

Informe final publicable de proyecto

Producción de hidrógeno de alta pureza a partir de biogás combinando procesos de reformado y steam-iron

Código de proyecto ANII: FCE_3_2020_1_162490

Fecha de cierre de proyecto: 01/08/2023

VEIGA BACCI, Santiago Germán (Responsable Técnico - Científico)

APESTEGUÍA, Carlos (Investigador)

BUSSE LASA, Juan Alberto (Investigador)

MUSSO SOSA, Mauricio Federico (Investigador)

RODRÍGUEZ GANDINI, Tania (Investigador)

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE QUÍMICA (Institución Proponente) \\
GICIC (GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS E. INGENIERÍA CATALÍTICAS) - UNL - CONICET \\
FACULTAD DE QUÍMICA. FUNDACIÓN PARA EL PROGRESO DE LA QUÍMICA

Resumen del proyecto

El proyecto contempló el estudio de la valorización de biogás (recurso renovable existente en el país y en la región), mediante la combinación de los procesos de reformado y steam-iron para la producción de hidrógeno de alta pureza. Durante el reformado, el biogás ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) es transformado a gas de síntesis ($\text{H}_2 + \text{CO}$) utilizando un catalizador adecuado. Este gas de síntesis se utiliza para reducir un óxido de hierro (Fe_2O_3). Luego mediante el pasaje de agua vapor se puede regenerar el óxido y se libera hidrógeno de alta pureza. Como catalizador de reformado se utilizó rodio que se encuentra soportado en un óxido mixto $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Se evaluaron cantidades de rodio de 0,5, 1 y 2% en peso y diferentes temperaturas de reacción. Como transportador de oxígeno se utilizó además de Fe_2O_3 , mezclas con TiO_2 (5 y 10%) para reducir los fenómenos de sinterización asociados a estos óxidos durante varios ciclos de reducción/oxidación. También se evaluó la influencia de H_2S , que puede estar presente en el biogás, sobre la actividad de los catalizadores de reformado. El catalizador con un 1% de rodio es suficiente para reducir los transportadores de oxígeno a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. La oxidación es también durante 1 hora pero a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Utilizando Fe_2O_3 la cantidad de hidrógeno liberada se reduce un 47% luego de 10 ciclos reducción/oxidación. La presencia de 5% de TiO_2 junto con el Fe_2O_3 permite estabilizar esa liberación de hidrógeno, solo viéndose reducida en un 17%. La presencia de H_2S en el biogás, incluso en cantidades muy bajas (50,100 ppm) provoca una desactivación de los catalizadores muy importante.

Ciencias Naturales y Exactas / Ciencias Químicas / Físico-Química, Ciencia de los Polímeros, Electroquímica / Catálisis

Palabras clave: hidrógeno / biogás / catalizadores /

Antecedentes, problema de investigación, objetivos y justificación.

En la actualidad, gran parte de la creciente demanda de energía es cubierta por la utilización de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural) en distintos dispositivos y con diversos fines [1]. La principal problemática ambiental que se deriva de esto es el aumento de las emisiones de CO_2 , siendo ésta la principal causa del efecto invernadero y, en consecuencia, del calentamiento global [2]. El creciente uso de otras fuentes de energía renovables contribuye a solucionar los problemas planteados por los recursos fósiles antes mencionados [3]. Un ejemplo de fuente energía renovable es el biogás que está ampliamente disponible como producto de la digestión anaerobia de aguas residuales, cultivos energéticos, desechos agrícolas, industriales, domésticos o excremento animal. La composición del biogás consiste en 55-70% de CH_4 , 30-45% de CO_2 , 1% de N_2 y porcentajes menores de otros gases como H_2S , H_2 y vapor de agua [4]. Un enfoque atractivo es convertir el biogás a gas de síntesis (mezcla de H_2 y CO) mediante el proceso de reformado que tiene el potencial de convertir CH_4 como CO_2 (los dos principales gases de efecto invernadero) [5]. El principal inconveniente que presenta este proceso es que se necesitan temperaturas de reacción elevadas para alcanzar altas conversiones debido a su carácter endotérmico. Estas condiciones extremas de reacción conllevan una desactivación del catalizador debido a la deposición de carbón, sinterización de las partículas metálicas y del soporte [6-7]. Desde un punto de vista termodinámico, es posible evitar la formación de carbón si se trabajara a temperaturas superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y/o en exceso de CO_2 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 < 1$) [8]. Otra alternativa que recientemente se está estudiando para la valorización de biogás es la producción de hidrógeno de alta pureza mediante un proceso combinado que involucra el reformado y el proceso "steam-iron" [9]. Este último se basa en las propiedades redox de diversos óxidos; en una primera etapa los productos resultantes del reformado de biogás reducen el metal presente en el óxido a un estado de oxidación más bajo. Luego, en una etapa posterior ese metal se vuelve a oxidar con vapor, liberando hidrógeno que puede ser fácilmente separable del vapor no reaccionante por condensación. Los óxidos de hierro como la hematita (Fe_2O_3) o la magnetita (Fe_3O_4) naturales o sintéticos son los más ampliamente utilizados por su elevada disponibilidad, baja toxicidad y bajo costo [10]. También se reporta la co-adición de otros óxidos que mejoran las propiedades del óxido de hierro [11]. En la etapa de reducción, el CH_4 por sí solo no puede reducir el óxido de hierro a hierro metálico a temperaturas moderadas ($500\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$) debido a limitaciones termodinámicas [12]. Por esto es necesario favorecer la reacción de reformado de CH_4 con CO_2 con la ayuda de un catalizador en donde se produzca H_2 y CO que son los potenciales reductores de los óxidos de hierro. Los catalizadores más comunes son aquellos en donde un metal de transición es soportado en un óxido [13]. Los metales nobles (Pt, Rh, Ru, Pd, Ir) son, en la mayoría de los casos, más activos y resistentes a la desactivación por carbón respecto a otros metales como el níquel o el cobalto [14].

El proyecto Verne, desarrollado por la petrolera estatal uruguaya ANCAP y el Ministerio de Industria, Energía y Minería, fue creado para implementar la generación de energía a partir del hidrógeno [15]. Este proyecto involucrará la producción de hidrógeno verde para su utilización en transporte semipesado y de pasajeros de larga distancia. El hidrógeno de alta pureza obtenido a partir del proceso combinado de reformado de biogás y steam-iron podría ser una alternativa atractiva para su utilización a nivel nacional combinando una explotación adecuada de cantidades de biogás continuamente en

aumento, hoy apenas procesadas, para la producción de un hidrógeno de carácter renovable que se conecta con el concepto de economía circular, es decir el uso de desechos para cubrir las demandas de energía.

Para la producción de H₂ a partir de biogás combinando los procesos de reformado y steam-iron es necesario desarrollar dos sólidos con diferente función: el catalizador que favorece la reacción de reformado de CH₄ con CO₂ y el transportador de oxígeno. El desarrollo del reformado seco aparece como una alternativa interesante ya que se consumen tanto el CH₄ como el CO₂ para producir gas de síntesis. En los últimos años se han desarrollado catalizadores basados en pirocloros que son óxidos metálicos con fórmula general A₂B₂O₇ [16-20], que presentan una elevada estabilidad térmica y por eso son utilizados como recubrimientos térmicos de turbinas de gas [21]. Estos óxidos mixtos tienen dos propiedades que los hacen interesantes para la reacción de reformado: la conductividad de los iones de oxígeno en su estructura, lo que minimiza la deposición de carbón formada por la descomposición de CH₄ y la capacidad de sustituir metales de transición catalíticamente activos en el sitio B, donde no se sinterizan a las altas temperaturas utilizadas en el proceso [18]. El pirocloro más utilizado es el La₂Zr₂O₇ en el cual se han incorporado diferentes metales. Por ejemplo, Spivey y su equipo estudiaron la sustitución parcial de Zr por Ru, Rh, Pt o Ni encontrando que los basados en metales nobles presentan elevada actividad y estabilidad y resistencia a la formación de carbón [19,22]. Otros óxidos mixtos se utilizaron en distintos procesos de reformado. Weng et al. estudió la incorporación de Ru en La₂Ce₂O₇ en el reformado con vapor de etanol [23]. Zhang et al. estudió el reformado con vapor de CH₄ sobre catalizadores de níquel soportados en diferentes óxidos Ln₂Zr₂O₇ (Ln=La, Pr, Sm e Y) determinando que la mayor cantidad de vacancias de oxígeno la presenta Y₂Zr₂O₇ [24]. Estas vacancias actúan como sitios activos para activar CO₂, y el CO₂ activado puede reaccionar con el carbón depositado. El mismo grupo estudia para el mismo proceso el efecto del sitio B en catalizadores Ni/Y₂B₂O₇ (B=Ti, Sn, Zr y Ce) encontrando que el catalizador que contiene Y₂Ti₂O₇, conduce a la mayor estabilidad térmica del Ni, además de presentar la mayor cantidad de oxígeno activo a nivel superficial [25]. Podría ser interesante entonces estudiar un catalizador basado en Y₂Ti₂O₇ con la incorporación de un metal noble para el reformado seco que hasta el momento no ha sido reportado. De los diferentes metales nobles el rodio es el que presenta la mayor actividad en diferentes trabajos utilizando cantidades menores al 2% p/p, por lo que se seleccionó como metal activo en este proyecto [26-28]. Además de las propiedades del catalizador, las impurezas en el biogás también influyen en gran medida en la actividad catalítica. El azufre en el biogás existe predominantemente en forma de H₂S, que puede conducir al envenenamiento del catalizador incluso en concentraciones bajas. Aunque se han realizado varios estudios sobre reformado de biogás, en la mayoría de ellos han asumido un biogás modelo que no contiene H₂S. Chattanathan et al. estudió los efectos del H₂S (0,5–1,5%) en el reformado de biogás sobre un catalizador comercial de níquel y determinó que la introducción de H₂S disminuyó drásticamente la conversión de CH₄ y CO₂ [29]. Por esto el estudio de la actividad y estabilidad de los catalizadores que se estudiaron en este proyecto permitirá analizar si es posible utilizar un biogás sin ningún tratamiento de acondicionamiento previo.

El proceso que se propone estudiar en este proyecto no es únicamente el reformado seco, sino que estará combinado con el proceso steam-iron y este último involucra una serie de etapas de oxidación para obtener hidrógeno. Es por esto por lo que el catalizador que se utilice para favorecer el reformado seco sufrirá varios ciclos de reducción/oxidación. Los catalizadores que se reportan para este proceso combinado están basados en níquel y sufren una severa deposición de carbón. Según Lachén et al. si el carbón no es removido, su acumulación en el reactor provoca un aumento de la presión llegando únicamente a realizar 4 ciclos redox [10].

La mezcla gaseosa obtenida en el reformado oficia de reductor del proceso steam-iron. Luego de reducir los óxidos, se lleva a cabo la oxidación con vapor para generar una corriente de hidrógeno libre de óxidos de carbono. Los óxidos metálicos más comúnmente utilizados en este proceso son los óxidos de hierro debido a sus altas capacidades redox, disponibilidad y bajo costo. Además, tienen un bajo peso molecular y el metal está en un estado de oxidación alto, lo que permitirá una mayor densidad de almacenamiento de hidrógeno. En algunos casos estos óxidos de hierro son dopados con pequeñas cantidades de otros óxidos (Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂) que tienen la finalidad de mejorar la estabilidad del sólido, disminuir la temperatura de trabajo o alargar la vida de operación del óxido [9,30]. La incorporación de TiO₂ a la hematita está propuesto que disminuye la sinterización de esta última [31] y también disminuye el tamaño de cristalita [32]. Teniendo esto en cuenta podía ser interesante el estudio de la incorporación de TiO₂ en la hematita para su utilización en el proceso steam-iron determinando la viabilidad de este como transportador de oxígeno para mantener su actividad a lo largo de un número indefinido de ciclos redox ya que la sinterización limita las temperaturas que se deben utilizar a lo largo de las reducciones y oxidaciones para maximizar la producción de hidrógeno. Se han investigado muchos catalizadores para el reformado de CH₄ con CO₂. La incorporación del metal activo a una estructura tipo pirocloro mejora la estabilidad del catalizador preparado. Este tipo de catalizadores no está reportado en el proceso combinado de reformado y steam-iron. En este, el catalizador sufrirá varios ciclos de reducción/oxidación por lo que una buena interacción del metal activo en la estructura del óxido conduciría a una mejor estabilidad del catalizador. Kumar et al. [20]

realizaron para un catalizador similar al que se propone sintetizar en el proyecto, dos estudios de reducción térmica programada con una oxidación intermedia obteniendo perfiles idénticos, demostrando que luego de un ciclo de reducción/oxidación no se detectan cambios estructurales. Es interesante estudiar estos cambios durante varios ciclos redox para analizar la posible sinterización del metal activo que conduzca a una disminución de su actividad.

El proyecto propone utilizar Rh como metal activo y su incorporación al óxido $Y_2Ti_2O_7$ sustituyéndolo por el titanio. Se evaluarán diferentes porcentajes en peso de rodio (0,5,1

y 2%). La sustitución parcial del Y por elementos alcalinotérreos podría mejorar la estabilidad del catalizador por la generación de vacancias de oxígeno. En el proyecto se propone utilizar Ca con una proporción $Ca_{0,1}Y_{1,9}Ti_2O_7$ que es la máxima solubilidad que se reporta para no obtener fases adicionales al pirocloro [33]. También se estudió la influencia del H_2S contenido en el biogás, en la actividad del catalizador de reformado y compararlo con otros basados en níquel que es sabido sufren una importante desactivación en presencia de H_2S . En los trabajos antes mencionados la reducción del transportador de oxígeno debe ocurrir a $700^\circ C$ ya que utilizan un catalizador basado en níquel con menor actividad [9,10]. Al utilizar Rh esta temperatura podría ser menor y por lo tanto sería beneficioso para evitar fenómenos de sinterización de Fe_2O_3 . La sinterización es la principal causa de pérdida de actividad a través de los diferentes ciclos redox. Esta se produce en gran proporción a partir de su temperatura de Tamman correspondiente a la mitad de la temperatura de fusión. En el caso de Fe_2O_3 es $646^\circ C$ [34]. Para minimizar este efecto, la estrategia más adecuada es la de añadir otro material con mayor temperatura de fusión, el cual evite la difusión del hierro dentro de la partícula. El óxido de titanio (TiO_2) tiene una temperatura Tamman de $791^\circ C$, por lo que sería capaz de enlentecer el fenómeno de sinterización. Además, a diferencia que, si se utiliza Al_2O_3 , el TiO_2 es parcialmente reducible [35]. Se buscó determinar la composición óptima para permitir mantener su reactividad y minimizar la sinterización durante varios ciclos de reducción/oxidación.

Metodología/Diseño del estudio

Respecto a la síntesis del catalizador $Y_2Ti_2-xRh_xO_7$, el precursor de titanio que se pensaba utilizar $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ demoró mucho tiempo en poder adquirirse por lo que se sustituyó por el isopropóxido de titanio que ya se tenía disponible. Además de la técnica con Pluronic se utilizaron dos técnicas complementarias: el método de precursor polimérico modificado, que es una variante del método de Pechini y el método de impregnación donde primero se sintetiza el óxido $Y_2Ti_2O_7$ y luego se impregna el rodio a través de una solución acuosa. Se sintetizaron 3 catalizadores con diferente porcentaje en peso de rodio (0,5, 1 y 2% en peso) con cada una de las técnicas para poder estudiar diferencias en la actividad con el método de síntesis. Para el caso del transportador de oxígeno (Fe_2O_3) se proponía inicialmente el método hidrotérmico para su síntesis. Sin embargo, como para los diferentes ensayos preliminares se necesita por lo menos 500-1000 mg y con el reactor hidrotérmico que se tiene se podía obtener poca masa por síntesis se optó por cambiar el método de síntesis y utilizar el método de precursor polimérico modificado. Para los transportadores $TiO_2(5\%)/Fe_2O_3$ y $TiO_2(10\%)/Fe_2O_3$ también se utilizó la misma técnica. Las estructuras cristalinas de los catalizadores y de los transportadores de oxígeno fueron identificadas por difracción de rayos X. Para los ensayos catalíticos se utilizaron reactores tubulares de cuarzo de lecho fijo a presión atmosférica calefaccionado en un horno eléctrico. Se trabajó con 200 mg de catalizador y 500 mg del transportador de oxígeno. Previamente se realizaron ensayos preliminares utilizando hidrógeno puro para conocer el grado de reducción del Fe_2O_3 a las distintas temperaturas de trabajo ($500, 600, 700^\circ C$) utilizando análisis termogravimétrico en atmósfera de aire.

La composición del biogás utilizada en proyecto fue preparada a partir de cilindros de gases puros (CH_4 y CO_2). Se utilizaron dos relaciones CH_4/CO_2 (1 y 3). La performance de los catalizadores se evaluó a partir de la conversión de CH_4 y CO_2 . El análisis en línea de productos gaseosos (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 ,) se realizó por cromatografía gaseosa cada 30 minutos. Para ello se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GC 2014 con columnas Carboxen 1000 y Porapak Q y detectores de conductividad térmica (TCD) e ionización de llama (FID) en serie. Los ensayos de los catalizadores son de 10 horas. Para la evaluación de la cantidad de hidrógeno obtenida la salida del reactor con el catalizador se conecta al reactor donde se encuentra el Fe_2O_3 . El tiempo de reducción es de 1 hora. Luego se detiene la alimentación de biogás y se hace pasar por el reactor durante 1 hora una mezcla de 25% de vapor de agua con argón para controlar una alimentación constante y estable. El de agua se alimentó a través de una bomba de jeringa a través de un aspersor que permite la vaporización antes de llegar al lecho catalítico. El gas de salida se recogerá sobre una probeta invertida, previa condensación del exceso de agua. Luego por cromatografía gaseosa se determinó el volumen de hidrógeno obtenido, así como los posibles óxidos de carbono que se podrían generar. Se realizaron 10 ciclos de reducción/oxidación para determinar los efectos de estos ciclos sobre el transportador de oxígeno. La influencia de la presencia de H_2S en el biogás sobre los catalizadores de reformado se evaluó utilizando una mezcla $H_2S(500 \text{ ppm})/CH_4$. Se trabajó con 2 concentraciones distintas (50 y 100 ppm de H_2S).

Resultados, análisis y discusión

Las distintas rutas de síntesis de los catalizadores de reformado (Pluronic, Pechini e impregnación) conducen a una estructura definida verificada por difracción de rayos X. Las áreas específicas determinadas por isothermas de adsorción-

desorción de nitrógeno se encuentran en el rango 10-40 m² g⁻¹ y son características de estos óxidos mixtos calcinados a elevada temperatura (800 °C). La síntesis del Fe₂O₃ y de TiO₂(5%)/Fe₂O₃ y TiO₂(10%)/Fe₂O₃ también conducen a las estructuras cristalinas buscadas.

A partir de los ensayos preliminares para determinar la temperatura óptima para la reducción completa de Fe₂O₃ realizadas por análisis termogravimétrico, se puede concluir que la temperatura necesaria es 700 °C habiéndose ensayado también 500 y 600°C.

Teniendo en cuenta esta temperatura, se procedió a estudiar la performance de los catalizadores preparados en el reformado de biogás a 700 °C. La composición de biogás para los ensayos fue 50% CH₄ y 50% CO₂. Las experiencias son de 10 horas de duración. Se observaron diferencias en las conversiones de reactivos para los diferentes catalizadores. El catalizador impregnado es el que presenta mayores conversiones de CH₄ y CO₂. Con estos catalizadores la conversión de CH₄ promedio en las 10 horas es 60, 71 y 80% para 0,5, 1 y 2% de rodio respectivamente. Las conversiones de CO₂ son 68,3, 76,5 y 85% respectivamente y las relaciones H₂/CO siguen el orden 0,87, 0,92 y 0,96. Los otros dos catalizadores (Pluronic y Pechini) presentan valores similares de conversión de CH₄ en el rango 36-40% para 0,5% de rodio, 48-52% para el catalizador con 1% y 62-68% para el catalizador con 2% de rodio. Luego de este estudio se eligió el catalizador impregnado para los ensayos siguientes.

Estos catalizadores preparados por impregnación con distinto contenido de rodio fueron evaluados durante 1 hora a 700 °C con la composición de biogás utilizada (50% CH₄ y 50% CO₂). La reducción completa del Fe₂O₃ ya se alcanza con el catalizador conteniendo 1% de rodio.

El contenido de carbón, determinado por análisis termogravimétrico de los catalizadores usados en atmósfera de aire, muestra que los depósitos carbonosos son menores al 1% en peso para todos los catalizadores, reflejando una muy buena actividad de los catalizadores preparados.

Con este último catalizador se reduce el Fe₂O₃ utilizando el gas de síntesis (H₂+CO) que es el producto del reformado de biogás durante 1 hora, luego se detiene la alimentación de biogás y se reduce la temperatura del horno a 500 °C y se hace el pasaje de la mezcla argón/vapor por 1 hora. La corriente gaseosa es almacenada en una probeta invertida. Luego se determina el volumen total de gas y se cuantifica el hidrógeno por cromatografía gaseosa.

La cantidad de hidrógeno liberada en el primer ciclo es 3,2 g H₂/ 100 g de sólido que se reducen a 1,7 g H₂/100 g de sólido al final del décimo ciclo lo que representa una disminución del 47%. Para la mezcla TiO₂(5%)/Fe₂O₃ la cantidad de hidrógeno liberada en el primer ciclo es 3,0 g H₂/ 100 g de sólido que se reducen a 2,5 g H₂/100 g de sólido al final del décimo ciclo lo que representa una disminución del 17%. Con el último transportador de oxígeno ensayado (TiO₂(10%)/Fe₂O₃) se obtienen 2,8 g H₂/100 g de sólido inicialmente y alcanza el mismo valor que con 5% TiO₂ al finalizar el décimo ciclo. La presencia de TiO₂ junto con el óxido Fe₂O₃ enlentece el proceso de sinterización de este último presentando una estabilidad mayor en la liberación de hidrógeno.

La performance del catalizador comercial (Riogen Inc.) es peor que los catalizadores preparados en el proyecto obteniendo a 700 °C una conversión de CH₄ promedio de 53% y 65% de CO₂.

La presencia de H₂S en el biogás en cantidades relativamente bajas (50, 100 ppm) conduce a una desactivación muy importante del catalizador de reformado reduciendo su actividad casi totalmente en 1 hora de reacción.

Conclusiones y recomendaciones

La producción de hidrógeno a partir de la combinación de los procesos de reformado y steam-iron fue verificada experimentalmente. Se sintetizaron catalizadores de reformado basados en rodio (0,5,1 y 2% en peso) soportados en un óxido mixto Y₂Ti₂O₇ que presentan muy buena actividad en el reformado de un biogás sintético (50% CH₄ + 50% CO₂) para producir gas de síntesis. Los catalizadores preparados por impregnación son los que presentan mayor conversión de ambos reactivos. El gas de síntesis obtenido en el proceso de reformado se utiliza para reducir un óxido de hierro (Fe₂O₃). Luego el pasaje de agua regenera el óxido liberando hidrógeno. La mezcla de TiO₂ junto con el Fe₂O₃ permite aumentar la estabilidad del óxido reduciendo los fenómenos de sinterización asociado a los diferentes ciclos reducción/oxidación. La performance de un catalizador comercial de níquel ensayado en el proceso de transformación de biogás es peor que los catalizadores preparados durante el proyecto. La presencia de H₂S en el biogás provoca una desactivación muy importante de los catalizadores de reformado.

Como recomendaciones se pueden plantear las siguientes: Intentar realizar la reacción en un único horno con distintas zonas de calentamiento. Analizar la posibilidad de reducir el contenido de rodio de los catalizadores de reformado. Estudiar la viabilidad de utilizar otros óxidos de hierro mas económicos como minerales naturales. Estudiar cual es el mínimo contenido de H₂S presente en el biogás que no altere significativamente la actividad de los catalizadores de reformado.

Referencias bibliográficas

- [1] Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, F. Yan, A. Aihemaiti, *Energy Convers. Manag.* 171 (2018) 133–155.
- [2] G. Zhang, J. Liu, Y. Xu, Y. Sun, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 15030-15054.
- [3] N. Schiaroli, C. Lucarelli, G. Sanghez de Luna, G. Fornasari, A. Vaccari, *Appl. Catal. A Gen.* 582 (2019) 117087.
- [4] A. Izquierdo-Colorado, R. Debek, P. Da Costa, M.E. Galvez, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43 (2018) 11981-11989.
- [5] D.Y. Kalai, K. Stangeland, Y. Jin, W.M. Tucho, Z. Yu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43 (2018) 19438–19450.
- [6] N.D. Charisiou, G. Siakavelas, K.N. Papageridis, A. Baklavaridis, L. Tzounis, D.G. Avraam, M.A. Goula, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 31 (2016) 164–183.
- [7] A. Izquierdo-Colorado, R. Debek, P. Da Costa, M.E. Gálvez, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 11981–11989.
- [8] P. Cao, S. Adegbite, T. Wu, *Energy Procedia* 105 (2017) 1864 – 1869
- [9] J. Lachén, J. Herguido, J.A. Peña, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (2019) 19244-19254.
- [10] J. Lachén, J. Herguido, J.A. Peña, *Renew Energy*, 151 (2020) 619–626.
- [11] K. Otsuka, T. Kaburagi, C. Yamada, S. Takenaka, *J Power Sources* 122 (2003) 111–121.
- [12] J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña, *Fuel* 118 (2014) 100–106.
- [13] S. Ali, M.M. Khader, M.J. Almarri, A.G. Abdelmoneim, *Catalysis Today* 343 (2020) 26–37.
- [14] M. Usman, W.M.A. Wan Daud, H.F. Abbas, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 45 (2015) 710–744.
- [15] <https://www.ancap.com.uy/innovaportal/v/8384/1/innova.front/hidrogeno-verde.html> con acceso 20/5/2020.
- [16] D. Pakhare, C. Shaw, D. Haynes, D. Shekhawat, J. Spivey *Journal of CO2 Utilization* 1 (2013) 37–42.
- [17] W. Jang, J. Shim, H. Kim, S. Yoo, H. Roh, *Catal Today* 324 (2019) 15–26.
- [18] D. Pakhare, V. Schwartz, V. Abdelsayed, D. Haynes, D. Shekhawat, J. Poston, J. Spivey, *Journal of Catalysis* 316 (2014) 78–92.
- [19] S. Gaur, D.J. Haynes, J.J. Spivey, *Appl. Catal. A: Gen* 403 (2011) 142– 151.
- [20] N. Kumar, A. Roy, Z. Wang, E.M L'Abbate, D. Haynes, D. Shekhawat, J.J. Spivey, *Appl. Catal. A: Gen* 517 (2016) 211–216.
- [21] Z. Xu, L. He, X. Zhong, R. Mu, S. He, X. Cao, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 168–172.
- [22] S. Gaur, D. Pakhare, H. Wu, D. Haynes, J.J Spivey, *Energy & Fuels* 26 (2012) 1989-1998.
- [23] S.F. Weng, Y.H. Wang, C.S. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.* 134–135 (2013) 359–366.
- [24] X. Zhang, et al., *Catal. Sci. Technol* 7 (2017) 2729-2743.
- [25] X. Zhang et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 8298-8312.
- [26] M.A.A. Aziz, H.D. Setiabudi, L.P. Teh, N.H.R. Anuar, A.A. Jalil, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 101 (2019) 139–158.
- [27] A. Abdulrasheed et al., *Renew. Sust. Energ. Rev.* 108 (2019) 175–193.
- [28] B. de Caprariis et al., *Appl. Catal. A Gen.* 517 (2016) 47–55.
- [29] S.A. Chattanathan, S. Adhikari, M. McVey, O. Fasina, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 19905–19911.
- [30] D. Yamaguchi et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 6646-6656.
- [31] Z.Z. Djuric, O.S. Aleksic, M.V. Nikolic, N. Labus, M. Radovanovic, M.D. Lukovic, *Ceramics International* 40 (2014) 15131–15141.
- [32] A. Subramanian et al. , *Applied Surface Science* 427 (2018) 1203–1212.
- [33] J.K. Gill, O.P. Pandey, K. Singh *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 2012, 3857-3864.
- [34] J. Ross, *Contemporary Catalysis: Fundamentals and Current Applications*, Editorial Elsevier, 2019.
- [35] Y. Zeng, S. Zhang , Y. Wang, Q. Zhong, *Journal of Colloid and Interface Science*, 496 (2017) 487–495.

Licenciamiento

Reconocimiento-SinObraDerivada 4.0 Internacional. (CC BY-ND)