

SÍNTESIS Y EMPLEO DE CATALIZADORES DE COBALTO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL REFORMADO CON VAPOR OXIDATIVO DE ETANOL

SYNTHESIS AND USE OF COBALT CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION BY OXIDATIVE STEAM REFORMING OF ETHANOL.

Mónica Muñoz¹, Mauricio Espitia¹, Sonia Moreno¹, Rafael Molina^{1*}

¹ Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 29 de 2013

*Correspondencia del autor. Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, AK 30 No 45-03, Bogotá, Colombia Tel.: +57 01 3165000-14473

E-mail: ramolinag@unal.edu.co

RESUMEN

El empleo del hidrógeno como vector energético es una de las alternativas cada vez más promisorias en un futuro cercano. Para lograr esto, se ha trabajado en diferentes rutas que permitan procesos óptimos de obtención del hidrógeno con características que le permitan convertirse en una fuente de energía permanente. Las distintas vías para la producción catalítica de hidrógeno requieren mejorar varios procesos, como el diseño y síntesis de catalizadores activos y estables. En tal sentido y con el fin de comprender la influencia del método de preparación en las propiedades y la actividad de los catalizadores, en éste trabajo se prepararon óxidos mixtos de Co-Mg-Al mediante dos metodologías diferentes: La coprecipitación o método convencional (OMCo-cop) y la coprecipitación asistida por ultrasonido (OMCo-US). Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X, área superficial, temperatura programada de reducción y se determinó la actividad catalítica para la producción de H₂ mediante reformado con vapor oxidativo de etanol (OSRE por sus siglas en inglés). Los resultados indican que el empleo de ultrasonido disminuyó significativamente el tiempo de síntesis del catalizador sin perjudicar las propiedades del sólido obtenido. La asistencia con ultrasonido ocasionó un incremento en el área superficial y en la reducibilidad del OMCo-US. Aunque ambos catalizadores exhiben un buen comportamiento catalítico, el OMCo-cop presenta mayor rendimiento hacia H₂ y compuestos C₁, mientras que el OMCo-US produce compuestos oxigenados C₂ y C₃ posiblemente por la presencia de sitios básicos de gran fuerza que favorecen reacciones de condensación entre los intermediarios de reacción.

Palabras Claves: reformado de etanol con vapor oxidativo, óxidos mixtos, hidrógeno.

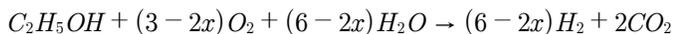
ABSTRACT

Use of hydrogen as energy carrier, is one of the most promising alternatives in for near future. In order to achieve this, it has been worked on different routes that allow optimal processes of obtaining hydrogen with features that enable it to become a permanent power source. The different catalytic pathways for hydrogen production require improvement of various processes, such as design and synthesis of active and stable catalysts. In this regard and in order to understand the influence of the preparation method on properties and activity of the catalysts, in this work were prepared mixed oxides of Co-Mg-Al using two different methods: coprecipitation or conventional method (OMCo-cop) and ultrasound assisted co-precipitation (OMCo-US), were prepared. The catalysts were characterized by XRD, surface area, temperature programmed reduction and catalytic activity was determined for the production of H₂ by oxidative steam reforming of ethanol (OSRE by its acronym). The results indicate that the use of ultrasound decreased significantly the time catalyst synthesis, without affecting properties of the obtained solid. Ultrasound assistance caused an increase in surface area and the reducibility OMCo-US. Although both catalysts exhibit excellent catalytic performance, the OMCo-cop has greater yield to H₂ and C₁ compounds, while OMCo-US produces oxygenated compounds C₂ and C₃, due to the presence of basic sites of great strength which promote condensation reactions among reaction intermediates.

INTRODUCCIÓN

El etanol es una opción promisoriosa y económica en el ámbito energético debido a que es una excelente materia prima para la obtención de hidrógeno, cuya producción es necesaria para el funcionamiento de celdas de combustible. Este alcohol posee una relación H/C relativamente alta, fácil manejo y almacenamiento y se puede producir a partir de diferentes tipos de biomasa. Actualmente, el bioetanol se genera con una tecnología que ya se considera madura: la fermentación de la caña de azúcar, granos de maíz y otros materiales ricos en almidón (1, 2). También se están desarrollando procesos para el empleo de residuos agrícolas o materias lignocelulósicas para este fin y así aprovechar al máximo este tipo de desechos (3, 4).

La producción de H₂ mediante la conversión catalítica de etanol se puede llevar a cabo mediante diferentes procesos como: el reformado con vapor, la oxidación parcial y el reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE); en cada una de estas reacciones, los catalizadores son fundamentales para definir la reactividad del sistema hacia la conversión total del etanol y la selectividad hacia hidrógeno. La ruta OSRE es una de las alternativas más eficientes y poco estudiada que combina la reacción de reformado con vapor y la oxidación parcial, según la ecuación (1, 2, 5):



Donde generalmente $0,2 \leq x \leq 1,5$, por lo tanto $-545 \leq \Delta H^\circ_{298} \leq 77 \text{ kJ mol}^{-1}$

Si se logra balancear adecuadamente la estequiometría de esta reacción se puede llevar a cabo un proceso donde la entalpía sea igual a cero (6, 7). El rango de temperatura para esta reacción es bastante amplio (250°C hasta 1000°C) y según los productos de interés, se pueden manejar las condiciones experimentales (8, 9). De otro lado, la presencia de oxígeno como reactivo ayuda a reducir la formación de depósitos carbonáceos y los puntos calientes en el lecho catalítico, disminuyendo así la sinterización de las partículas metálicas del catalizador (10).

Los sólidos con metales nobles exhiben un excelente comportamiento catalítico, pero el costo y la baja disponibilidad son las principales desventajas para la aplicación de este proceso a escala industrial (11). Los catalizadores basados en metales menos costosos como el cobalto, presentan actividades comparables a las de los metales nobles pero sufren una rápida desactivación como consecuencia de procesos de sinterización, oxidación de la fase activa y coquización (2, 12). Los sólidos tipo óxido mixto que contienen Co han sido estudiados ampliamente debido a la alta actividad en reacciones de Fisher-Tropsch, reducción de NO_x y la oxidación y reformado de hidrocarburos y compuestos

oxigenados a temperaturas relativamente bajas (7, 13-15). El excelente desempeño catalítico de estos sólidos se atribuye a la alta dispersión de la fase activa, la reducibilidad, accesibilidad a los sitios activos e interacción metal-soporte, propiedades que dependen directamente del precursor catalítico y del método de síntesis (16).

Dentro de ese contexto, los precursores tipo hidrotalcita (HT) han llamado la atención de los investigadores debido a que la calcinación de estos materiales conduce a la formación de óxidos mixtos con altas áreas específicas donde se encuentran fases metálicas altamente dispersas y con bajos tamaños de partícula (17, 18). Existe una variedad de métodos para la síntesis de hidrotalcitas como la coprecipitación, hidrólisis de urea, método óxido-sal, hidrotérmico, electroquímico y sol-gel, siendo las dos primeras metodologías las más empleadas (18, 19). Actualmente se busca, a través de diferentes procedimientos durante la síntesis, facilitar la preparación de los catalizadores que exhiban iguales o mejores propiedades que aquellos preparados por métodos convencionales. Para dar respuesta a tal necesidad el empleo ultrasonido se presenta como una estrategia viable dentro de la síntesis. Existen diversos reportes que muestran que las hidrotalcitas preparadas bajo la influencia de ultrasonido presentan partículas más homogéneas y dispersas, que conducen a óxidos mixtos con mayores áreas superficiales después de la calcinación. Además, se ha establecido que el número de defectos en el sólido se incrementa generando sitios de mayor basicidad (20, 21).

Aunque existe poca literatura enfocada al uso de catalizadores de Co derivados de precursores tipo HT para el reformado con vapor oxidativo de etanol, ciertos reportes indican que este tipo de materiales posee alta actividad para esta reacción (7, 22-24). En este orden de ideas este trabajo centra su atención en el estudio de la síntesis y propiedades de dos óxidos mixtos de Co derivados de precursores tipo HT, uno de ellos obtenido por la metodología convencional de coprecipitación (OMCo-cop) y el otro mediante la asistencia de ultrasonido en la etapa de coprecipitación (OMCo-US).

MATERIALES Y METODOS

Preparación de los sólidos

El primer precursor de Co tipo hidrotalcita (HT) se preparó por la metodología convencional de coprecipitación empleando carbonato de potasio como agente precipitante (7, 25). La carga nominal del Co se fijó en 20% (peso a peso) y se emplearon las relaciones molares $M^{2+}/M^{3+} = 3.0$, $Co^{2+}/Mg^{2+} = 0.5$ y $Co^{2+}/Al^{3+} = 1.0$ con base en estudios previos realizados en nuestro laboratorio (7, 24, 26). Una solución acuosa de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ se adicionó por goteo a una solución de K_2CO_3 (0.3 M) controlando la temperatura en 65°C y el pH en 10,5 mediante la adición de NaOH 1 M. Un proceso de envejecimiento durante 18 h a 65°C sin agitación generó un gel que se lavó, secó a 80°C por 16 h y finalmente, se calcinó a 500°C en aire por 16 h. La nomenclatura HTCo-cop hace referencia al precursor y OMCo-cop al óxido obtenido tras el proceso de calcinación.

De otro lado, la síntesis por coprecipitación asistida con ultrasonido se llevó a cabo de manera similar a la metodología convencional, con la diferencia que la adición de la solución de los nitratos de Co^{2+} , Mg^{2+} , y Al^{3+} sobre la solución de K_2CO_3 , se realizó en un baño de ultrasonido con radiación con una frecuencia de 42 KHz por 1.5 h. Al finalizar el goteo, la suspensión se centrifugó, lavó y secó a 80°C. El sólido obtenido se calcinó a 500°C durante 8h. La carga nominal de Co^{2+} fue del 20% en peso manteniendo una relación molar de M^{2+}/M^{3+} de 3.

Caracterización de los sólidos

Los perfiles de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron a temperatura ambiente con un equipo SHIMADZU LAB-X XRD-6000 con ánodo de Cu ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), empleando un tamaño de paso de $0.02^\circ\theta$ y una velocidad de $1^\circ\theta \text{ min}^{-1}$. Los tamaños de partícula se calcularon empleando la ecuación de Scherrer: $D = k \lambda / \beta \cos\theta$, donde D es el tamaño de partícula, k es una constante geométrica, β es el ancho a media altura de la señal expresada en radianes y θ es el ángulo de difracción (27).

La composición química de los óxidos mixtos en polvo se determinó por fluorescencia de rayos X en un espectrómetro Philips MagiX Pro PW2440 equipado con un tubo de Rh con 4KW de potencia y 3 detectores.

El área superficial de los catalizadores se determinó por sortometría de N_2 a $-196^\circ C$ empleando un equipo MICROMERITICS ASAP 2020. Los sólidos se desgasificaron previamente durante 2 h en atmósfera de N_2 -He a $120^\circ C$, para el caso de los precursores HT, y a $350^\circ C$ para los óxidos mixtos (24).

La reducción a temperatura programada se llevó a cabo en un equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME con un detector de conductividad térmica. Los sólidos (100mg) se desgasificaron previamente a $400^\circ C$ por 1 h en flujo de Ar y se redujeron con una rampa de calentamiento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ empleando 10% (v/v) H_2/Ar a 30 mLmin^{-1} (28).

Actividad Catalítica

Las condiciones del reformado de etanol con vapor oxidativo han sido reportadas [7, 24]. Brevemente,

la reacción se realizó a presión atmosférica e isotérmicamente a $550^\circ C$ durante 6 h. El catalizador (50mg) se redujo bajo flujo de H_2 puro (30 mLmin^{-1}) a $550^\circ C$ durante 1 h. La solución acuosa de etanol se inyectó continuamente ($0,01 \text{ mLmin}^{-1}$ en líquido) mediante una bomba isocrática y se mezcló con N_2 y aire con un flujo total de 30 mLmin^{-1} para evaporarse a $160^\circ C$ antes de entrar al reactor. Se empleó una velocidad espacial de $2,2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$. La composición molar del gas de alimentación y los productos de reacción fueron analizados en línea por un cromatógrafo de gases y calculados según lo reportado (7, 24).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los precursores tipo HT

En la Figura 1 se puede apreciar que los precursores HTCo-cop y HTCo-US exhiben todas las señales de difracción características de la fase hidrotalcita (17), lo cual evidencia que el empleo del ultrasonido como estrategia para optimizar el método convencional de síntesis, es efectivo y conduce a la obtención de materiales cristalinos en tiempos de síntesis más cortos.

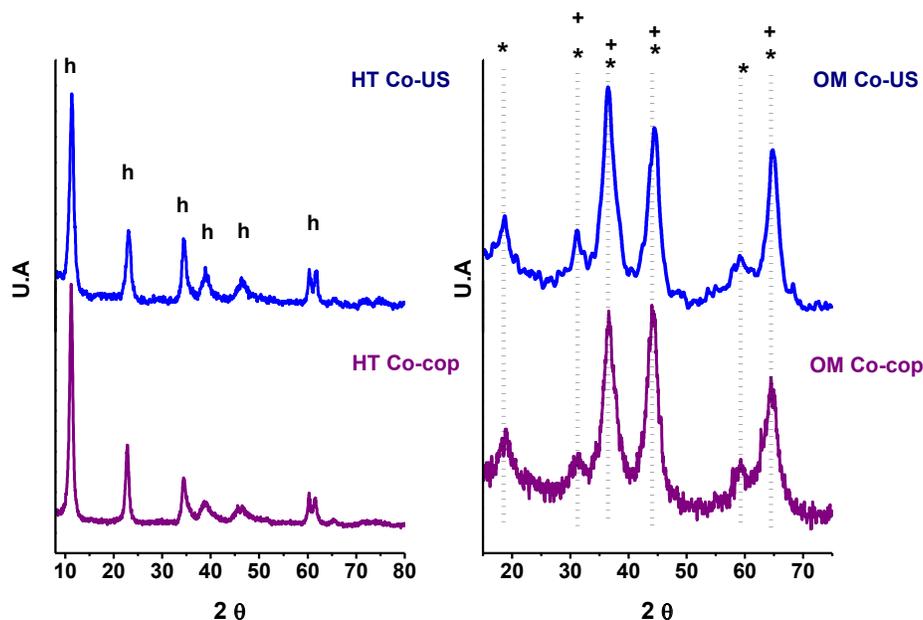


Figura 1. Perfiles de DRX para los precursores tipo hidrotalcita: HTCo-cop, HTCo-US y los respectivos óxidos mixtos: OMCo-cop y OMCo-US (h) Hidrotalcita, (+) Fase tipo periclase, (*) Co_3O_4 , $CoAl_2O_4$, Co_2AlO_4

Tabla 1. Parámetros cristalográficos, propiedades superficiales y tamaño de partícula de los precursores tipo HT y óxidos correspondientes

Sólido	Hidrotalcita			Óxido Mixto			Ancho poro promedio (nm) ⁵	
	a _{HT} ¹ (nm)	c _{HT} ² (nm)	D _p ³ (± 3nm)	A _{BET} (±10m ² g ⁻¹)	D _p ⁴ (±3nm)	A _{BET} (±10m ² g ⁻¹)		V _P (cm ³ g ⁻¹)
OM Co-cop	0,307	2,40	11	76	5	186	0,455	11,7
OMCo US	0,307	2,37	9	74	6	210	0,667	12,7

¹ Calculado empleando la relación: $a = 2 d(100)$

² Empleando la relación: $c = d_{(003)} + 2 d_{(006)} + 3 d_{(009)}$

³ Se emplea el ancho a altura media y ángulo del plano (003) aplicando la ecuación de Scherrer.

⁴ Calculado con la ecuación de Scherrer empleando el plano (311).

⁵ Se utilizó el modelo BJH aplicado en la rama de desorción de las isotermas.

La Tabla 1 registran los parámetros cristalográficos y propiedades texturales de los precursores tipo HT. Los parámetros cristalográficos a y c calculados son totalmente consistentes con los reportados en la literatura para hidrotalcitas de Co (18) confirmando así la obtención de esta estructura laminar. Los tamaños de partícula calculados a partir de la ecuación de Scherrer oscilan entre los 6-11nm lo que indica que no hay diferencias significativas entre el precursor convencional y el obtenido con la asistencia de ultrasonido.

Como se puede observar en la Tabla 1, los precursores tipo hidrotalcita obtenidos por las dos metodologías presentan similares valores de área superficial. Adicionalmente ambos sólidos exhiben isotermas tipo IV con un bucle de histéresis tipo H1 (no mostradas), típica de materiales con una distribución de poro uniforme (29).

Caracterización de los óxidos mixtos

La Tabla 2 registra la composición química de los óxidos mixtos obtenidos por descomposición térmica de los precursores HT y las relaciones molares de M²⁺/M³⁺. Las relaciones obtenidas son cercanas a los valores planteados desde el mismo diseño de la síntesis, lo que refleja la efectividad de las metodologías empleadas.

La Figura 1 ilustra los difractogramas de los catalizadores después de la calcinación a 500°C donde se aprecia la destrucción total de la estructura hidrotalcita y la aparición de óxidos mixtos. Como es notorio, ambos sólidos exhiben el mismo perfil de difracción, comprobando la efectividad de la metodología modificada. Las reflexiones en 37°, 42° y 62° 2θ indican la presencia de la fase cúbica tipo periclase (MgO, JCPDS 43-1022)(25). No se observan las señales típicas del Al₂O₃, lo que sugiere que el aluminio sustituye isomórficamente al Mg

Tabla 2. Composición química de los óxidos mixtos determinada por FRX

Sólido	Co (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	M ²⁺ /Al ³⁺	Co ²⁺ /Mg ²⁺
OMCo-cop	24,62	28,17	20,63	2,76	0,60
OMCo-US	23,26	33,03	29,3	2.40	0,48

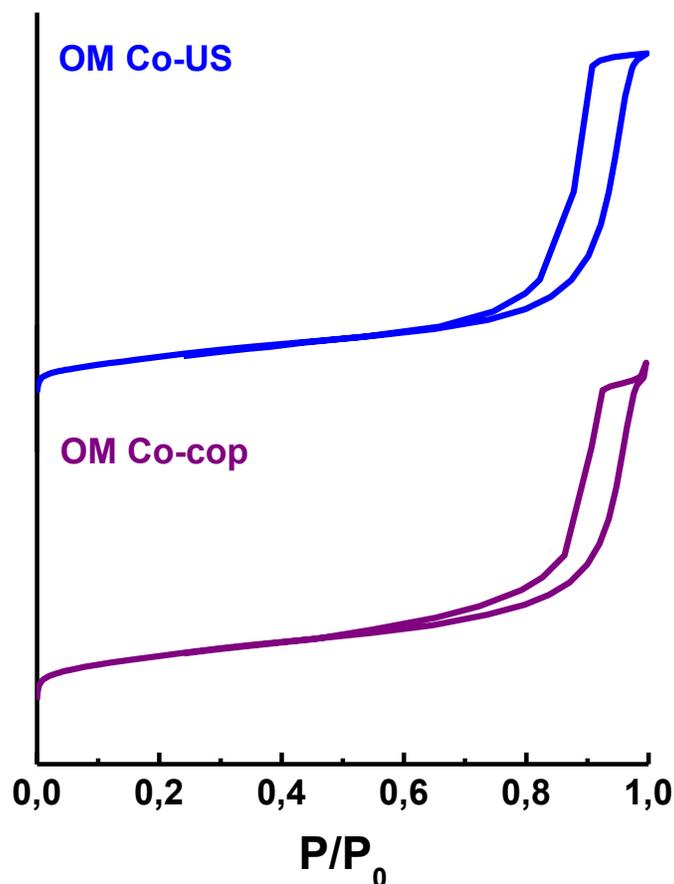


Figura 2. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$ de los óxidos mixtos

dentro de la estructura periclusa formando una solución sólida tipo $MgAlO_x$. Adicionalmente, las señales alrededor de 31° , 59° y $65^\circ 2\theta$ son indicativo de estructuras de Co tipo espinela indistinguibles entre sí por DRX (Co_3O_4 , JCPDS 74-2120; Co_2AlO_4 , JCPDS 38-0814; $CoAl_2O_4$, JCPDS 82-2246) (13). La formación de estas fases tan estables es consecuencia de la oxidación de Co^{2+} a Co^{3+} , especie que se estabiliza en los sitios octaédricos de la alúmina (27).

La Figura 2 presenta las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los dos catalizadores. El área superficial de los óxidos mixtos (Tabla 1) supera a la presentada por los precursores tipo HT debido a que la pérdida de agua y la descomposición de los iones carbonato y nitratos durante el proceso de calcinación genera la porosidad que caracteriza a estos óxidos derivados (19). El OMCo-US exhibe un incremento en el área específica probablemente por la creación de defectos como la erosión

o exfoliación superficial por efectos de cavitación en el proceso de síntesis. Las ondas ultrasónicas en medio acuoso y en presencia de un sólido generan una implosión marcadamente asimétrica, lo cual conlleva a la formación de “microjets” del medio líquido hasta la superficie del material, con una velocidad aproximada de 400 kilómetros por hora. Tanto los “microjets” como las mismas ondas chocan contra la superficie del sólido y forman una diversidad de poros y tortuosidad en el material, lo que podría explicar además el aumento en el volumen y tamaño de los poros (30, 31).

Ambos catalizadores exhiben isothermas con una pequeña meseta en la región de altas presiones relativas catalogadas como tipo IV, según la IUPAC típicas de sólidos mesoporosos. Adicionalmente poseen un bucle de histéresis tipo H2, propio de sistemas con una distribución irregular o compleja de partículas esféricas ó, agregados entrecruzados por canales cilíndricos con formas hete-

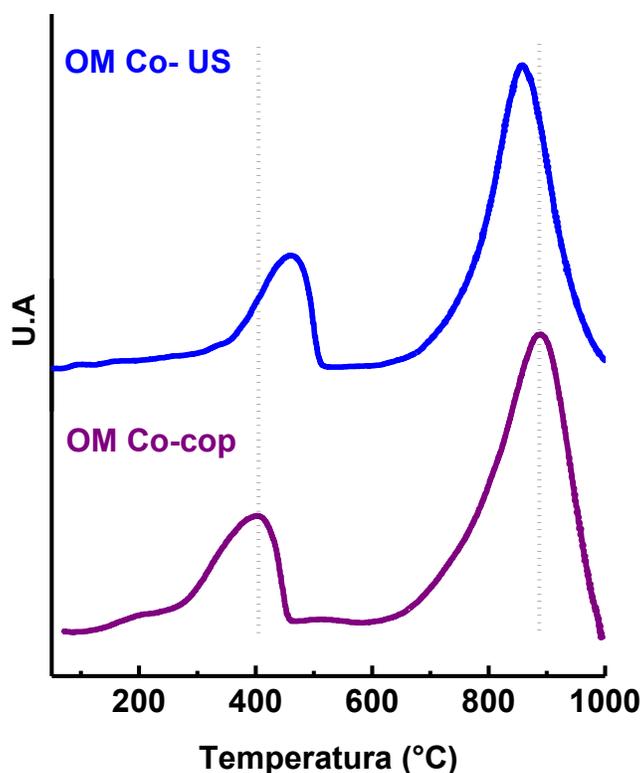


Figura 3. Perfiles de reducción de los óxidos mixtos: OMCo-cop y OM Co- US

Tabla 3. Máximas temperaturas de reducción (T_{MR}), consumo total de hidrógeno (H_{2T}), reduci- bilidad total (R_{TOTAL})

Sólido	T_{MR} (°C) ^a (± 5°C)	H_{2T} (± 0,3 mmol H_2/g)	R_{TOTAL} (%) ^b	H.T area /L.T. area ^c
OMCo	245 (3)	4.6	82	2.85
	320 (5)			
	396 (18)			
	911 (74)			
OMCoUS	360 (11)	6.1	115	2,7
	451 (16)			
	858 (73)			

rogéneas (29). Estos resultados evidencian que la reducción del tiempo de síntesis no afecta las propiedades texturales de los materiales preparados bajo el efecto del ultrasonido.

La figura 3 ilustra los perfiles de reducción de los dos óxidos mixtos obtenidos por el método convencional y con la asistencia de ultrasonido y la tabla 3 registra las temperaturas máximas de reducción y los consumos de hidrógeno. Cabe resaltar

que el Co es el único metal que se reduce bajo las condiciones del presente estudio (7). Ambos catalizadores presentan dos zonas de reducción bien definidas, una de baja temperatura (<600°C) y otra de alta temperatura (>700°C), lo cual es consistente con lo reportado en la literatura (32, 33). En la zona de baja temperatura ocurre la reducción de las especies de Co_3O_4 y/o tipo espinelas para formar CoO y Co^0 respectivamente (13, 33). La señal en la región de alta temperatura se asigna a la reducción

de las especies de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ incorporadas dentro de la solución sólida tipo periclase MgAlO_x (7, 16, 24) que obviamente requieren mayor energía para ser reducidas. Estos resultados sustentan el análisis realizado con la información obtenida por DRX.

Es notable que el método de síntesis sí tiene una influencia en las propiedades óxido-reductoras del material. En la Figura 3 se aprecian corrimientos significativos de las señales de reducción. Para el caso del OM Co-US las especies de Co de baja interacción ($<600^\circ\text{C}$) presentan un incremento en las temperaturas medias de reducción en comparación con el OM Co-cop probablemente por un cambio en el tamaño de partícula y por ende una modificación en la interacción de las fases oxídicas de Co segregadas en la superficie del catalizador (Co_3O_4 , Co_2AlO_4 y/o CoAl_2O_4) con la matriz tipo periclase, haciendo que requieran mayor energía para ocurra el proceso de reducción.

Evaluación catalítica

Los óxidos mixtos se evaluaron en el reformado de etanol con vapor oxidativo para la producción de H_2 durante 6 h a 550°C . La conversión de etanol y de oxígeno fue del 100%. Con base en las condiciones de reacción y los productos generados, se empleó el método de la minimización de la función de Gibbs utilizando el software Aspen Plus. Para la simulación se aplicaron las relaciones molares $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ de 0.5/3/1. Se analizó principalmente la composición de la mezcla de H_2 , CO, CO_2 y CH_4 en el equilibrio a diferentes temperaturas de reacción. Con lo anterior se encontró que la reacción se llevó a cabo en el régimen del equilibrio termodinámico y éste no se vio afectado por procesos de desactivación durante las 6 h del experimento.

Para el OMCo-cop solamente se detectaron H_2 , CO_2 , CO, CH_4 y vapor de agua como productos de la reacción, lo cual indica una alta actividad para el rompimiento del enlace C-C (12, 17). La distribución de los productos del OM Co-US es ligeramente diferente debido a la presencia de compuestos oxigenados (acetaldehído, ácido acético y acetona), compuestos que son generados posiblemente por las reacciones colaterales favorecidas por la

presencia de sitios básicos en exceso. Tales procesos se representan como (12):

Deshidrogenación de etanol a acetaldehído:



Formación de acetona vía condensación aldólica y posterior deshidrogenación:



En la tabla 4 se presentan ciertas relaciones molares como indicativo de la selectividad hacia los productos deseados (H_2 y CO_2), no deseados (CH_4 y CO) y la actividad para la reacción de desplazamiento de agua (WGSR por sus siglas en inglés), responsable del incremento en la producción de H_2 . El OM Co-cop presenta una alta actividad catalítica para el reformado de etanol con una gran selectividad hacia los productos de interés. Esto indica que la reducibilidad del Co en este sólido, la alta basicidad y posiblemente, las propiedades texturales favorecen la reacción de reformado (34, 35).

Previos estudios han sugerido que el reformado de etanol con vapor puede proceder a través de intermediarios tipo acetato y que bajo ciertas condiciones (alta movilidad de especies de oxígeno superficiales) pueden ocurrir reacciones entre las especies de acetaldehído y acetato adsorbidas dando lugar a la formación de acetona, producto secundario reportado para catalizadores de Co (12, 36). Aunque el catalizador sintetizado con la asistencia de ultrasonido presenta una mayor reducibilidad, es muy probable que la dispersión metálica no sea la adecuada, permitiendo que algunos óxidos, que son activos catalíticamente para las reacciones de condensación (MgO , MgAlO_x) (19, 20), favorezcan la transformación del etanol en compuestos como la acetona o el etileno. Como la reacción WGSR está implicada dentro de la red compleja del reformado de etanol, la capacidad excepcional que tienen los óxidos no estequiométricos para romper los enlaces O-H del agua maximizan la producción de H_2 . En la tabla 3 se presenta la relación $(\text{H}_2+\text{CO}_2)/\text{CO}$ como un indicativo de la actividad de los catalizadores para la reacción WGSR y es notable como el OM Co-cop supera al OM Co-US.

Tabla 3. Comportamiento catalítico de los óxidos mixtos OM Co-cop y OM Co-US para el reformado de etanol con vapor oxidativo

Sólido	H ₂ % ^a	CO % ^a	CO ₂ % ^a	CH ₄ % ^a	C ₂ H ₄ % ^a	C ₂ H ₄ O % ^a	C ₂ H ₄ O ₂ % ^a	C ₃ H ₆ O % ^a	Productos deseados ^b (H ₂ + CO ₂)/ EtOH	Productos No deseados ^b (CH ₄ +CO)/ CO ₂	CO/ CO ₂	Actividad WGSR (H ₂ + CO ₂)/ CO	Balance de carbono (± 3%)
OM Co-cop	65,9	11,5	17,9	4,6	0,0	0,0	0,0	0,0	3,71	0,90	0,63	7,3	77
OM Co- US	62,9	13,3	16,2	2,9	1,6	1,5	0,1	3,6	2,86	0,88	0,70	6,7	83

^a Porcentaje molar excluyendo el agua

^b Empleando la estrategia reportada en (23).

CONCLUSIONES

Los catalizadores de Co obtenidos a partir de precursores tipo HT son altamente activos y selectivos para la producción de H₂ mediante la reacción de OSRE. Los resultados generales indican que una alta reducibilidad y la estabilidad química de las especies metálicas en los catalizadores permiten la transformación completa del etanol en mezclas ricas en H₂ y CO₂. Igualmente, este trabajo evidencia que la síntesis de catalizadores de Co asistida con ultrasonido permite la obtención de buenos catalizadores para la OSRE en un menor tiempo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS (contrato RC No 715 de 2009) y al Fondo de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo económico para el desarrollo de esta investigación, específicamente a los proyectos DIB-UN 11484 y 14803.

BIBLIOGRAFÍA

1. Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*. 2009;139(4):244-60.
2. Ni M, Leung DY, Leung MKH. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(15):3238-47.
3. Meher Kotay S, Das D. Biohydrogen as a renewable energy resource—Prospects and potentials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33(1):258-63.
4. Florin NH, Harris AT. Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. *Chemical Engineering Science*. 2008;63(2):287-316.
5. Anca FG. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2002;6(5):389-99.
6. Graschinsky C, Giunta P, Amadeo N, Laborde M. Thermodynamic analysis of hydrogen production by autothermal reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;37(13):10118-24.
7. Muñoz M, Moreno S, Molina R. Promoting effect of Ce and Pr in Co catalysts for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol. *Catalysis Today*. 2013;213:36-41.
8. Gutierrez A, Karinen R, Airaksinen S, Kaila R, Krause AOI. Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36(15):8967-77.
9. Llorca J, Corberán VC, Divins NJ, Fraile Raquel O, Taboada E, Luis MG, et al. Chapter 7 - Hydrogen from Bioethanol. *Renewable Hydrogen Technologies*. Amsterdam: Elsevier; 2013; 135-69.
10. Gudlavalleti S, Ros T, Lieftink D. Thermal sintering studies of an autothermal reforming catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;74(3):251-60.
11. Pereira EB, Homs N, Martí S, Fierro JLG, Ramírez de la Piscina P. Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO₂, Co-Rh/SiO₂ and Co-Ru/SiO₂ catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes. *Journal of Catalysis*. 2008;257(1):206-14.
12. Mattos LV, Jacobs G, Davis BH, Noronha FB. Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. *Chemical Reviews*. 2012 2013/08/08;112(7):4094-123.
13. Gabrovska M, Edreva-Kardjieva R, Tenchev K, Tzvetkov P, Spojakina A, Petrov L. Effect of Co-content on the structure and activity of Co–Al hydrotalcite-like materials as catalyst precursors for CO oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 2011;399(1):242-51.
14. Da Silva ALM, Mattos LV, den Breejen JP, Bitter JH, de Jong KP, Noronha FB. Oxidative steam reforming of ethanol over carbon nanofiber supported Co catalysts. *Catalysis Today*. 2011;164(1):262-7.
15. Dal Santo V, Gallo A, Naldoni A, Guidotti M, Psaro R. Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production. *Catalysis Today*. 2012;197(1):190-205.

16. Zhang L, Dong L, Yu W, Liu L, Deng Y, Liu B, et al. Effect of cobalt precursors on the dispersion, reduction, and CO oxidation of $\text{CoO}_x/\text{gAl}_2\text{O}_3$ catalysts calcined in N_2 . *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;355(2):464-71.
17. Basile F, Benito P, Fornasari G, Vaccari A. Hydrotalcite-type precursors of active catalysts for hydrogen production. *Applied Clay Science*. 2010;48(1):250-9.
18. Centi G, Perathoner S. Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008;107(1):3-15.
19. Goh K-H, Lim T-T, Dong Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*. 2008;42(6):1343-68.
20. Chimentão RJ, Abelló S, Medina F, Llorca J, Sueiras JE, Cesteros Y, et al. Defect-induced strategies for the creation of highly active hydrotalcites in base-catalyzed reactions. *Journal of Catalysis*. 2007;252(2):249-57.
21. Climent MJ, Corma A, Iborra S, Epping K, Velty A. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. *Journal of Catalysis*. 2004;225(2):316-26.
22. Busca G, Costantino U, Montanari T, Ramis G, Resini C, Sisani M. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: N-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35(11):5356-66.
23. Guil-López R, Navarro RM, Peña MA, Fierro JLG. Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;36(2):1512-23.
24. Muñoz M, Moreno S, Molina R. Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37(24):18827-42.
25. Daza CE, Gallego J, Moreno JA, Mondragón F, Moreno S, Molina R. CO_2 reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides. *Catalysis Today*. 2008;133:357-66.
26. Daza CE, Gallego J, Mondragón F, Moreno S, Molina R. High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane. *Fuel*. 2010;89(3):592-603.
27. Pérez-Ramírez J, Mul G, Kapteijn F, Moulijn JA. On the stability of the thermally decomposed Co-Al hydrotalcite against retrotopotactic transformation. *Materials Research Bulletin*. 2001;36(10):1767-75.
28. Daza CE, Cabrera CR, Moreno S, Molina R. Syngas production from CO_2 reforming of methane using Ce-doped Ni-catalysts obtained from hydrotalcites by reconstruction method. *Applied Catalysis A: General*. 2010;378(2):125-33.
29. Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*. 1998;41(1):207-19.
30. Emerson SC, Coote CF, Boote Iii H, Tufts JC, LaRocque R, Moser WR, et al. The ultrasonic synthesis of nanostructured metal oxide catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier*; 1998: 773-85.
31. Li JL, Inui T. Enhancement in methanol synthesis activity of a copper/zinc/aluminum oxide catalyst by ultrasonic treatment during the course of the preparation procedure. *Applied Catalysis A: General*. 1996;139(1):87-96.
32. Chmielarz L, Kuśtrowski P, Rafalska-Łasocha A, Dziembaj R. Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems. *Thermochimica Acta*. 2002;395(1):225-36.
33. Potoczna-Petru D, Kepinski L. Reduction study of Co_3O_4 model catalyst by electron microscopy. *Catalysis Letters*. 2001;73(1):41-6.
34. Da Silva AM, de Souza KR, Mattos LV, Jacobs G, Davis BH, Noronha FbB. The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO₂ for the oxidative steam reforming of ethanol. *Catalysis Today*. 2011;164(1):234-9.
35. He L, Berntsen H, Ochoa-Fernández E, Walmsley J, Blekkan E, Chen D. Co-Ni Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Materials for Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming. *Topics in Catalysis*. 2009;52(3):206-17.
36. Hyman MP, Vohs JM. Reaction of ethanol on oxidized and metallic cobalt surfaces. *Surface Science*. 2011;605(3):383-9.