obtained under dimethyl ether steam reforming conditions over ZrO₂ (a) and Cu-Zn/ZrO₂ (b) catalytic honeycombs at 693 K and S/C=1.5

Over ZrO_2 , the simultaneous occurrence of methanol and reforming products at the reactor outlet evidences that the support is not only adequate for the hydration of DME into methanol (first step of the reforming process), but also to initiate the second step of the reforming process, which is the steam reforming of methanol. The addition of Cu and Zn to ZrO_2 honeycombs results in the main transformation of DME into the reforming products, H_2 and CO_2 , providing a new and cheap material for the production of hydrogen from a renewable source.

AUTOTHERMAL REFORMING OVER MICROCHANNEL REACTORS

Reforming reactions show strong thermal effects and conventional fixed-bed reactors exhibit poor heat transfer characteristics. Microchannel metal reactors with cross sections of the channels below 0.5 mm^2 have been therefore introduced in recent years to achieve better heat transfer rates in hydrogen production technologies. In addition to miniaturization and the achievement of remarkable increases on the specific contact area, the small dimensions of microchannels allow better reaction control by achieving previously inaccessible residence times and flow pattern homogeneity. Also, microreactors appear as a novel technology for boosting the implementation of on-board generation of hydrogen for mobile applications, thus avoiding limitations imposed by hydrogen storage.

However, the deposition of thin catalysts layers and their adherence onto the metallic substrates is challenging and novel methods are currently being developed (18).

We have recently reported a microreactor for the generation of hydrogen from ethanol under autothermal regime (8).

A two-side platelet microreactor with hemicylindrical microchannels was designed and manufactured (see Figure 3) for transferring the heat released during ethanol total

catalytic oxidation over a $CuMnO_x$ catalyst ($\Delta H_{673}^\circ = -1262.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) in one side of the platelet to its reverse side, where ethanol steam reforming occurred at low temperature over a CoO_x-ZnO catalyst ($\Delta H_{673}^\circ = +208.4 \text{ kJ mol}^{-1}$). The overall efficiency of the microreactor, determined by comparing the amount of ethanol required in the combustion side for autothermal operation with respect to the amount dictated by thermodynamics and by considering the amount of hydrogen generated with respect to stoichiometric values, was about 70 percent.

ESR OVER Si MICROMONOLITHS. A NEW TURN ON THE SCREW

The rapidly growing market for power sources for new portable electronic devices has moved researchers to investigate in the development of miniaturized fuel cell systems, including hydrogen production and purification stages (19). However, conventional microreactor technologies can hardly reach channels dimensions under 0.1 mm . In recent pioneering work, we have reported the breakthrough application of micromonolithic silicon layers for hydrogen production by ethanol steam reforming (20, 21). Channel diameters $\sim 3\text{-}4 \text{ }\mu\text{m}$ with a density of channels of ca. 4×10^4

Outstanding stability, fast activation, and fast response in oscillating environments for hydrogen supply are obtained over honeycombs coated with metal nanoparticles dispersed in aerogels

channels mm^{-2} are achieved through photo-assisted electrochemical etching in ca. 200 m -height silicon wafers. A perfectly parallel array of channels are obtained with a depth/diameter ratio >65 . By means of a novel deposition method, the walls of the channels can be successfully coated with homogeneous thin layers of cobalt catalysts.

With the resultant geometry, the specific contact area increases up to fabulous values of $3 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$.

We have implemented *in-series* several functionalized

silicon wafers of 16 mm diameter, with ca. 8×10^6 channels each, inside a stainless steel casing. In addition to inlet/outlet conduits and flow direction facilities, the casing includes a preheating/evaporation section and place to house electrical microcartridges to provide the heat of reaction and evaporation and to fix the operation temperature of the system. A snapshot of the manufactured microreformer is shown in Figure 4. The unit was tested successfully for ESR under practical operating conditions. Non-diluted ethanol/water liquid mixtures were fed directly using a pump. A parametric sensitivity study regarding operation

temperature ($673\text{-}773 \text{ K}$), feed concentration ($S/C=1.5\text{-}6.5$) and residence time ($3\text{-}90 \text{ ms}$) was also performed to find optimal operation windows. Results were analyzed by means of a GC . The fuel conversion, products selectivity, H_2 specific production rate and catalyst long-term stability were evaluated at atmospheric pressure to quantify the reaction performance. Almost complete ethanol conversions were achieved for residence times

of $70\text{-}80 \text{ ms}$. As reported in Figure 4, a typical selectivity distribution accounts for 64 percent H_2 , 25 percent CO_2 , 3 percent CO and 7 percent CH_4 , with negligible quantities (<1 percent) of other by-products or intermediates (e.g., acetone, acetaldehyde, ethylene).

Specific production rates exceeding 3.2 L_N of H_2 per mL of liquid fed and cm^3 of micromonolith are possible due to the great geometric area of the micromonolith. Long term tests (24 h non-stop operation) show remarkable constancy in selectivity profiles and hydrogen productivity. After more than 250 h operation at realistic conditions not signs of catalyst deactivation are observed. Summing up, micromonolithic silicon substrates have been successfully functionalized and implemented for hydrogen production via ethanol steam reforming towards portable-fuel-cell feeding. This novel

Microreactors appear as a novel technology for boosting the implementation of on-board generation of hydrogen for mobile applications, thus avoiding limitations imposed by hydrogen storage

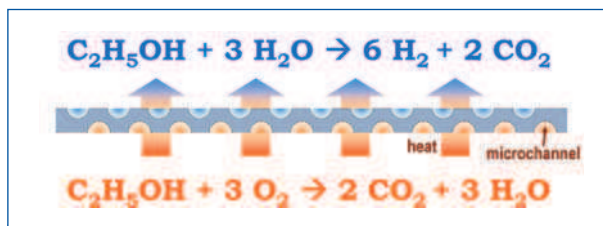


Figure 3. Two-side microchannel reactor for autothermal reforming of ethanol. Each side is coated with appropriate catalyst. The heat released in the ethanol oxidation side is transferred to the reforming side where hydrogen is selectively produced

concept represents a landmark on miniaturization technologies in general and on micro-scale energy production in particular.

CONCLUSION

Steam reforming of renewable ethanol and dimethyl ether represents a valuable route for the generation of hydrogen and has the advantage that it requires a limited amount of additional infrastructure for implementation. At present, suitable catalysts for selective ethanol and dimethyl ether steam reforming are being developed, but their use on structured wall reactors for industrial application is still under way. Among them, aerogel-based coated structures appear very promising due to very high mass transfer rates and ability to disperse highly active metal nanoparticles. We have shown an excellent catalytic performance of Co-

Micromonolithic silicon substrates have been successfully functionalized and implemented for hydrogen production towards portable-fuel-cell feeding

SiO₂ aerogels deposited onto commercial honeycombs for ethanol steam reforming at low temperature. In addition, the catalytic device is activated rapidly under reaction conditions and no conditioning of the catalyst is required prior to use. Microreactors based on silicon micromonoliths together with integrated downstream hydrogen separation by means of dense metal membranes or carbon monoxide selective

oxidation/methanation hold a promising future for the effective on-site/on-demand generation of hydrogen from renewables in portable fuel cell applications. Due to their extremely high specific surface area, silicon micromonoliths show remarkable reaction rates per unit volume, even operating with residence times in the order of milliseconds. The reproducibility achieved on the support geometry and the good thermal conductivity of the silicon matrix itself strongly prevents from formation of local hot spots in autothermal processes and nearly isothermal conditions are feasible along with appropriate reaction rates.

REFERENCES AND NOTES

- R.M. Navarro, M.A. Peña et al., *Chem. Rev.* **107**, pp. 3952-3991 (2007).
- G. Kolb, *Fuel Processing for Fuel Cells*, Wiley-VCH Weinheim, pp. 1-434 (2008).
- K. Oka, T. Nishiguchi et al., *Appl. Catal. A: Gen.* **309**, pp. 187-191 (2006).
- D.R. Palo, R.A. Dagle et al., *Chem. Rev.* **107**, pp. 3992-4021 (2007).
- P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.* **117**, pp. 39-49 (2006).
- A. Haryanto, S. Fernando et al., *Energy Fuels* **19**, pp. 2098-2106 (2005).
- Y. Men, G. Kolb et al., *Process Saf. Environ. Protect.* **85**, p. 413-418 (2007).
- A. Casanovas, M. Saint-Gerons et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, pp. 1827-1833 (2008).
- M. Nilsson, P. Jozsa et al., *Appl. Catal. B: Environ.* **76**, pp. 42-50 (2007).
- C. Ledesma, J. Llorca, *Chem. Eng. J.*, doi:10.1016/j.cej.2009.03.055 (2009).

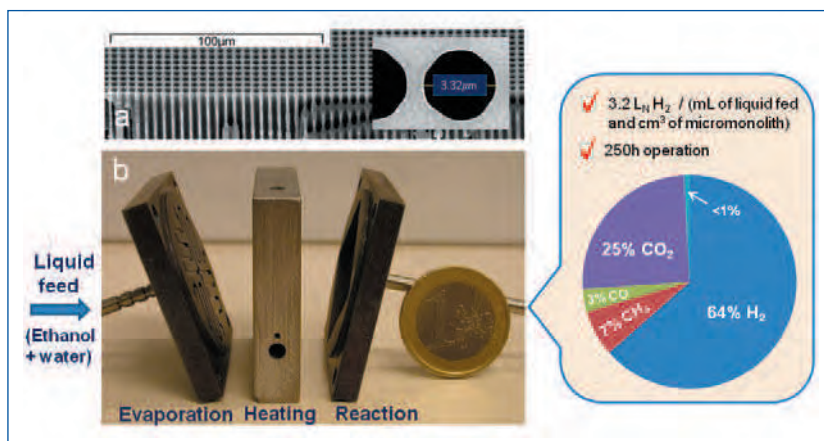


Figure 4. a) SEM image of a silicon micromonolith with detail of a single channel. b) Photograph of the dismantled microreactor for hydrogen production, with its three main sections and inlet/outlet pipes. The silicon micromonoliths are implemented in the "reaction" section. A typical performance is also presented

- T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers et al., *Catal. Rev.* **43**, pp. 345-380 (2001).
- A. Casanovas, C. de Leitenburg et al., *Catal. Today* **138**, pp. 187-192 (2008).
- H. Idriss, M. Scott et al., *ChemSusChem* **1**, pp. 905-910 (2008).
- M. Domínguez, E. Taboada et al., *Catal. Today* **138**, pp. 193-197 (2008).
- G.M. Pajonk, *Catal. Today* **35**, p. 319 (1997).
- J. Llorca, M. Domínguez et al., WO 2009/010621.
- K. Sun, W. Lu et al., *Appl. Catal. A: Gen.* **252**, pp. 243-249 (2003).
- R. Nedyalkova, A. Casanovas et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, pp. 2591-2599 (2009).
- Y. Kawamura, N. Ogura et al., *Chem. Eng. Sci.* **61**, pp. 1092-1101 (2006).
- J. Llorca, A. Casanovas et al., *J. Catal.* **255**, pp. 228-233 (2008).
- A. Casanovas, M. Domínguez et al., *Catal. Today* **143**, pp. 32-37 (2009).

CRISTIAN LEDESMA, MONTSERRAT DOMÍNGUEZ,
NÚRIA JIMÉNEZ, EDUARDO LÓPEZ, JORDI LLORCA*

*Corresponding author
Universitat Politècnica de Catalunya
Institut de Tècniques Energètiques
Diagonal 647, ed. ETSEIB
Barcelona, 08028, Spain



Hydrogen production by steam reforming of dimethyl ether over Pd-based catalytic monoliths

Cristian Ledesma^a, Umit S. Ozkan^b, Jordi Llorca^{a,*}

^a Institut de Tècniques Energètiques and Centre de Recerca en Nanoenginyeria, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Diagonal 647, Ed. ETSEIB, 08028 Barcelona, Spain

^b The Ohio State University, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, 140 W, 19th Avenue, Columbus, OH 43210, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 June 2010

Received in revised form 20 October 2010

Accepted 6 November 2010

Available online 12 November 2010

Keywords:

Hydrogen

Dimethyl ether

Steam reforming

Catalytic monolith

Palladium

ABSTRACT

Catalytic monoliths based on palladium supported on several inorganic oxides were prepared and characterized by XRD, HRTEM and NH₃-TPD. The role of palladium and support in the dimethyl ether steam reforming reaction under a steam-to-carbon S/C = 1.5 at 473–823 K was evaluated. The best catalytic performance in terms of hydrogen yield and low CH₄ production was obtained over Pd/ZrO₂ catalytic monolith. There is no apparent correlation between the hydrogen yield and acidity of the support and/or palladium dispersion, indicating that the interaction between Pd particles and the support may be a key factor in determining the catalytic performance. The reaction mechanism was studied by DRIFTS experiments. In addition to favor hydrogen recombination, Pd facilitates the formation of a methoxy intermediate species and its subsequent evolution into a reactive formate species.

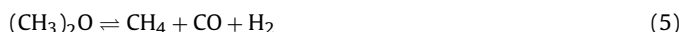
© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Fuel cells are attracting much attention as power generation devices applicable to both automobile and stationary uses due to their high efficiency and adaptability, but also for being a clean technology [1–4]. They can produce electricity directly from chemical energy by consuming hydrogen and oxygen and producing only water. Hydrogen is mainly obtained from fossil fuels, but in order to develop a more sustainable energy model, it is desirable to incorporate renewable sources to the generation of hydrogen [5,6]. The most attractive method to produce hydrogen from renewable bio-derived liquids is the steam reforming due to its high H₂ yield. Dimethyl ether (DME) is one of the most promising hydrogen sources because it has several advantages such as high hydrogen-to-carbon ratio and non-toxicity and because it can be handled, stored and transported easily since it can be liquefied at low pressure [7–9]. A novel method called STD process (synthesis gas-to-dimethyl ether) has been recently developed for the direct synthesis of DME from the product of the gasification of biomass (CO and H₂) in a single reactor [10–12].

The steam reforming of DME (Eq. (1)) involves two consecutive reactions. Ideally, the first step is the hydration of DME to form methanol (Eq. (2)) and the second step is the steam reforming of methanol (Eq. (3)) [13]. However, other reactions are involved, such

as the water gas shift (Eq. (4)), DME decomposition (Eq. (5)) and CO and CO₂ methanation (Eqs. (6) and (7)).



A solid acid catalyst (e.g. Al₂O₃, ZrO₂, zeolites or WO₃) is needed to convert DME into methanol, whereas there are two main catalytic systems for the steam reforming of methanol: a copper-based or a palladium-based catalytic system [14–17]. There are several examples in the literature of powder catalysts using different solid acids and copper or zinc as active metals for DME steam reforming, but there are fewer examples of using palladium as active metal and usually they are compared with other noble metals such as platinum or rhodium [8,18,19]. Although catalysts in fine powder form are commonly used in many laboratory-scale studies, they are not appropriate for real applications due to attrition and pressure drop risks. Catalytic monoliths offer many operational advantages over conventional catalysts [20]. To the best of our knowledge, there are only two examples using catalytic monoliths for the steam reforming of DME. They are either based on Pd–Pt–Zn systems supported

* Corresponding author. Tel.: +34 93 401 17 08; fax: +34 93 401 71 49.
E-mail address: jordi.llerca@upc.edu (J. Llorca).

on Al₂O₃ or zeolites for autothermal reforming of DME [19], or based on Cu–Zn systems supported on CeO₂–ZrO₂ [21]. In this work we have extended the study of catalytic monoliths in the steam reforming of DME by using palladium as the active metal supported over a wide range of inorganic oxides.

2. Experimental

2.1. Preparation of catalytic monoliths

400 cpsi (cells per square inch) cordierite monolith cylinders with a diameter of 2 cm and a length of 2 cm were used. They were obtained by cutting larger monolith pieces with a diamond saw. Monoliths were first coated with CeO₂, ZrO₂, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, MnO₂, SnO₂, Al₂O₃, WO₃ or WO₃–ZrO₂ (molar ratio WO₃:ZrO₂ = 1:1) and then palladium was incorporated by incipient wetness impregnation. The different oxide supports were coated onto the monolith walls from aqueous solutions of nitrate (Mn(NO₃)₂·H₂O) or chloride (CeCl₃·7H₂O, ZrOCl₂·8H₂O, SnCl₄·5H₂O, WCl₆) salts or a boehmite suspension as precursors. Monoliths were dried at 373 K under continuous rotation and then calcined in air (CeO₂ and ZrO₂ at 773 K; MnO₂ at 673 K; SnO₂ at 823 K; Al₂O₃ 723 K and WO₃ at 1023 K). This procedure was repeated several times in order to obtain the desired weight gain (10–12%, w/w) for each support. Palladium (1%, w/w with respect to the support) was loaded over the monoliths coated with the supports by one-step incipient wetness impregnation from a Pd(NO₃)₂·xH₂O ethanolic solution. The resulting monoliths were finally dried at 373 K under continuous rotation and then calcined in air at 773 K for 3 h. All these catalysts were also prepared as fine powder samples, following exactly the same procedure to complete their characterization.

2.2. Characterization techniques

High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) was carried out to study palladium dispersion and particle size using a JEOL JEM 2010F electron microscope equipped with a field emission source at an accelerating voltage of 200 kV. The powder catalysts were suspended in ethanol for about 1 min under ultrasonic treatment before they were deposited onto copper grids covered with perforated carbon. About one hundred particles were analyzed in each sample for particle size distribution determination. Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of the powder catalysts were collected at a step width of 0.02° and a dwell time of 1 s at each step using a Bruker D8 instrument equipped with a Cu target and a monochromator. Ammonia-temperature programmed desorption (NH₃-TPD) analysis was performed to determine the acidity of the catalytic monoliths. Samples were first heated at 773 K under He for 10 min and then 9 mL min⁻¹ NH₃ were passed over the samples at 323 K for 5 min. The system was then flushed with He until no NH₃ signal was detected by mass spectrometry (MKS Cirrus) and finally NH₃-TPD was conducted up to 873 K at 10 K min⁻¹. Methanol- and DME-TPD were studied using diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFTS). These experiments were performed in situ over powder catalysts using a Thermo Nicolet 6700 FTIR spectrometer furnished with a liquid nitrogen-cooled MCT detector and an environmental chamber. Spectra were averaged over 500 scans in the mid-IR range (650–4000 cm⁻¹) at a nominal 4 cm⁻¹ resolution. Prior to the collection of spectra, the samples were heated under He at 773 K and then reduced in situ under 5% H₂/He at 573 K for 1 h. The background spectra were taken at different temperature intervals under He. The sample was then exposed to a steady stream of 10% DME/He or 10% methanol/He for 1 h followed by flushing under He for 30 min. The spectra were subsequently collected at different temperatures up to 873 K.

Table 1
Characteristics of the catalysts prepared in this work.

Catalyst	% w/w ^a	mmol NH ₃ /g cat ^b	Pd size ^c (nm)	Dispersion ^c (%)
Pd/CeO ₂	11.4	9.9	2	56
Pd/ZrO ₂	11.5	6.8	5–6	20
Pd/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	11.6	3.1	2	56
Pd/MnO ₂	11.2	1.6	3–6	25
Pd/SnO ₂	11.2	7.3	5	22
Pd/Al ₂ O ₃	13.3	27.8	5–8	17
Pd/WO ₃	11.1	1.2	11–12	10
Pd/WO ₃ –ZrO ₂	11.8	4.2	7	16

^a Chemical composition reported as weight percent with respect to monolith weight.

^b Acidity values calculated from NH₃-TPD.

^c Pd particle size and dispersion calculated from HRTEM.

2.3. Catalytic tests

Dimethyl ether steam reforming was carried out at atmospheric pressure over the catalytic monoliths in a stainless steel tubular reactor under a total flow rate of 100 mL min⁻¹. DME (1 STP mL min⁻¹) and H₂O were fed separately at a DME:H₂O molar ratio of 1:3 (stoichiometric value) and the mixture was balanced with N₂. The effluent of the reactor was monitored on line with an Agilent 3000A micro-GC equipped with PLOT U, Stabilwax and 5 Å Molsieve columns, which allowed a careful quantification of H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, CH₃OH and CH₃OCH₃ concentrations. All lines were heated at 323 K to avoid condensation. The catalytic monoliths were first pretreated inside the reactor with a 10% H₂/He mixture (50 mL min⁻¹) at 573 K for 2 h. Then the temperature was lowered to 473 K under He flow and the reaction mixture was introduced at this temperature. The reaction was followed from 473 to 823 K (2 K min⁻¹). Monoliths operated under isothermal conditions as deduced from temperature monitoring inside the channels, located either in contact with the stainless steel housing wall or at the center of the reactor. Conversion, selectivity and yield values are defined as follows:

$$\text{DME conversion (\%)} = \frac{n_{\text{DMEconv}}}{2 \times n_{\text{DMEin}}} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Selectivity to } C_i \text{ species (\%)} = \frac{n_{C_i}}{\sum n_{C_i}} \times 100 \quad (9)$$

$$C_i \text{ yield (\%)} = \frac{\% \text{DME}_{\text{conversion}} \times \% \text{selectivity}_{C_i}}{100} \quad (10)$$

where n_{DMEconv} represents the number of moles of DME converted measured as the sum of moles of CO₂, CO, CH₄ and CH₃OH at the reactor outlet and n_{DMEin} is the initial moles of DME.

3. Results and discussion

3.1. Structural characterization

Table 1 compiles all the catalytic monoliths prepared in this work, including % weight of catalyst with respect to total weight of catalytic monolith, ammonia uptake (mmol NH₃/g cat), palladium particle size and Pd dispersion. We have determined the acidity of all the supports studied in this work directly over the catalytic monoliths using the NH₃-TPD technique, as explained in Section 2.2. For HRTEM and XRD characterization, powder catalysts were used. Particle size of each support was determined by both X-ray diffraction (Scherrer equation [22]) and HRTEM analysis and a reasonable agreement was found (deviation within 10%). Pd particle size and dispersion were calculated from HRTEM results. No differences were encountered between powder samples and monolith coating particles. The average particle diameter was cal-

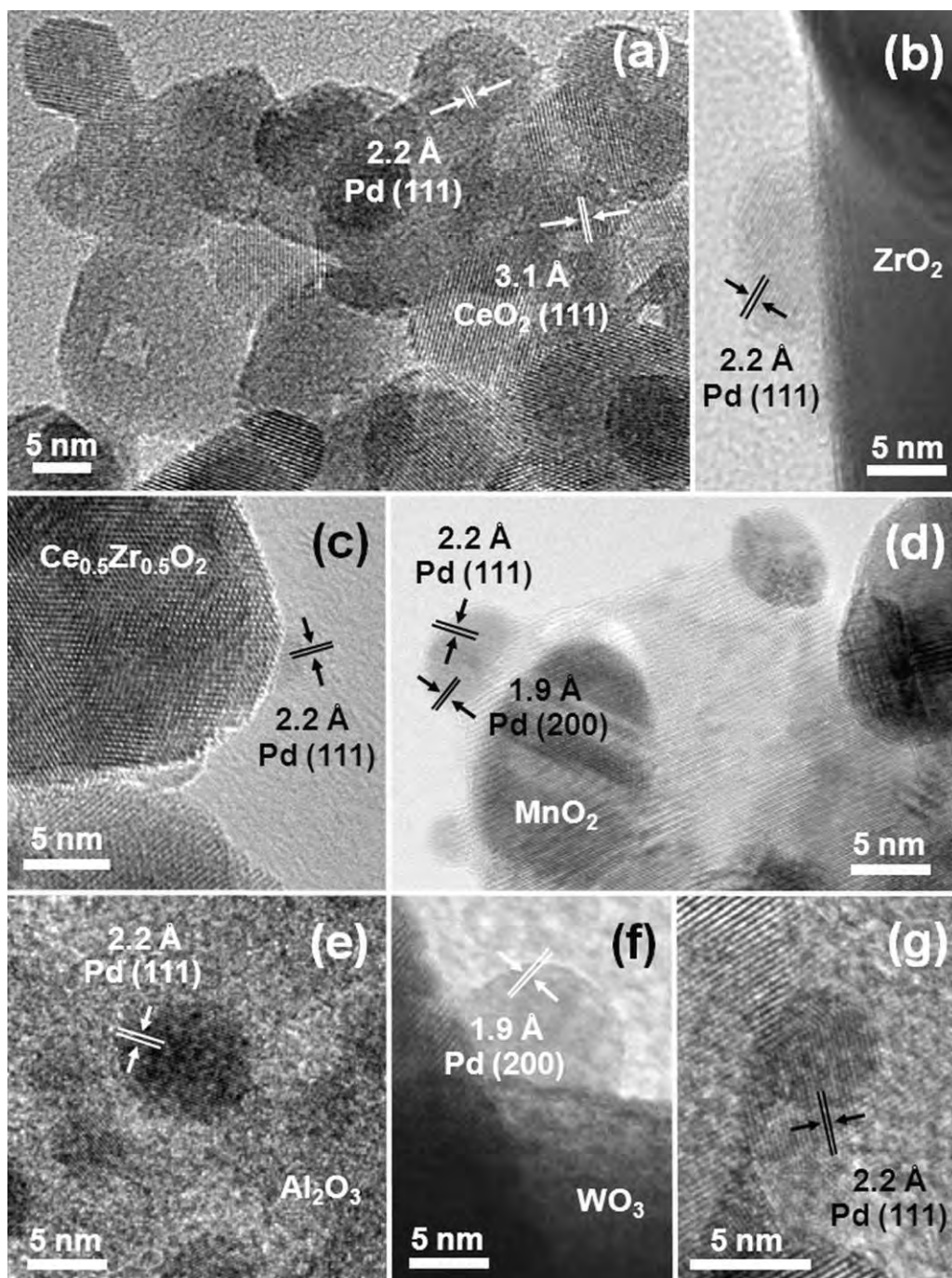


Fig. 1. HRTEM images corresponding to catalysts Pd/CeO₂ (a), Pd/ZrO₂ (b), Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (c), Pd/MnO₂ (d), Pd/Al₂O₃ (e), Pd/WO₃ (f) and Pd/WO₃-ZrO₂ (g).

culated from the mean diameter frequency distribution with the formula: $d = \sum n_i d_i / \sum n_i$, where n_i is the number of particles with particle diameter d_i in a certain range. The Pd dispersion was calculated from the Pd crystallite size and assuming a spherical shape of Pd particles and a number of surface Pd atoms per unit area equal to polycrystalline metal surface (1.27×10^{19} atoms m^{-2} [23]). Pd/CeO₂ showed a fluorite crystal structure of the support by XRD, as expected [24]. Fig. 1a shows a representative HRTEM image of the catalyst. Faceted CeO₂ particles of 7–15 nm in size constitute the support. Pd metal particles of about 2 nm in size are well dispersed over the CeO₂ crystallites and characterized by lattice fringes at 2.2 Å, which correspond to the Pd (111) crystallographic plane. The crystalline structure of ZrO₂ in the Pd/ZrO₂ sample is a mix-

ture of 85% tetragonal and 15% monoclinic phases, as determined by XRD. The use of zirconium(IV) oxochloride as a precursor for ZrO₂ synthesis causes the major proportion of tetragonal phase [25] with a mean particle size of 10–15 nm. Pd metal particles are also well dispersed over ZrO₂ and their size distribution is centered at 5–6 nm. Fig. 1b shows a representative Pd particle anchored over a ZrO₂ crystallite exhibiting lattice fringes at 2.2 Å of Pd (111). The Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalyst contains Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ support particles of tetragonal structure measuring 7–9 nm in size as deduced by XRD and HRTEM. Lattice fringes at 3.3 and 1.6 Å correspond to (111) and (211) planes of a tetragonal solid solution of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, respectively. No segregated CeO₂ or ZrO₂ particles were observed. Fig. 1c shows a typical Pd particle of about 2 nm in diameter observed

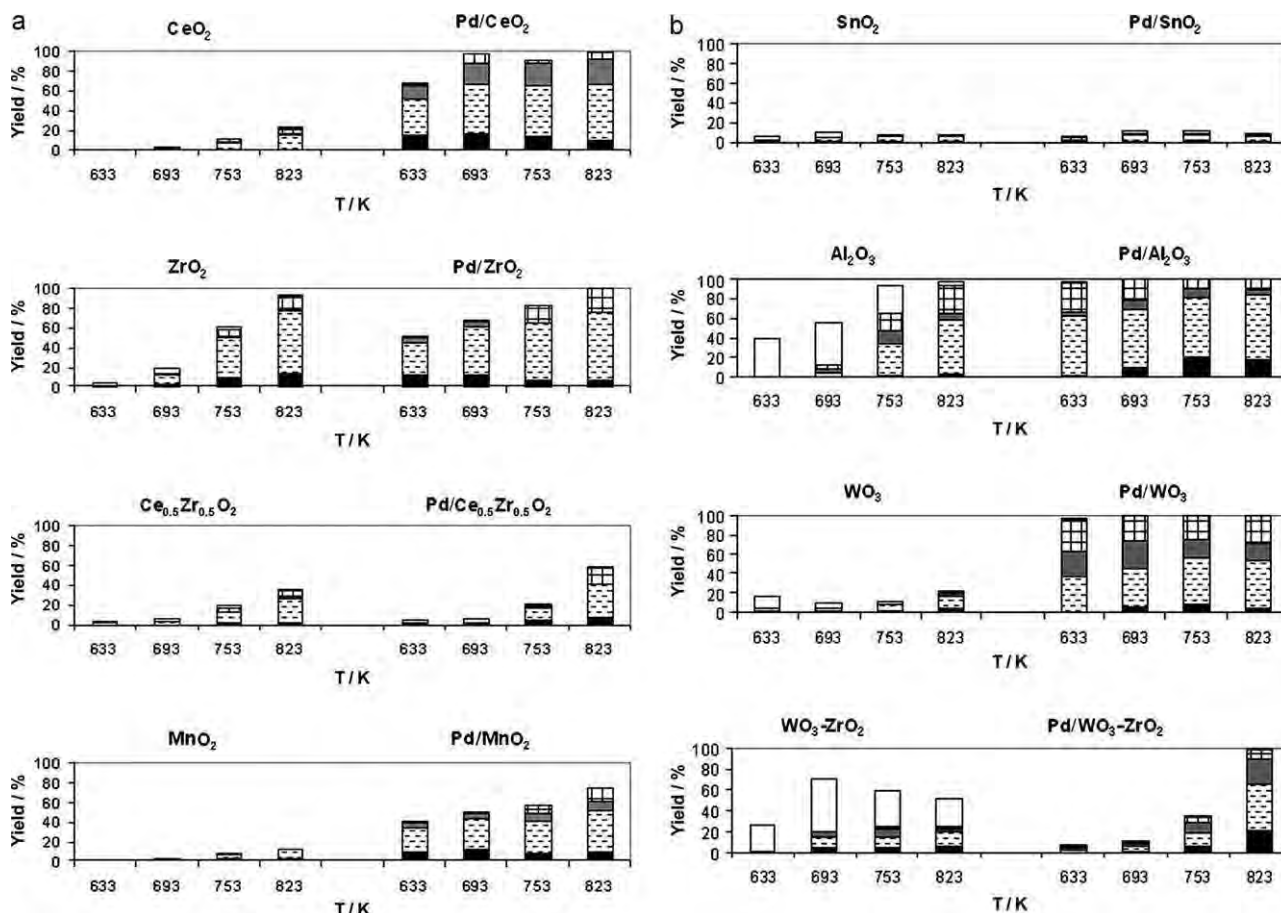


Fig. 2. Catalytic performance under DME steam reforming conditions (■: CO₂, □: H₂, ■: CH₄, ▨: CO, □: CH₃OH). Experimental conditions: 1 mL DME min⁻¹, S/C = 1.5 and VHSV ~ 1500 h⁻¹.

in this catalyst. (1 1 1) crystallographic plane of Pd metal is identified at 2.2 Å. In Pd/MnO₂, cubic MnO₂ particles of ca. 20 nm in size are observed by XRD. A representative image of this sample is shown in Fig. 1d. Several Pd particles (3–6 nm) are identified by lattice fringes at 2.2 and 1.9 Å, which are ascribed to Pd (1 1 1) and Pd (2 0 0), respectively. Tetragonal SnO₂ particles of 10–13 nm are found in Pd/SnO₂. In this sample it was difficult to accurately determine the size distribution of Pd particles due to a low statistics, but a mean Pd diameter value of about 5 nm was determined. Pd/Al₂O₃ catalyst is composed of a mixture of γ -Al₂O₃ support particles in the 4–8 nm size range and Pd metal particles of 5–8 nm in diameter (Fig. 1e). Large monoclinic WO₃ particles (>70 nm) are detected in Pd/WO₃ catalyst. Fig. 1f shows a representative Pd particle of ca. 10 nm in size anchored over a WO₃ crystallite with lattice fringe at 1.9 Å that correspond to (2 0 0) plane of cubic Pd metal. XRD analysis of Pd/WO₃-ZrO₂ shows 60% of monoclinic WO₃ and 40% tetragonal ZrO₂. No monoclinic ZrO₂ was detected. In most cases, ZrO₂ particles of about 15 nm in size cover WO₃ particles of about 60 nm in size. Pd particles are identified over ZrO₂ particles by their (1 1 1) planes at 2.2 Å (Fig. 1g).

3.2. Dimethyl ether steam reforming

All the catalytic monoliths prepared in this work have been tested in the DME steam reforming reaction at 473–823 K under diluted conditions in order to establish accurate comparisons in their catalytic performance without mass-transfer limitations. These conditions were set as 1 STP mL DME min⁻¹, S/C = 1.5 and VHSV ~ 1500 h⁻¹. Monoliths loaded with the different supports without palladium have been tested as well under the same reac-

tion conditions in order to evaluate the role of Pd. Fig. 2 shows the yields (Eq. (10)) attained for all products in the reforming reaction on a dry basis at four selected temperatures (633, 693, 753 and 823 K) for each monolith tested.

The catalytic monolith with CeO₂ does not show any significant DME conversion up to 823 K and mainly H₂ and CO are observed as reported elsewhere [21]. However, incorporation of Pd increases notably DME conversion. The large amount of methane among the reaction products indicates that, in addition to steam reforming, CO methanation (Eq. (6)) becomes important. At 673 K DME is almost completely converted by decomposition (Eq. (5)) followed by CO methanation, and only ca. 25% of DME is converted by steam reforming. Another monolith with high activity for DME conversion is ZrO₂. The ZrO₂ monolith converts DME into methanol, H₂, CO and CO₂ at 823 K. Pd addition increases the catalytic activity, especially at low temperature, and methanol is no longer detected among the reaction products because the reforming reaction (Eq. (3)) is favored. In this case, almost no DME decomposition and/or CO_x methanation occurs and DME steam reforming account for 95% of DME converted. The monolith coated with Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ is less active for DME conversion compared with CeO₂ or ZrO₂ separately, which may be due to the lower acidic strength of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (Table 1). The selectivity pattern of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ monoliths is similar to those recorded over ZrO₂ and Pd/ZrO₂, respectively. The monolith coated with MnO₂ shows a poor activity but a good selectivity towards H₂ and CO₂. The incorporation of Pd increases the activity notably, but an important amount of CH₄ is present among the reaction products due mainly to DME decomposition. The monolith loaded with SnO₂ shows a negligible activity in all the temperature range tested which does not increase with Pd

addition. The monolith containing γ - Al_2O_3 (typical support used for DME steam reforming) is very active for the hydration of DME into methanol (Eq. (2)) at low temperature due to its acidic properties (Table 1), whereas at high temperature methanol is converted mainly into H_2 and CO . Pd addition to alumina support causes an enhancement of catalytic activity and the conversion of DME into a mixture of H_2 , CO_2 and CO at lower temperature. Hence, the steam reforming is the main reaction ($\sim 90\%$) and only a little amount of CH_4 is observed. The catalytic activity over the WO_3 monolith is low and methanol is observed among the reaction products. Pd addition increases notably the activity from 633 to 823 K, but DME decomposition and CO methanation takes place to a large extent ($\sim 40\%$), which results in the formation of undesired methane. Finally, the addition of ZrO_2 to WO_3 increases the acidity (Table 1) and the amount of methanol at the reactor outlet is increased as well. The catalytic monolith $\text{Pd}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ is active at temperatures higher than 723 K and DME is decomposed to a large extent. To summarize, in most cases the addition of 1 wt.% Pd results in a significant increase of activity and selectivity towards the gaseous products H_2 , CO , CO_2 and CH_4 with respect to the monoliths loaded with the respective bare supports. Among all the catalytic monoliths tested, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd/ZrO_2 , Pd/CeO_2 and Pd/WO_3 are the most active for DME conversion. However, the yield of hydrogen (Eq. (10)) is low for Pd/CeO_2 and Pd/WO_3 because the decomposition reaction of DME into methane becomes important. In contrast, DME is converted selectively into H_2 , CO and CO_2 over $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Pd/ZrO_2 . The amount of CH_4 evolved over Pd/ZrO_2 is lower than that evolved over $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, whereas the CO produced over Pd/ZrO_2 could be converted into CO_2 and H_2 by the water gas shift reaction ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) by using S/C ratios above the stoichiometric value used in our tests.

In order to establish whether the catalytic performance showed by all the catalysts is more dependent on the acidity of the supports or the Pd particle size or both, we have plotted in three-dimensional diagrams the yield of hydrogen obtained over each catalyst with respect to acidity and Pd dispersion (Table 1). If a correlation between performance and acidity is observed, it would mean that DME steam reforming is more dependent on the hydration of DME (Eq. (2)). Otherwise, if the correlation is with Pd dispersion, the process would be controlled by methanol steam reforming (Eq. (3)). Fig. 3a shows the yield of H_2 values (Eq. (10)) attained at 753 K. Catalysts $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd/CeO_2 and Pd/ZrO_2 show a high yield of H_2 . In $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a high acidity is observed as expected but a low Pd dispersion is detected. On the other hand, Pd/CeO_2 shows a high Pd dispersion but moderate acidity, and Pd/ZrO_2 shows a high yield of H_2 but low acidity and Pd dispersion. Similar results are observed at 823 K (Fig. 3b). Although we do not have direct evidence, it is possible that the interaction between the support and the active phase could play a significant role since we have not found a clear correlation between acidity, metal dispersion and DME steam reforming performance.

3.3. DRIFTS studies

Given the good catalytic behavior of the Pd/ZrO_2 catalytic monolith for the steam reforming of DME, a detailed temperature-programmed in situ DRIFTS study was carried out over ZrO_2 and Pd/ZrO_2 following exposure to methanol and DME in order to get insight into the mechanism of the reaction.

3.3.1. Methanol TPD

DRIFT spectra for the desorption of methanol over ZrO_2 and Pd/ZrO_2 are shown in Figs. 4a and b, respectively. In both samples, bands exhibiting negative intensity were observed in the OH stretching region (a strong band at 3674 cm^{-1} and a weak one at 3760 cm^{-1}), which were associated to terminal and bridged

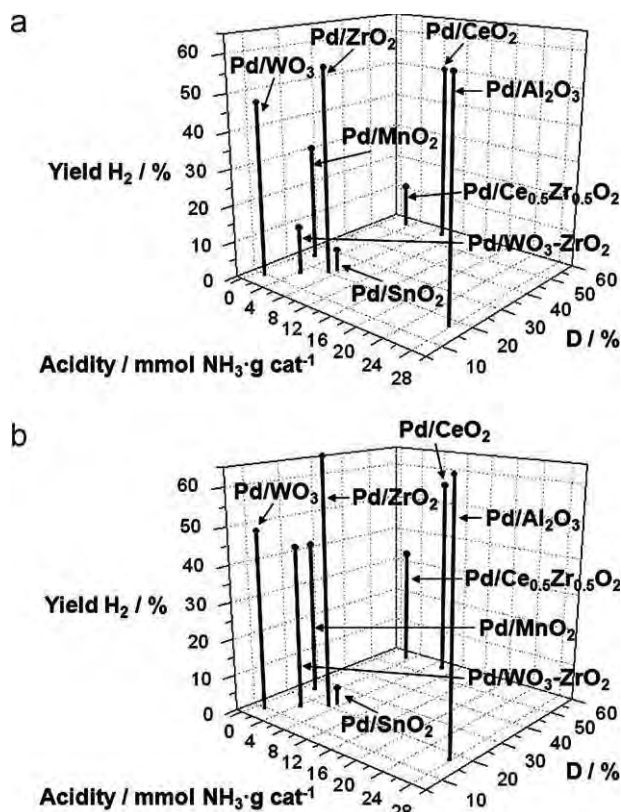


Fig. 3. Three-dimensional diagrams showing catalytic performance, acidity and Pd dispersion at 753 K (a) and 823 K (b).

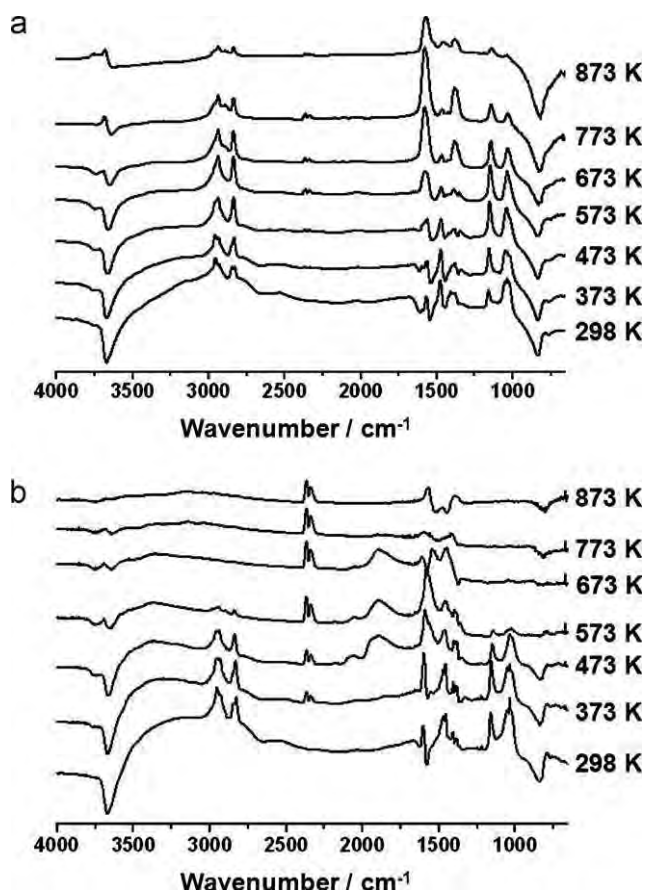


Fig. 4. DRIFT spectra following methanol adsorption over ZrO_2 (a) and Pd/ZrO_2 (b). Profiles are offset for clarity.

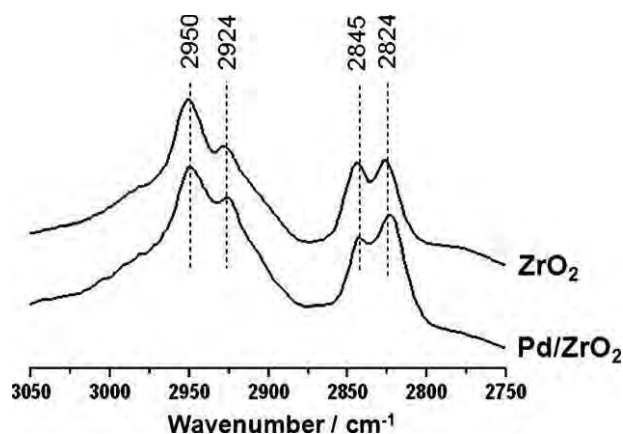


Fig. 5. DRIFT spectra in the CH₃ stretching zone for adsorbed methanol species at room temperature over ZrO₂ and Pd/ZrO₂.

hydroxyl groups, respectively. These are presumed to arise from the interaction of free hydroxyl groups on the surface of zirconia with adsorbed methanol and methoxy groups. The broad absorption peak in the 3600–2600 cm⁻¹ range was ascribed to adsorbed water [26]. Fig. 5 shows the symmetric CH₃ bending mode of both methoxy and undissociated methanol species present at room temperature in detail. The bands at 2824 and 2924 cm⁻¹ correspond to methoxy species and the bands at 2845 and 2950 cm⁻¹ are ascribed to undissociated Lewis-bonded methanol [27]. Bands of methoxy species are more intense in the Pd/ZrO₂ catalyst with respect to the ZrO₂ support alone. A sharp CO vibration near 1030 also confirmed adsorbed methanol species. Other bands observed at 1157, 1389, 1406 and 1473 cm⁻¹ can be associated with various stretching, bending and deformation modes of surface methoxy groups [28]. Upon heating, all the bands corresponding to surface species decreased. Undissociated methanol disappeared at 573 K, but methoxy species remained up to 873 K over ZrO₂ (Fig. 4a). Over Pd/ZrO₂, adsorbed methanol disappeared at much lower temperature, 473 K, and methoxy species were removed at 673 K (Fig. 4b). This may explain the absence of methanol among the reaction products over Pd/ZrO₂. In both cases, the disappearance of methoxy species was accompanied by the appearance of CO₂ (two bands at about 2350 cm⁻¹). CO₂ could originate from surface reaction of a methoxy species with oxygen [29]. Moreover, formate bands (~1370 and ~1579 cm⁻¹) appeared at 523 K over ZrO₂ and at temperatures as low as 323 K over Pd/ZrO₂. This species could originate from the reaction between hydroxyl and methoxy groups. Also, formate species could react with other hydroxyl groups of the surface to form carbonates [30,31]. Unfortunately, the carbonate bands (~1350, ~1450 and ~1470 cm⁻¹) overlap with methoxy species and it is difficult to identify exactly which species are present. Fig. 6a shows in detail the bands observed between 980 and 1700 cm⁻¹ at 573 K over the sample ZrO₂. As temperature was raised from 573 K to 873 K, the intensity of the bands corresponding to CO₂ and formate species increased. Over Pd/ZrO₂ (Fig. 6b), CO₂ bands were considerably more intense and new bands appeared between 473 and 673 K at 2069 and 2191 cm⁻¹, which were ascribed to adsorbed CO, and a broad band around 1900 cm⁻¹, which could be assigned to CO bridging two Pd atoms [32].

3.3.2. DME TPD

Bands observed during DRIFTS experiments following adsorption of DME were weaker than those observed during desorption of methanol, suggesting a weaker interaction between DME and the catalysts (Fig. 7). The same species for ZrO₂ and Pd/ZrO₂ catalysts were found at room temperature. As reported above for MeOH-TPD, negative stretching bands corresponding to terminal

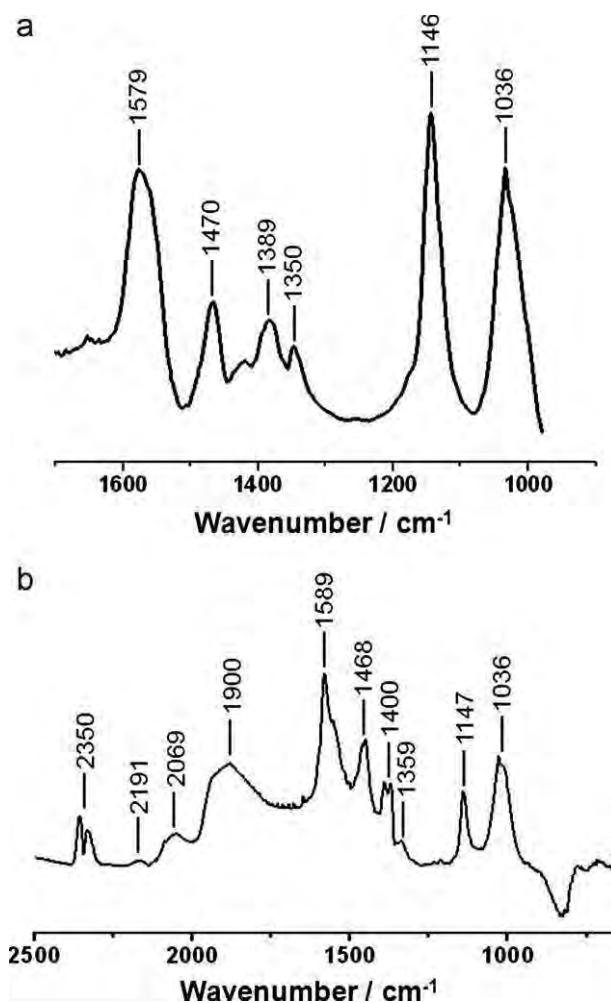


Fig. 6. DRIFT bands observed at low wavenumber for methanol TPD over ZrO₂ at 753 K (a) and Pd/ZrO₂ at 473 K (b).

and bridged hydroxyl groups were observed. Fig. 8 shows the bands observed at room temperature in the high wavenumber (a) and the low wavenumber region (b). Bands at 1080, 1157, 1458, 2833, 2930 and 3000 cm⁻¹ may be due to various bending and stretching modes of methoxy species that can be formed from DME decomposition over the surface. There was no evidence of undissociated methanol species but other species were present: formate (1380 and 1560 cm⁻¹), bidentate bicarbonate (1250, 1380 and 1620 cm⁻¹) and oxymethylene (1475, 2879 and 2947 cm⁻¹) [28]. The ZrO₂ sample showed formate species and a small band at 1416 cm⁻¹ that could correspond to monodentate carbonate species at room temperature. At 573 K bidentate bicarbonate species decreased while formate species increased until 723 K. CO₂ appeared at 473 K and was present until 873 K, where there were also formate and monodentate carbonate species. The presence of Pd caused a marked increase of formate species at room temperature. At 423 K there were only formate and bidentate bicarbonate species. The intensity of these species decreased as the temperature increased up to 773 K. CO₂ appeared at 473 K and at temperatures above 773 K it was the only species detected.

To summarize this part (Scheme 1), both methanol and DME interact with ZrO₂ surface to form methoxy species. In the presence of Pd, the dissociative adsorption of MeOH and DME into methoxy species is favored. These species likely react with hydroxyl groups to form formate species (also favored by Pd), which, in turn, could interact with other hydroxyl groups to lead to carbonate species.

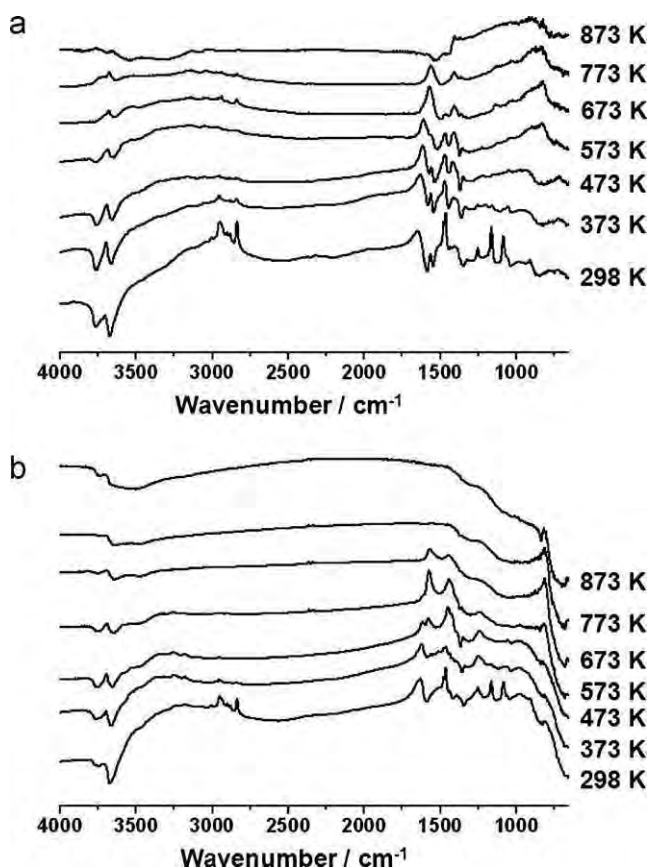


Fig. 7. DRIFT spectra following DME adsorption over ZrO₂ (a) and Pd/ZrO₂ (b). Profiles are offset for clarity.

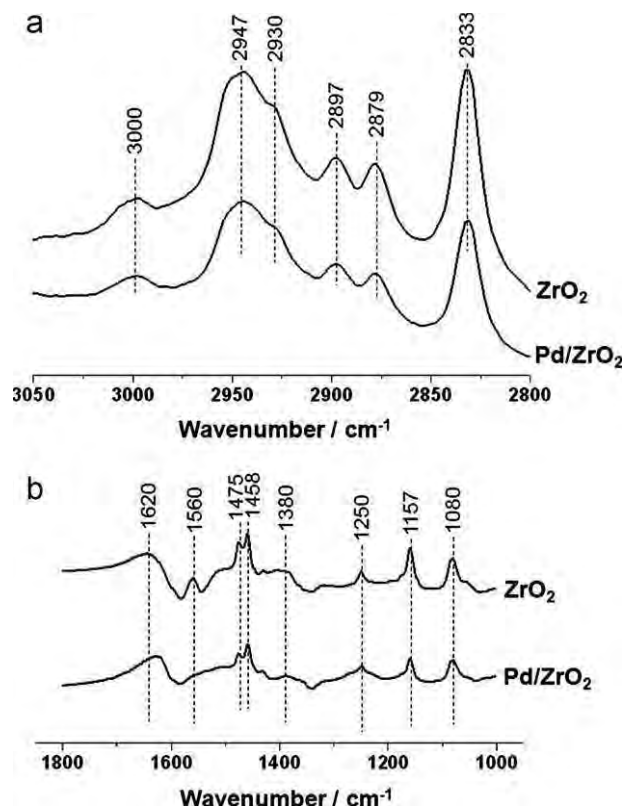
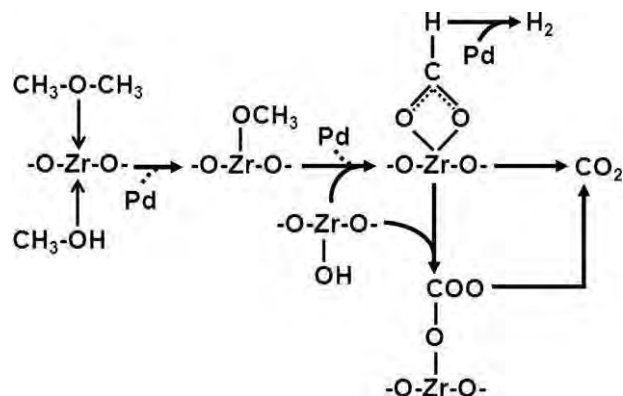


Fig. 8. DRIFT spectra following DME adsorption over ZrO₂ and Pd/ZrO₂ at room temperature. (a) High wavenumber region and (b) low wavenumber region. Profiles are offset for clarity.



Scheme 1. Methanol and DME reaction schematic process over ZrO₂-based catalysts.

Upon heating, formate and carbonate species are desorbed as CO₂ and palladium particles are proposed to facilitate the transfer of hydrogen atoms into molecular H₂ [33].

4. Conclusions

Catalytic monoliths containing 1% Pd supported on CeO₂, ZrO₂, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, MnO₂, SnO₂, Al₂O₃, WO₃ or WO₃-ZrO₂ have been prepared, characterized by HRTEM, XRD and NH₃-TPD and tested in the dimethyl ether (DME) steam reforming reaction. Pd addition causes a remarkable increase in activity and selectivity towards the gaseous products H₂, CO, CO₂ and CH₄ in comparison to the monoliths loaded with the respective bare supports. Among all the catalytic monoliths tested, Pd/Al₂O₃, Pd/ZrO₂, Pd/CeO₂ and Pd/WO₃ are the most active for DME conversion, with Pd/ZrO₂ showing the highest yield of hydrogen with the lowest CH₄ amount. A three-dimensional plot of the yield of hydrogen with respect to the acidity of the supports and the Pd dispersion shows that there is no straightforward correlation between catalytic activity and acidity and/or Pd particle size. Hence, the interaction between Pd particles and the support may play an important role. DRIFTS experiments have been performed to study the mechanism of the reaction by comparing methanol and DME adsorption and temperature-programmed desorption over ZrO₂ and Pd/ZrO₂. These experiments show that both methanol and DME lead to methoxy species that decompose to CO₂ via formate species, which are favored by the presence of palladium.

Acknowledgements

This work has been funded through MICINN grant CTQ2009-12520. C.L. acknowledges MEC for a PhD grant (ENE2006-06925). J.L. is grateful to ICREA Academia program. Partial support from U.S. Department of Energy through grant DE-FG36-05GO15033 for the work performed at Ohio State University is also gratefully acknowledged.

References

- [1] M.T. Gencoglu, Z. Ural, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5242.
- [2] L. Gao, Z. Jiang, R.A. Dougal, *J. Power Sources* 130 (2004) 202.
- [3] M. Nadal, F. Barbir, *Int. J. Hydrogen Energy* 21 (1996) 497.
- [4] T.B. Atwater, P.J. Cygan, F.C. Leung, *J. Power Sources* 91 (2000) 27.
- [5] F. Orecchini, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1951.
- [6] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044.
- [7] K. Oka, T. Nishiguchi, H. Kanai, K. Utani, S. Imamura, *Appl. Catal. A: Gen.* 309 (2006) 187.
- [8] K. Takeishi, H. Suzuki, *Appl. Catal. A: Gen.* 260 (2004) 111.
- [9] Y. Tanaka, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 211.
- [10] A. Venugopal, J. Palgunadi, K.D. Jung, O. Joo, C. Shin, *Catal. Lett.* 123 (2008) 142.

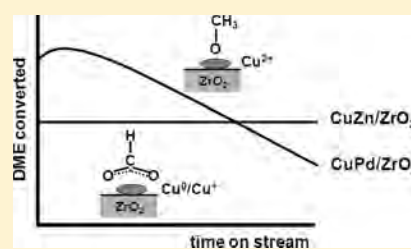
- [11] X.D. Peng, A.W. Wang, B.A. Toseland, P.J.A. Tijm, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 4381.
- [12] K.L. Ng, D. Chadwick, B.A. Toseland, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3587.
- [13] K. Faungnawakij, Y. Tanaka, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. B: Environ.* 74 (2007) 144.
- [14] T. Mathew, Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Koboyashi, *Appl. Catal. A: Gen.* 286 (2005) 11.
- [15] V.V. Galvita, G.L. Semin, V.D. Belyaev, T.M. Yurieva, V.A. Sobyenin, *Appl. Catal. A: Gen.* 216 (2001) 85.
- [16] T. Matsumoto, T. Nishiguchi, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, S. Imamura, *Appl. Catal. A: Gen.* 276 (2004) 267.
- [17] T.A. Semelsberger, K.C. Ott, R.L. Borup, H.L. Greene, *Appl. Catal. A: Gen.* 309 (2006) 210.
- [18] M. Nilsson, L.J. Pettersson, B. Lindström, *Energy Fuels* 20 (2006) 2164.
- [19] M. Nilsson, P. Jozsa, L.J. Pettersson, *Appl. Catal. B: Environ.* 76 (2007) 42.
- [20] T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catal. Rev.* 43 (4) (2001) 345.
- [21] C. Ledesma, J. Llorca, *Chem. Eng. J.* 154 (1–3) (2009) 281.
- [22] V. Uvarov, I. Popov, *Mater. Charact.* 58 (2007) 883.
- [23] N. Mahata, K.V. Raghavan, V. Vishwanathan, C. Park, M.A. Keane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 2712.
- [24] S. Damyanova, C.A. Perez, M. Schmal, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.* 234 (2002) 271.
- [25] W. Li, H. Huang, H. Li, W. Zhang, H. Liu, *Langmuir* 24 (2008) 8358.
- [26] T. Merle-Méjean, P. Barberis, S. Ben Othmane, F. Nardou, P.E. Quintard, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1579.
- [27] J.N. Kuhn, U.S. Ozkan, *J. Catal.* 253 (2008) 200.
- [28] D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S. Jean, *Appl. Catal. A: Gen.* 105 (1993) 223.
- [29] G.S. Wu, L.C. Wang, Y.M. Liu, Y. Cao, W.L. Dai, H.Y. He, K.N. Fan, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 974.
- [30] J.C. Lavelley, *Catal. Today* 27 (1996) 377.
- [31] S. Natesakhawat, O. Oktar, U.S. Ozkan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 241 (2005) 133.
- [32] N. Sheppard, T.T. Nguyen, in: R.J. Clark, R.E. Hester (Eds.), *Advances Infrared and Raman Spectroscopy*, Wiley, 1978, p. 67.
- [33] H. Idriss, M. Scott, J. Llorca, S.C. Chan, W. Chiu, P.Y. Sheng, A. Yee, M.A. Blackford, S.J. Pas, A.J. Hill, F.M. Alamgir, R. Rettew, C. Petersburg, S. Senanayake, M.A. Barteau, *ChemSusChem* 1 (2008) 905.

Dimethyl Ether Steam Reforming over Cu–Zn–Pd/CeO₂–ZrO₂ Catalytic Monoliths. The Role of Cu Species on Catalyst Stability

Cristian Ledesma and Jordi Llorca*

Institut de Tècniques Energètiques and Centre de Recerca en Nanoenginyeria, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Diagonal 647, Ed. ETSEIB, 08028, Barcelona, Spain

ABSTRACT: Dimethyl ether (DME) steam reforming was tested over catalytic monoliths coated with CeO₂, ZrO₂, or Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and loaded with Cu, Zn, or CuZn and promoted with Pd. The best initial catalytic performance in terms of activity and yield toward the reforming products, H₂ and CO₂, was exhibited by CuPd/ZrO₂, but it suffered strong deactivation. CuZn/ZrO₂ showed less activity but a high selectivity and stability. In situ XPS and in situ IR studies showed a relationship between stability and surface copper species. A reactive formate intermediate as well as surface Cu⁰–Cu⁺ species prevailed over CuZn/ZrO₂ under reaction conditions, whereas a less reactive methoxy species, oxidized copper and carbonaceous residues prevailed over CuPd/ZrO₂.

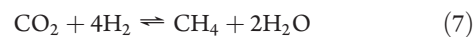
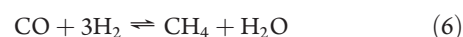
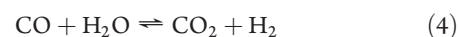
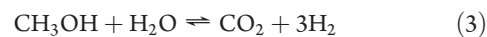


1. INTRODUCTION

Fuel cells are considered to be among the most promising alternatives for next generation energy devices due to their high energy density and zero harmful emissions but also for being applicable to both mobile and stationary uses.^{1–3} They generate tremendous interest for both electricity and heat generation due to fast start up and ecological constraints.⁴ In a typical fuel cell, gaseous fuels and air are fed separately to the electrodes where electrochemical reactions proceed to produce electricity. Hydrogen is the most common fuel used in fuel cells, which reacts with oxygen producing only water.⁵ Nowadays, hydrogen is mainly produced from fossil fuels but it can also be produced from renewable sources in order to develop a more sustainable energy model. The steam reforming reaction is an attractive method to produce hydrogen from renewable bioderived fuels due to its high hydrogen yield and lower rate of side reactions when compared to partial oxidation or autothermal reforming.^{6,7} Among several substrates, dimethyl ether (DME) has attracted much attention recently as a hydrogen source mainly because the well-developed infrastructure of liquefied petroleum gas (LPG) can be readily adapted for DME use due to their similar physical properties.⁸ Moreover, DME has a high hydrogen to carbon ratio and, therefore, high energy density. DME is easily liquefied at low pressure and it is corrosion-safe, easy to handle, store, and transport and nontoxic compared to methanol.^{9–11} In addition, DME has a low reforming temperature compared to existing fuels such as CH₄, LPG, gasoline, or kerosene.¹² Finally, a single-step production process from the product of the gasification of biomass (H₂/CO) to DME has recently been developed,^{12,13} so the direct production of DME from syngas is economically profitable.¹⁴

The steam reforming of DME (eq 1) proceeds via hydrolysis of DME (eq 2) followed by steam reforming of methanol (eq 3).⁵ The overall reaction yields 6 mol H₂ per mol DME, and half of H₂

comes from water. However, other side reactions usually occur, such as the water gas shift reaction (eq 4), DME decomposition (eq 5) and CO or CO₂ methanation (eq 6 and 7).



Bifunctional catalysts containing both acidic (for DME hydrolysis) and metallic (for MeOH steam reforming) functions are thus required for accomplishing the steam reforming of DME. However, the use of too strong acidic materials should be avoided since they strongly promote the formation of carbonaceous residues, which results in rapid catalyst deactivation. Literature provides several examples of bifunctional catalysts containing different solid acids such as Al₂O₃, ZrO₂, zeolites, or WO₃ and copper and zinc or Cu–Fe spinels as active metals.^{15–20} Other metals have been studied for DME steam reforming as well, such as palladium, but there are only a few examples and usually they are compared to other noble metals such as platinum or

Received: March 3, 2011

Revised: May 11, 2011

Published: May 19, 2011

rhodium.^{21–23} Monolithic supports are an attractive replacement for conventional catalysts in terms of efficiency, cost, and operation conditions for industrial applications.²⁴ To the best of our knowledge, there are only a few examples using catalytic monoliths for DME steam reforming reaction and they are based on Pd–Pt–Zn systems supported on Al₂O₃.^{21–23} We have also reported the use of Cu–Zn systems supported on CeO₂–ZrO₂, where catalytic monolith CuZn/ZrO₂ showed the best performance and stability.²⁵ In this work, we have extended the use of catalytic monoliths in the DME steam reforming reaction by adding palladium to the active metals copper and zinc over the same supports in order to study the effect of Pd addition. In addition, we have performed in situ XPS and in situ IR studies to get insight into the nature of catalytic active sites under reaction conditions aimed at deciphering the role of surface catalyst composition on adsorbed intermediate species and catalyst deactivation.

2. EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Preparation of Catalytic Monoliths. Four-hundred cpsi (cells per square inch) cordierite monolith cylinders with a diameter of 2 cm and a length of ~2 cm were used. They were obtained by cutting larger monolith pieces with a diamond saw. Monoliths were first coated with CeO₂, ZrO₂, or Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ using aqueous solutions of CeCl₃·7H₂O and/or ZrOCl₂·8H₂O as precursors. Following immersion, monoliths were dried at 373 K under continuous rotation and calcined in air at 773 K for 2 h. This procedure was repeated several times in order to obtain the desired weight gain (10–12% w/w) of each support. Once the different oxide supports were bound to the monolith walls, the active metals were loaded over the monoliths by incipient wetness impregnation from Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O and/or Pd(NO₃)₂·xH₂O ethanolic solutions. The resulting monoliths were finally dried at 373 K under continuous rotation and then calcined in air at 773 K for 3 h. Table 1 compiles the catalytic monoliths prepared in this work and their chemical composition, which was estimated from mass gain during preparation. CuZn/ZrO₂ and CuPd/ZrO₂ catalysts were also prepared as fine powder samples, following exactly the same procedure to complete their characterization.

2.2. Characterization Techniques. The microstructure, morphology, and composition of monolith channels were studied by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). High resolution SEM images were recorded at 5 or 10 kV using a Neon40 Crossbeam Station (Zeiss) instrument equipped with a field emission (FE) SEM and focused ion beam (FIB). Powder catalysts were used for XRD, in situ XPS, TPR, and in situ IR. Powder X-ray diffraction (XRD) profiles were collected at a step width of 0.02° and by counting 1 s at each step with a Bruker D8 instrument equipped with a Cu target. The PCPDF numbers corresponding to the respective phases were as follows: 04–0836 (Cu), 48–1548 (CuO), 65–3411 (ZnO), 65–1022 (monoclinic ZrO₂), and 50–1089 (tetragonal ZrO₂). The crystallite size was determined by the Scherrer equation.²⁶ X-ray photoelectron spectra (XPS) were collected with a SPECS system using a Al X-ray source (150 W) and a 9-channel Phoibos detector at a pressure below 5 × 10⁻⁷ Pa. In situ treatments were performed at atmospheric pressure and under dynamic conditions in a catalytic chamber equipped with a Dycor DM100 M mass spectrometer. XPS quantification of surface elements was carried out using Shirley baselines and Gaussian–Lorentzian (50–50) lineshapes.

Table 1. Catalytic Monoliths Prepared in This Work^a

catalyst	% support	% CuO	% ZnO	% Pd
CuPd/CeO ₂	11.4	5.1		0.4
ZnPd/CeO ₂	12.5		5.7	0.6
CuZnPd/CeO ₂	11.2	5.1	5.2	0.4
CuPd/ZrO ₂	10.5	4.7		0.4
ZnPd/ZrO ₂	11.2		5.0	0.6
CuZnPd/ZrO ₂	11.0	5.0	5.1	0.7
CuPd/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	10.8	4.9		0.4
ZnPd/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	11.0		5.0	0.5
CuZnPd/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	10.0	4.6	5.2	0.4

^a Chemical composition referred as weight percent with respect to monolith weight.

Samples were heated with an infrared lamp and the temperature was monitored with a thermocouple in contact with the sample holder. XP spectra were collected after calcination at 773 K, reduction at 573 K, and MeOH steam reforming at 823 K. Temperature-programmed reduction (TPR) was performed using a BELCAT-M catalyst analyzer equipped with a TCD detector. The samples were first oxidized in situ under 10% O₂/Ar at 773 K for 10 min, followed by flushing under Ar until room temperature was achieved. Finally, the samples were exposed to 10% H₂/Ar as a reducing agent and heated up to 873 K. Methanol-TPD was studied using infrared spectroscopy (FTIR). These experiments were performed in situ using a Shimadzu FTIR-8400S instrument equipped with a Harrick HTC-3 high temperature transmission cell. The gaseous effluent was also analyzed by a MKS Cirrus RGA-MS spectrometer. Spectra were averaged over 20 scans in the mid-IR range (400–4600 cm⁻¹) at a nominal 2 cm⁻¹ resolution. The samples were first reduced in situ under 10% H₂/Ar at 573 K for 30 min and the background spectra were taken at different temperature intervals under Ar. Samples were then exposed to a steady stream of MeOH/N₂ for 30 min followed by flushing under Ar under 20 min, and the spectra were subsequently collected at different temperatures up to 673 K.

2.3. Catalytic Tests. Dimethyl ether steam reforming was carried out at atmospheric pressure in a stainless steel tubular reactor under a total flow rate of 100 cm³ min⁻¹ and a volume hourly space velocity (VHSV) of 1500 h⁻¹. In a first set of experiments, DME (1 STP cm³ min⁻¹) and H₂O were fed separately at a DME:H₂O molar ratio of 1:3 (stoichiometric value) and the mixture was balanced with N₂. The effluent of the reactor was monitored on line with an Agilent 3000A micro-GC equipped with PLOT U, Stabilwax and 5 Å Molsieve columns, which allowed a careful quantification of H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, CH₃OH, and CH₃OCH₃ concentrations. All lines were heated at 323 K to avoid condensation. The catalytic monoliths were first pretreated inside the reactor with a 10% H₂/He mixture (50 cm³ min⁻¹) at 573 K for 2 h. Then the temperature was lowered to 473 K under He flow and the reaction mixture was introduced at this temperature. The reaction was followed from 473 to 823 K (2 K min⁻¹). Monoliths operated under isothermal conditions as deduced from temperature monitoring inside the channels, located either in contact with the stainless steel housing wall or at the center of the reactor. In a second set of experiments, DME steam reforming was carried out without N₂ dilution using different DME loads (2.5–10 cm³ min⁻¹) and VHSV values (240–900 h⁻¹) simulating industrial application. H₂O was fed using a HPLC Smartline 100 pump to obtain a DME:H₂O molar

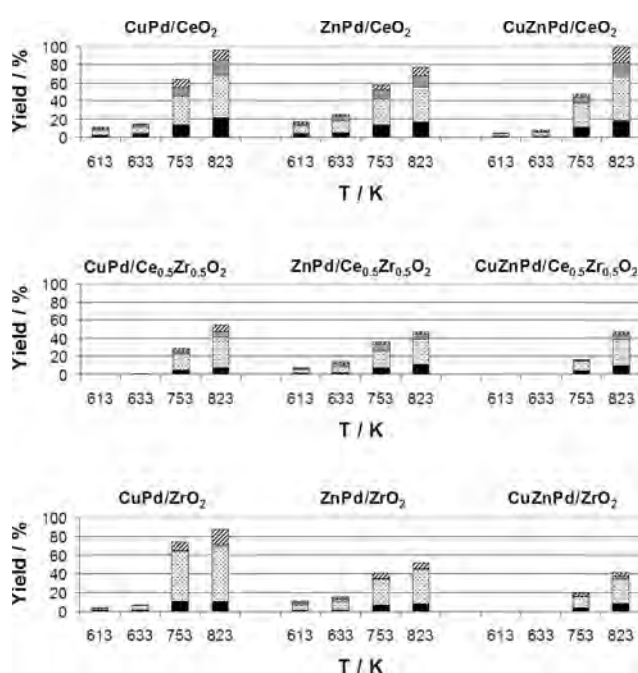


Figure 1. Catalytic performance of CuZnPd/CeO₂–ZrO₂ monoliths under DME steam reforming conditions (solid box = CO₂, hatched box = H₂, diagonal box = CO, gray box = CH₄, open box = CH₃OH). Experimental conditions: 1 cm³ DME min⁻¹, S/C = 1.5 and VHSV = 1500 h⁻¹.

ratio of 1:6. Tests were conducted at 823 K over 40 h. Conversion, selectivity and yield values are defined as follows:

$$\text{DME conversion}(\%) = \frac{n_{\text{DMEconv}}}{2 \times n_{\text{DMEin}}} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Selectivity to } C_i \text{ species}(\%) = \frac{n_{C_i}}{\sum n_{C_i}} \times 100 \quad (9)$$

$$C_i \text{ yield}(\%) = \frac{\% \text{DME}_{\text{conversion}} \times \% \text{selectivity}_{C_i}}{100} \quad (10)$$

where n_{DMEconv} represents the moles of DME converted measured as the sum of moles of CO₂, CO, CH₄, and CH₃OH at the reactor outlet and n_{DMEin} is the moles of DME at the reactor inlet.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Catalyst Screening. Dimethyl Ether Steam Reforming under Diluted Conditions. All of the monoliths prepared in this work (Table 1) have been tested in the DME steam reforming reaction at 473–823 K under diluted conditions in order to compare their catalytic performance without mass-transfer limitations. These conditions were set as 1 STP cm³ DME min⁻¹, S/C = 1.5 and VHSV = 1500 h⁻¹. Figure 1 shows the yields attained for all products in the reforming reaction on a dry basis at four selected temperatures (613, 633, 753, and 823 K) for each monolith tested. These results are compared to those obtained over the catalytic monoliths without palladium (Figure 2) reported previously by our group.²⁵

The catalytic monoliths coated with CeO₂ show a notable increase of DME conversion and hydrogen production when palladium is added. However, the higher amount of CH₄ indicates that DME or methanol decomposition reactions are

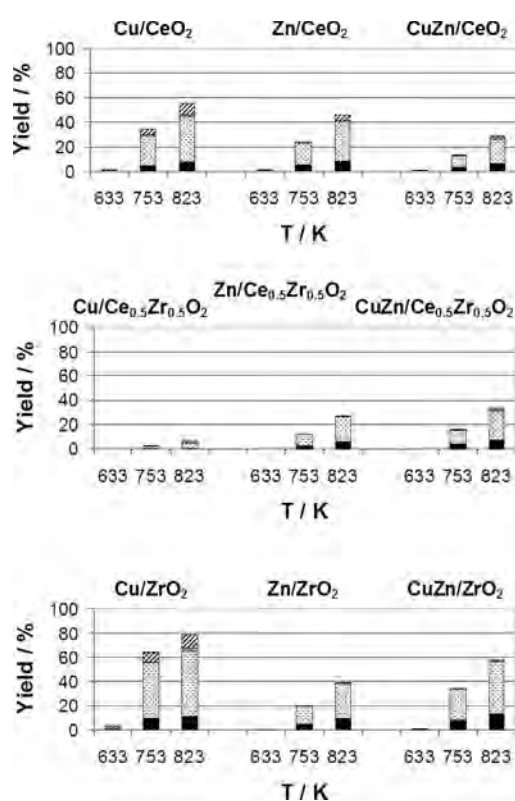


Figure 2. Catalytic performance of CuZn/CeO₂–ZrO₂ monoliths under DME steam reforming conditions (solid box = CO₂, hatched box = H₂, diagonal box = CO, gray box = CH₄, open box = CH₃OH). Experimental conditions: 1 cm³ DME min⁻¹, S/C = 1.5 and VHSV = 1500 h⁻¹.

favored by the presence of palladium, which is known to be active for methanol decomposition.^{27,28} The activity and selectivity patterns of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ monoliths promoted with Pd are similar to those recorded over CeO₂ (higher activity and higher methane selectivity). However, they are less active for DME conversion probably due to the lower acidic strength of the Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ support.²⁵ The effect of palladium addition over Cu/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ is particularly remarkable, especially at temperatures higher than 753 K. Palladium addition over the catalytic monoliths Cu/ZrO₂ and Zn/ZrO₂ also results in an increase of DME conversion, but to a less extent. More importantly, in these cases decomposition reactions are not favored since minor amounts of methane are observed and the increase of DME transformation is accompanied by an increase of hydrogen yield. In contrast, palladium addition over CuZn/ZrO₂ results in a lower DME conversion and higher presence of byproduct CO and CH₄. The good performance of catalytic monoliths coated with ZrO₂ as support in the DME steam reforming reaction has already been reported previously by our group, especially the CuZn/ZrO₂ catalyst.²⁵ Upon palladium addition, the CuPd/ZrO₂ catalytic monolith appears as another good catalyst for DME reforming due to its high activity and low methane yield. The larger amount of CO produced over this catalyst with respect to CuZn/ZrO₂ can be transformed into CO₂ and H₂ by the water gas shift reaction (eq 4) when the S/C ratio is increased above the stoichiometric value used in our tests. Finally, it is also important to remark that methanol is not detected among the reaction products in all of

Table 2. XPS Data of CuZnPd/CeO₂–ZrO₂ Catalytic Monoliths

catalyst	BE (eV)					% ^a				
	Cu 2p _{3/2}	Zn 2p _{3/2}	Pd 3d _{5/2}	Ce 3d _{5/2}	Zr 3d _{5/2}	Cu	Zn	Pd	Ce	Zr
CuZnPd/CeO ₂	933.6	1021.9	336.2	883.2		42.5	51.4	2.2	3.9	
CuZnPd/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	933.4	1021.6	336.5	881.7	181.5	39.9	55.4	0.5	0.7	3.5
CuZnPd/ZrO ₂	933.6	1021.7	335.0		181.7	45.6	45.9	0.7		7.9

^a Relative atomic percentage.

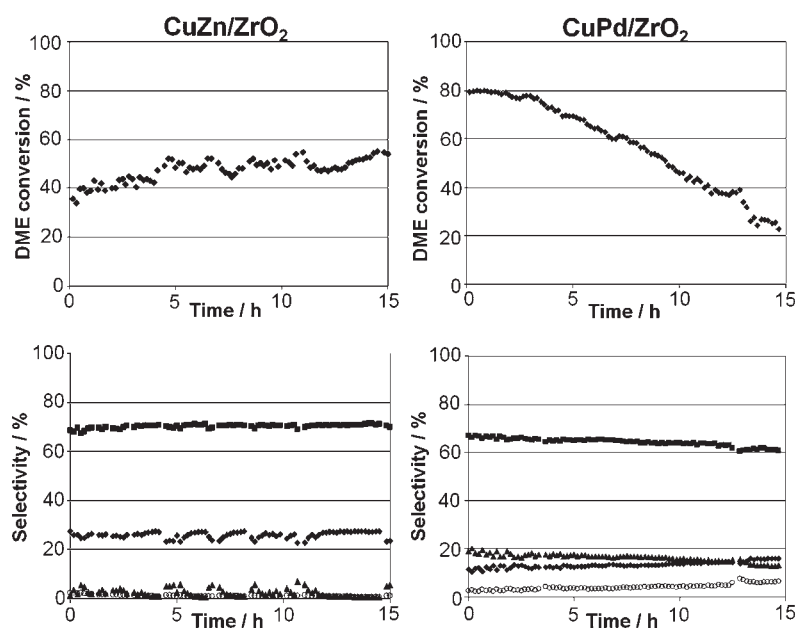


Figure 3. DME Conversion and product distribution recorded over CuZn/ZrO₂ and CuPd/ZrO₂ catalytic monoliths under undiluted DME steam reforming conditions (solid diamond = CO₂, solid box = H₂, solid triangle = CO, open circle = CH₄). Experimental conditions: S/C = 3, 823 K, 5 cm³ DME min⁻¹ and VHSV = 450 h⁻¹.

the catalytic monoliths with palladium tested, indicating that MeOH transformation is favored.

X-ray photoelectron spectroscopy was used for the surface characterization of CuZnPd-based catalytic monoliths in order to establish a connection between the surface composition and the catalytic performance observed and, in particular, to infer about the strong effect of Pd addition over CuZn/CeO₂ with respect to the analogous samples supported over Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and ZrO₂. The binding energies and the surface atomic composition are summarized in Table 2. The binding energies of all spectra were referenced to a C 1s value of 284.8 eV. One important difference between sample CuZnPd/CeO₂ and samples CuZnPd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and CuZnPd/ZrO₂ is the surface concentration of palladium. Taking into account that the Pd content of all samples is similar (Table 1), the surface concentration of Pd can be regarded as a direct measurement of Pd dispersion. The relative surface atomic concentration of Pd in sample CuZnPd/CeO₂ is 2.2%, which is much higher than that recorded over CuZnPd supported over Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and ZrO₂ (0.5–0.7%). Therefore, the higher activity of catalytic monolith CuZnPd/CeO₂ in the DME steam reforming reaction can be ascribed to a high Pd dispersion. Also, the higher selectivity to CH₄ with respect to CuZn/CeO₂ (Figures 1 and 2) is related to the presence of well-distributed Pd.^{27,28} Regarding Cu and Zn, both are similarly

distributed over CeO₂, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and ZrO₂. The similarity in catalytic performance of samples CuZnPd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and CuZnPd/ZrO₂ (Figure 1) is not surprising taking into account that they are also similar by XPS. In particular, the surface atomic composition of CuZnPd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ exhibits a strong Zr enrichment; this could be the reason why this catalyst behaves similar to CuZnPd/ZrO₂ for DME steam reforming.

3.2. Dimethyl Ether Steam Reforming with Undiluted Reactant Mixtures. Catalytic monoliths CuPd/ZrO₂ and CuZn/ZrO₂, which showed the best catalytic performance for DME steam reforming, were tested without nitrogen dilution simulating industrial application. Figure 3 shows DME conversion and selectivity values recorded over time on stream at 823 K and VHSV = 450 h⁻¹ for both samples. CuZn/ZrO₂ showed high selectivity toward the main products of the DME steam reforming reaction, H₂ (70%) and CO₂ (25%), whereas less than 4% of CO and 1% of CH₄ were produced. The DME conversion level achieved by this catalyst under these conditions, around 50%, was maintained very stable over time on stream. However, CuPd/ZrO₂ catalyst showed a good selectivity to H₂ (above 60%) but higher CO and CH₄ concentrations (16 and 4%, respectively) were obtained, which is explained in terms of decomposition reactions favored by Pd, as discussed above. This catalyst started achieving a high conversion level around 80%, but

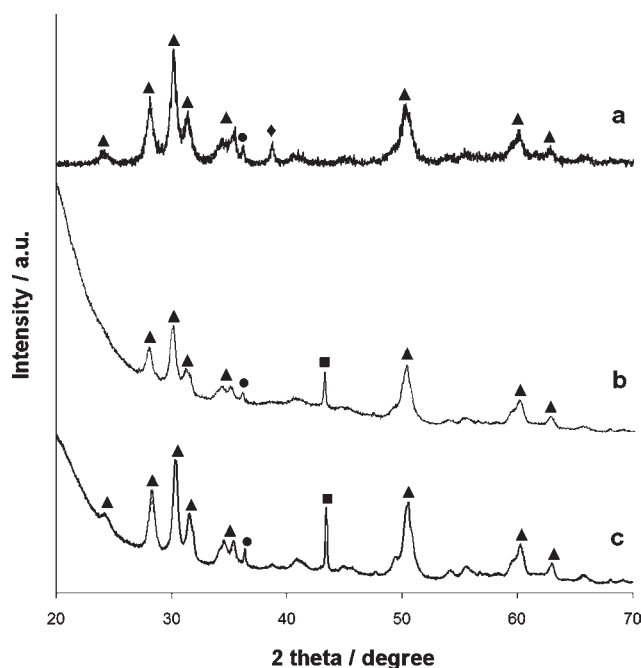


Figure 4. X-ray diffraction patterns of CuZn/ZrO₂ sample after calcination at 773 K (a), after reduction in 10% H₂ in Ar at 573 K for 1 h (b), and after DME steam reforming reaction at 823 K during 1 h under 5 cm³ min⁻¹ DME, S/C = 3 and VHSV = 450 h⁻¹ (c). Peaks belonging to oxide phases identified as (solid triangle) ZrO₂, (solid circle) ZnO and (solid diamond) CuO. Peak belonging to metal Cu identified as (solid box).

a severe deactivation was observed after 2 h on stream. A similar behavior was observed at VHSV = 900 and 240 h⁻¹. Therefore, the catalytic monolith CuZn/ZrO₂ constitutes a good choice for industrial applications due to its stability and good selectivity toward H₂ and CO₂. The presence of Zn particles has an important role, probably by stabilizing copper ensembles and by promoting the water gas shift reaction (eq 4).²⁵

3.3. Sample Characterization. Since deactivation of catalysts is one of the major drawbacks of reforming technologies, here we have studied both CuZn/ZrO₂ and CuPd/ZrO₂ samples, which show high stability and severe deactivation during DME steam reforming, respectively, by XRD, SEM, TPR, and in situ IR and XPS experiments to get insight into the deactivation mechanism.

3.3.1. X-ray Diffraction. XRD spectra of powdered CuZn/ZrO₂ and CuPd/ZrO₂ samples have been recorded after exposure to different conditions (Figures 4 and 5): calcination at 773 K, reduction in 10% H₂/Ar at 573 K for 1 h, and DME steam reforming at 823 K during 1 h under 5 cm³ min⁻¹ DME, S/C = 3 and VHSV = 450 h⁻¹.

In all cases, the CuZn/ZrO₂ catalyst (Figure 4) showed peaks of monoclinic (28.3°) and tetragonal (30.2°) ZrO₂ phases with a ratio of 45% and 55%, respectively. No changes in the phase distribution were detected after the different treatments. The crystallite size of monoclinic ZrO₂ increased from 10 nm after calcination to 23 nm after reaction. Similarly, the tetragonal phase showed a crystallite size of 13 nm after calcination and 18 nm after reaction treatment. After calcination (Figure 4a) hexagonal ZnO was observed (36.3°) with a crystallite size of 33 nm. Also, at 38.9° a peak corresponding to the (111) crystallographic plane of monoclinic CuO was observed, with a crystallite size of 23 nm. After reduction (Figure 4b), no peaks

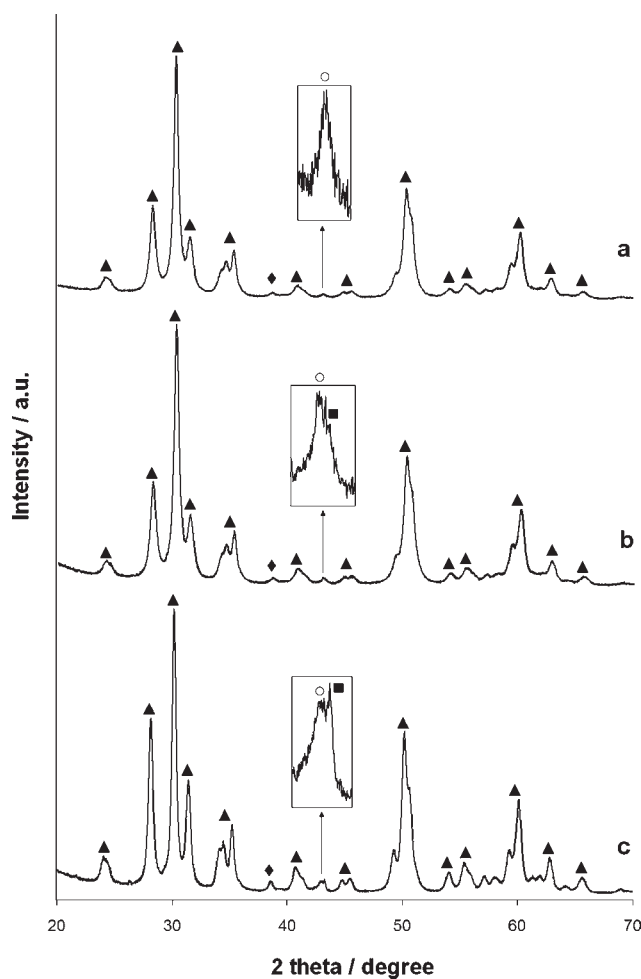


Figure 5. X-ray diffraction patterns of CuPd/ZrO₂ powder sample calcined at 773 K (a), following reduction in 10% H₂ in Ar at 573 K for 1 h (b) and following DME steam reforming reaction at 823 K during 1 h under 5 cm³ min⁻¹ DME, S/C = 3 and VHSV = 450 h⁻¹ (c). Peaks belonging to oxide phases identified as (solid triangle) ZrO₂ and (solid diamond) CuO. Peak belonging to CuPd alloy identified as (open circle) and metal Cu identified as (solid box).

corresponding to monoclinic CuO were detected, whereas a new peak at 43.3° corresponding to cubic Cu (111) was observed, showing a crystallite size of 48 nm. After reduction, ZnO crystallite size increased up to 39 nm. Finally, after the DME steam reforming reaction (Figure 4c), peaks corresponding to metallic copper and ZnO were observed, with a crystallite size of 60 and 59 nm respectively, indicating that metallic Cu was maintained during DME steam reforming conditions and do not sinter strongly, probably due to the presence of Zn particles, although no CuZn alloys have been detected.

The CuPd/ZrO₂ catalyst (Figure 5) showed similar monoclinic and tetragonal ZrO₂ peaks as those detected in CuZn/ZrO₂. In this case, the ratio was 30–70% and the crystallite size was 18–19 nm after calcination (Figure 5a). The crystallite size increased slightly after reaction and the ratio changed to 40% of monoclinic and 60% of tetragonal phases. The peak corresponding to the (111) crystallographic plane of monoclinic CuO at 38.7° was detected after all treatments. In addition, a new peak was detected at 43° after calcination. This peak is assigned to a

CuPd alloy.²⁹ After calcination the crystallite size of the CuPd alloy was 20 nm and the monoclinic CuO was 16 nm. The ratio of CuO and CuPd was 60 and 40% respectively. After reduction, the peak corresponding to the CuPd alloy showed a shoulder which is assigned to the presence of metallic Cu (Figure 5b). The crystallite size of CuO, CuPd alloy, and metallic Cu was 30, 23, and 40 nm, and the ratios were 50, 45, and 5%, respectively. After reaction, the metallic copper peak increased significantly (Figure 5c), showing a crystallite size of 65 nm. The changes in crystallite size of metallic copper were similar to those found for CuZn/ZrO₂. Hence, copper aggregation does not seem to be the main reason for the different stability exhibited by both catalysts during DME steam reforming.

3.3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM). Representative high resolution SEM images corresponding to a single channel of monoliths coated with CuZn/ZrO₂ or CuPd/ZrO₂ catalysts after DME steam reforming (long-term experiment, Figure 3) are shown in Figure 6. A very good distribution and homogeneity of zirconia was observed in both catalysts. Large particle

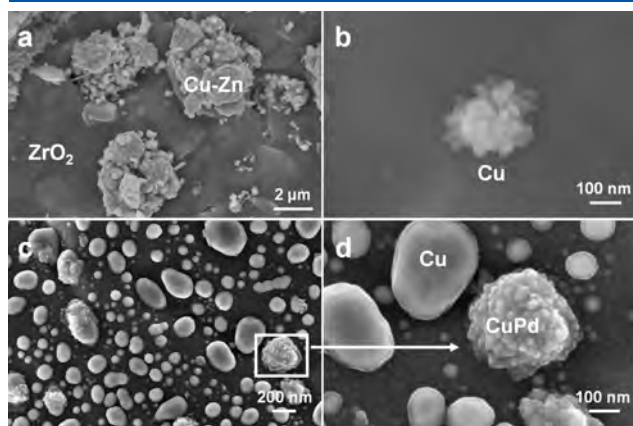


Figure 6. Scanning electron microscopy images corresponding to a single channel of a monolith coated with CuZn/ZrO₂ (a,b) and CuPd/ZrO₂ (c,d) after 40 h under DME steam reforming reaction at 823 K, 2.5–10 cm³ min⁻¹ DME, S/C = 3 and VHSV = 240–900 h⁻¹.

aggregates containing both zinc and copper (as determined by EDX) were well distributed in the channels of the CuZn/ZrO₂ monolith (Figure 6a). In addition, some individual and aggregate copper particles were also present over ZrO₂ (Figure 6b). In monolith CuPd/ZrO₂, two different types of well-distributed particles were encountered over ZrO₂. Smooth particles (Figure 6c) were mostly copper, as deduced from EDX analysis, whereas rough particles (Figure 6d) contained both copper and palladium, which could be attributed to a CuPd alloy, as seen in XRD analysis.

3.3.3. In Situ XPS. Samples were first oxidized with 20 cm³/min of air at 773 K during 20 min, then they were reduced with 20 cm³/min of pure H₂ at 573 K during 20 min and, finally, samples were exposed to methanol steam reforming conditions (MeOH is an intermediate of DME steam reforming, eq 2) using a MeOH:H₂O molar ratio of 1:4 at 823 K and 20 cm³/min of argon as carrier gas. XP spectra were recorded after each treatment (Figure 7). The binding energies (referenced to a Zr 3p_{3/2} value of 330.5 eV) and the atomic copper percentages obtained after the three treatments for both catalysts are summarized in Table 3.

After calcination, both catalysts showed only the presence of Cu²⁺ (Figure 7a) and no contribution of reduced copper species was detected. The relative atomic surface abundance of Cu was higher in the CuPd/ZrO₂ sample, indicating a better dispersion of copper. This is in accordance with SEM and XRD results, where the mean particle size of CuO particles recorded for sample CuPd/ZrO₂ was smaller than that for sample CuZn/ZrO₂ (16 vs 23 nm). After the reduction treatment, both samples exhibited two contributions in the Cu 2p_{3/2} core level (Figure 7b), corresponding to Cu²⁺ and reduced copper species. Unfortunately, Cu⁰ and Cu⁺ species are hardly distinguished from the Cu 2p spectrum and no information about alloy formation between copper and zinc or palladium could be obtained. Interestingly, the amounts of Cu²⁺ and Cu⁰–Cu⁺ species were identical for CuZn/ZrO₂ and CuPd/ZrO₂ catalysts after reduction (Table 3), suggesting that the reducibility of surface copper is similarly affected by the presence of Zn and Pd under these conditions. Regarding copper dispersion, in both

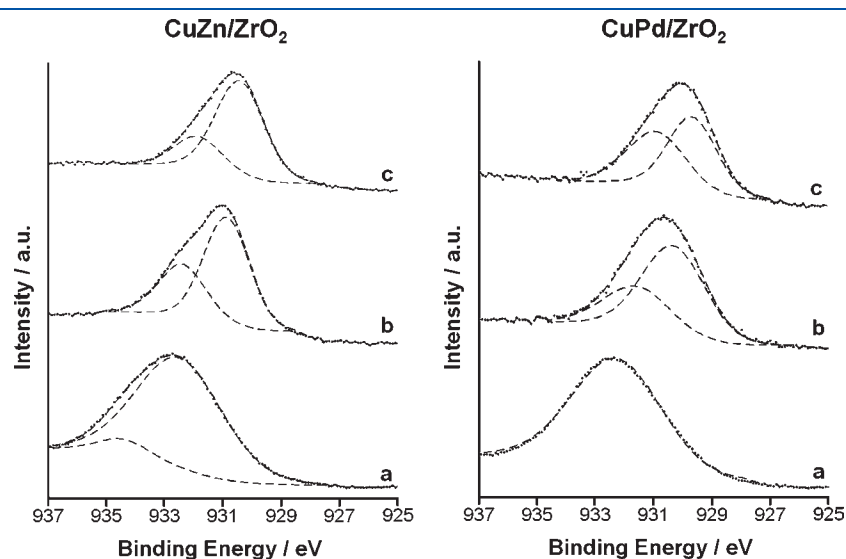


Figure 7. Cu 2p_{3/2} XPS of catalysts CuZn/ZrO₂ and CuPd/ZrO₂ calcined with air at 773 K (a), following reduction in H₂ in Ar at 573 K (b) and following MeOH steam reforming reaction at 823 K (c).

Table 3. Cu XPS Data of CuZn/ZrO₂ and CuPd/ZrO₂ Catalyst after Different in-Situ Treatments

treatment	Cu 2p _{3/2} BE (eV)				%Cu ^a	
	CuZn/ZrO ₂		CuPd/ZrO ₂		CuZn/ZrO ₂	CuPd/ZrO ₂
	Cu ⁰ – Cu ⁺	Cu ²⁺	Cu ⁰ – Cu ⁺	Cu ²⁺		
calcination at 773 K		932.6		932.2	9.9	13.2
reduction at 573 K	930.9 (66%)	932.4 (34%)	931.0 (67%)	932.3 (33%)	5.5	6.1
MeOH SR at 823 K	930.4 (76%)	931.9 (24%)	930.3 (53%)	931.6 (47%)	3.9	4.7

^a Atomic percentage of Cu relative to Zn, Pd and Zr.

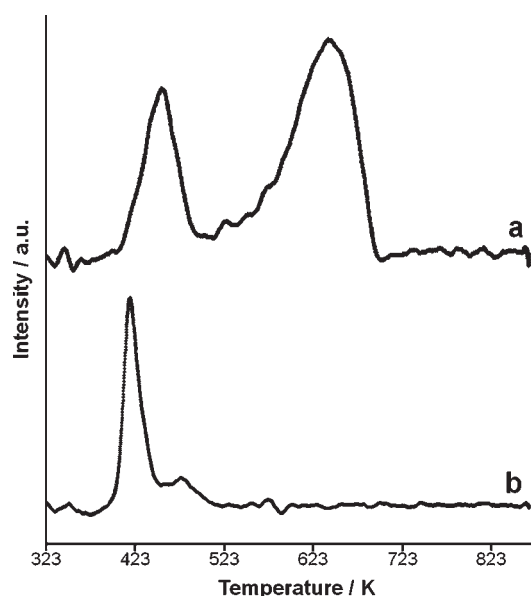


Figure 8. TPR profiles of CuZn/ZrO₂ (a) and CuPd/ZrO₂ (b) catalysts.

samples the reduction treatment resulted in a lower percentage of surface Cu, which is ascribed to a sintering effect. This is also in accordance with XRD results, that showed a mean crystallite size for Cu after reduction of about 40–48 nm. After reaction under MeOH steam reforming conditions, copper sintering occurred at a much lower extent in spite of the higher temperature of exposure to hydrogen, 823 vs 573 K (hydrogen evolution was monitored by mass spectrometry during reaction, see experimental section for details). Sintering occurred in a similar way for both catalysts (Table 3), suggesting that the different stability exhibited during DME steam reforming is not likely related to sintering of Cu or alloyed-Cu. Concerning the oxidation state of Cu, both Cu²⁺ and reduced copper species prevailed in both samples (Figure 7c), but their relative concentrations varied significantly with respect to the values recorded before reaction. For the CuZn/ZrO₂ catalyst, the relative amount of reduced copper (Cu⁰–Cu⁺) increased from 66 to 76% after reaction, whereas in the case of the CuPd/ZrO₂ sample the amount of reduced copper species decreased and was the relative concentration of Cu²⁺ that increased after reaction (Table 3). These opposite trends in the oxidation state of surface copper following reaction may explain the different catalytic performance and, in particular, the different stability of CuZn/ZrO₂ and CuPd/ZrO₂ catalysts in the DME steam reforming reaction. TPR profiles of

both catalysts are depicted in Figure 8. A low-temperature reduction peak around 473 K was observed in both catalysts and could be assigned to well-distributed copper particles that interact with zirconia, in accordance to SEM images (Figure 6). For CuZn/ZrO₂ (Figure 8a), another reduction peak was detected around 643 K that could be ascribed to copper that interacts with ZnO particles (Figure 6a). This second reduction peak in CuZn/ZrO₂ could explain the increase of surface reduced copper after reaction in the in situ XPS experiment, taking into account that at the reaction temperature, 823 K, both reduction steps are completed, whereas after the reduction treatment of the catalyst (573 K) the second reduction step is not reached. For CuPd/ZrO₂ (Figure 8b), there is a lower temperature reduction peak around 423 K that could be assigned to CuPd alloys that were observed by XRD and SEM, since no palladium particles were found.

It has been reported that Cu⁺ species promote the formation of formate species, which are an important intermediate in DME and MeOH steam reforming processes.^{30,31} Therefore, the high stability of catalyst CuZn/ZrO₂, which showed an increase of reduced copper species after reaction, could be related to the enhancement of formate intermediate. Additional evidence for the presence of surface Cu⁺ species in CuZn/ZrO₂ was provided by X-ray induced Auger peaks. Before reaction, the kinetic energy of the CuL₃M₄₅M₄₅ (Cu LMM) transition recorded at 919.0 eV was due to the presence of Cu⁰, whereas two contributions were recorded in the sample after reaction at 918.9 and 916.5 eV, which are characteristic fingerprints of Cu⁰ and Cu⁺ species, respectively.^{11,32,33} This is in accordance with EXAFS results reported in the literature, where the content of Cu⁺ in ZrO₂-based systems has been demonstrated to increase upon Zn addition.^{29,34} In contrast, the increase of oxidized copper in sample CuPd/ZrO₂ during reaction would progressively suppress the formation of the formate intermediate and promote the evolution of methoxy species, which are initially formed over ZrO₂-based systems upon DME adsorption,³¹ into carbonaceous residues, resulting in the progressive deactivation of the catalyst. This is supported by XPS; the C/Zr atomic ratios recorded in situ after reaction were 0.18 and 0.34 for CuZn/ZrO₂ and CuPd/ZrO₂ samples, respectively. Moreover, the C 1s region of the CuPd/ZrO₂ catalyst showed several contributions at high binding energy values (286.5–286.9 eV), which are characteristic of carbonaceous residues.

3.3.4. In Situ IR. In-situ IR experiments have been carried out in order to get insight into the nature and evolution of the intermediate species detected over CuZn/ZrO₂ and CuPd/ZrO₂ following MeOH adsorption since the presence of different surface copper species may lead to different intermediates, as discussed above. Since a DME steam reforming reaction is

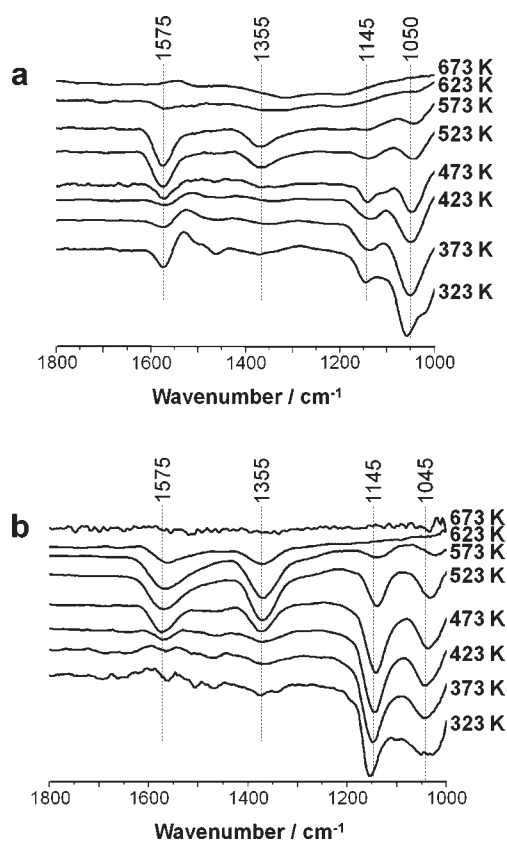


Figure 9. IR bands recorded during methanol TPD over CuZn/ZrO₂ (a) and CuPd/ZrO₂ (b) at different temperatures.

constituted by DME hydration followed by MeOH steam reforming, and copper particles are not involved in the first step (DME hydration takes place over acid supports), the evolution of the intermediate species in DME or MeOH steam reforming are presumably similar, as shown in ref 31.

Figure 9 shows in detail the bands observed at different temperatures between 1000 and 1800 cm⁻¹, the range where bands corresponding to formate and methoxy species appear. Over both catalysts bands ascribed to CO vibration of adsorbed methanol species (1045–1050 cm⁻¹), surface methoxy groups (1145 cm⁻¹) and formate species (1355 and 1575 cm⁻¹) were observed. For CuZn/ZrO₂ (Figure 9a) the band corresponding to adsorbed methanol and weak bands belonging to methoxy and formate species were prevalent up to 473 K. At higher temperature, the bands corresponding to adsorbed methanol and methoxy species decreased whereas the bands of formate species increased up to 573 K. The presence of formate species was also confirmed by mass spectrometry since at 473 K and above hydrogen and CO fragments were detected (CO₂ bands at 2350 cm⁻¹ were also detected in the IR spectra). For CuPd/ZrO₂ (Figure 9b), more intense bands of methoxy species than adsorbed methanol were observed at low temperature. This fact demonstrates that the decomposition into methoxy species is promoted by the presence of palladium.³¹ Bands of formate species appeared at 473 K and their intensity increased up to 573 K whereas methoxy species decreased only slightly. At temperatures higher than 573 K, all of the intermediates were desorbed and only CO₂ bands were detected. Mass spectrometry also showed H₂ and CO fragments from 473 to 673 K. These

results indicate that palladium promotes decomposition via methoxy species whereas the presence of zinc promotes formate intermediates mainly. This different behavior may be related to the results obtained by XPS.

Therefore, under reforming conditions, reduced copper species stabilized by the presence of zinc prevail in CuZn/ZrO₂, which favor formate intermediate species that evolves into the reforming products CO_x and H₂. In contrast, over CuPd/ZrO₂, oxidized copper species predominate by electron donation to palladium and stabilize the methoxy intermediate, which in turn evolves into carbonaceous residues and the catalyst deactivates.

4. CONCLUSIONS

Catalytic monoliths containing Cu, Zn, or Cu–Zn supported on CeO₂, ZrO₂, or Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and promoted with Pd have been prepared, characterized by XRD, SEM, TPR, in situ IR, and in situ XPS and tested in the dimethyl ether (DME) steam reforming reaction. The yield of hydrogen, the CO₂/CO ratio and the presence of byproduct were strongly influenced by the catalyst formulation. Pd addition caused an increase of DME conversion levels in CeO₂-supported samples, but also an increase of CH₄ amounts as a result of decomposition reactions. The catalytic monolith containing Pd that showed the best catalytic performance was CuPd/ZrO₂, where high conversion and high selectivity toward the gaseous products H₂, CO, and CO₂ was achieved. However, it showed a poor stability. In contrast, the catalytic monolith CuZn/ZrO₂, although less active, showed a high stability. In situ XPS analysis showed an increase of Cu⁰–Cu⁺ species under reaction conditions at the surface of the CuZn/ZrO₂ sample, whereas Cu²⁺ increased at the surface of CuPd/ZrO₂ under identical conditions. The great stability of CuZn/ZrO₂ has been related to the presence of low valence Cu surface species, which facilitate the formation of formate intermediates, as confirmed by in situ IR experiments. A higher amount of carbonaceous residues were observed over CuPd/ZrO₂ suggesting that deactivation under DME steam reforming was caused by carbon residues, which were favored by stable methoxy species over oxidized copper species.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: (+34) 93 401 17 08; fax: (+34) 93 401 71 49; e-mail: jordillorca@upc.edu.

■ ACKNOWLEDGMENT

This work has been funded through MICINN Grant No. CTQ2009-12520. C.L. acknowledges MEC for a PhD grant (Grant No. ENE2006-06925). J.L. is grateful to the ICREA Academia program.

■ REFERENCES

- (1) Gao, L.; Jiang, Z.; Dougal, R. A. *J. Power Sources* **2004**, *130*, 202–207.
- (2) Nadal, M.; Barbir, F. *Int. J. Hydrogen Energy* **1996**, *21*, 497–505.
- (3) Atwater, T. B.; Cygan, P. J.; Leung, F. C. *J. Power Sources* **2000**, *91*, 27–36.
- (4) Gencoglu, M. T.; Ural, Z. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 5242–5248.
- (5) Faungnawakij, K.; Kikuchi, R.; Shimoda, N.; Fukunaga, T.; Eguchi, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9314–9317.

- (6) Orecchini, F. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 1951–1954.
- (7) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- (8) Shimoda, N.; Faungnawakij, K.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *378*, 234–242.
- (9) Oka, K.; Nishiguchi, T.; Kanai, H.; Utani, K.; Imamura, S. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *309*, 187–191.
- (10) Takeishi, K.; Suzuki, H. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *269*, 111–117.
- (11) Tanaka, Y.; Kikuchi, R.; Takeguchi, T.; Eguchi, K. *Appl. Catal. B: Environ.* **2005**, *57*, 211–222.
- (12) Fukunaga, T.; Ryumon, N.; Shimazu, S. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *348*, 193–200.
- (13) Venugopal, A.; Palgunadi, J.; Jung, K. D.; Joo, O.; Shin, C. *Catal. Lett.* **2008**, *123*, 142–149.
- (14) Zhang, Q.; Du, F.; He, X.; Liu, Z. T.; Liu, Z. W.; Zhong, Y. *Catal. Today* **2009**, *146*, 50–56.
- (15) Faungnawakij, K.; Tanaka, Y.; Shimoda, N.; Fukunaga, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, *74*, 144–155.
- (16) Arcoumanis, C.; Bae, C.; Crookes, R.; Kinoshita, E. *Fuel* **2008**, *87*, 1014–1030.
- (17) Semelsberger, T. A.; Borup, R. L. *J. Power Sources* **2005**, *152*, 87–96.
- (18) Fukunaga, T.; Ryumon, N.; Shimazu, S. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *348*, 193–200.
- (19) Mathew, T.; Yamada, Y.; Ueda, A.; Shioyama, H.; Kobayashi, T. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *286*, 11–22.
- (20) Faungnawakij, K.; Ryuji, K.; Fukunaga, T.; Eguchi, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2009**, *113*, 18455–18458.
- (21) Nilsson, M.; Pettersson, L. J.; Lindström, B. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2164–2169.
- (22) Nilsson, M.; Jozsa, P.; Pettersson, L. J. *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, *76*, 42–50.
- (23) Nilsson, M.; Jansson, K.; Jozsa, P.; Pettersson, L. J. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, *86*, 18–26.
- (24) Nijhuis, T. A.; Beers, A. E. W.; Vergunst, T.; Hoek, I.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Catal. Rev.* **2001**, *43*, 345–380.
- (25) Ledesma, C.; Llorca, J. *Chem. Eng. J.* **2009**, *154*, 281–286.
- (26) Uvarov, V.; Popov, I. *Mater. Charact.* **2007**, *58*, 883–891.
- (27) Usami, Y.; Kagawa, K.; Kawazoe, M.; Matsumura, Y.; Sakurai, H.; Haruta, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, *171*, 123–130.
- (28) Matsumura, Y.; Okumura, M.; Usami, Y.; Kagawa, K.; Yamashita, H.; Anpo, M.; Haruta, M. *Catal. Lett.* **1997**, *44*, 189–191.
- (29) Schuyten, S.; Guerrero, S.; Miller, J. T.; Shibata, T.; Wolf, E. E. *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, *352*, 133–144.
- (30) Tanaka, Y.; Kikuchi, R.; Takeguchi, T.; Eguchi, K. *Appl. Catal. B: Environ.* **2005**, *57*, 211–222.
- (31) Ledesma, C.; Ozkan, U. S.; Llorca, J. *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *101*, 690–697.
- (32) Kulkarni, G. U.; Rao, C. N. R. *Top. Catal.* **2003**, *22*, 183–189.
- (33) Velu, S.; Suzuki, K.; Gopinath, C. S.; Yoshida, H.; Hattori, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1990–1999.
- (34) Wu, G. S.; Mao, D. S.; Lu, G. Z.; Cao, Y.; Fan, K. N. *Catal. Lett.* **2009**, *130*, 177–184.