



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**“Obtención de hidrógeno no purificado a partir del
reformado de bioetanol con vapor utilizando
catalizadores de Ni y Pt soportados”.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN INGENIERÍA
ORIENTACIÓN - **FUENTES RENOVABLES**

Presenta:

IRMA PAZ HERNÁNDEZ ROSALES

TUTOR:

DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL

CO-TUTOR:

DRA. YADIRA GOCHI PONCE



Centro de Investigación
en Energía

TEMIXCO MORELOS

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

JURADO:

PRESIDENTE: Dra. Hailin Zhao Hu
VOCAL: Dr. José A. Chavez Carvayar
SECRETARIO: Dr. Arturo Fernández Madrigal
SUPLENTE 1: Dr. Raúl Suárez Parra
SUPLENTE 2: Dra. Yadira Gochi Ponce

Arturo Fernández Madrigal
Director de Tesis:



Centro de Investigación
en Energía

DEDICÓ ESTA TESIS A:

Mi madre y mi pequeña Fernanda

Por ser el pilar de mi vida, por sus ganas de vivir, por los valores enseñados, por su confianza y apoyo incondicional, sin el cuál no hubiera podido concluir este capítulo de mi existencia, porque le han dado dirección, magnitud y sentido a mi vida y porque son la brújula que guía mis pasos.

A mis extensiones, mis amadas hermanas: Rosy, Carla, Alma, Caro y

A mis tan adorados sobrinos: Citlali, Carlos y Azucena.

“Detrás de cada logro hay otro desafío”

(Madre Teresa de Calcuta)

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Arturo Fernández Madrigal y a la Dra. Yadira Gochi Ponce por su incondicional apoyo e invaluable enseñanzas aportadas durante el desarrollo de mi tesis doctoral.

También un agradecimiento especial a los miembros del comité tutorial, por sus acertadas recomendaciones a esta tesis: Dra. Hailin Zhao Hu, Dr. Raúl Suárez Parra y Dr. José Luís Contreras Larios.

Doy las gracias al Centro de Investigaciones en Energía de la Universidad Autónoma de México (UNAM) y a la Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, por haberme brindado el espacio y el tiempo para la realización de esta tesis.

Al Dr. José A. Chávez Carvayar, al Ing. Carlos Flores Morales y al M. en C. Omar Novelo del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM por permitirme realizar las mediciones de Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Microscopía electrónica de barrido (SEM).

A la M. en C. Maria Luisa Ramón García por las mediciones de Difracción de Rayos X realizadas. Así como al M. en C. Daniel Lardizabal por las mediciones del análisis Térmico Gravimétrico y Diferencial (TGA/TDA) del CIMAV.

A la Coordinación del Programa de Posgrado, encabezado por el Dr. Genesca, y en especial al Dr. Edgard Santoyo, así como a la Lic. Cristina Brito

Mis agradecimientos al personal de la biblioteca y del centro de cómputo del CIE por el apoyo brindado: Bertha Cuevas, Patricia García, y al I. S. C. Alfredo Quiróz Ruíz.

Con especial cariño a todos mis amigos del CIE y de la UAM-A que me brindaron su apoyo y amistad incondicionalmente: Sarah Messina, Adriana Ponce, Liliana Hechavarría, Tere Ruíz, Lizbeth Morales, Heidi Villafán, Hugo Cortina, Carlos Diego, Omar García, Ángel Miranda y a tantas personas que me brindaron su apoyo y amistad. Quiero agradecer a cada uno de ellos que en su tiempo y a su manera, contribuyeron para la finalización de esta tesis.

Y por último agradezco el apoyo económico recibido para la realización de esta tesis doctoral por parte de CONACYT mediante la beca otorgada.

Si las palabras fueran suficientes, sólo me resta decirles: ¡Muchas Gracias!

ABSTRACT.

A hydrogen-production project has been proposed – in the face of the world necessity of non-pollutant energy generation – starting from bioethanol by efficient and cheap catalysts which could feed solid oxide full cells (SOFC) and proton exchange membrane (PEM).

This thesis project was structured for a microplant implementation and conditioning in order to perform a laboratory-scale catalytic process for the H₂ production from bioethanol steam reforming, using bioethanol as raw material. This composite is a bio-full which can be broken down in order to obtain hydrogen.

Previous its implementation, the synthesis and characterization (before and after the reaction) of three materials, used as catalysts in the Ni-W/CeO₂, Ni-W/Al₂O₃ y Ni-W/HT steam reforming reaction, was performed.

Three series were synthesized for each catalyst. These series were of different Ni percentages, equals to 10, 15 and 30% in weight and 1% of tungsten. Then their catalytic evaluation in the implemented microplant was performed with the following parameters: reaction temperature of 500°C, time of contact: 1.65g-hr/mol, H₂O/ Bioetanol = 4/1 molar relationship and the weight of catalyst of 0.750g, as well as the determination of kinetic parameters for the involved catalytic reactions.

The incipient impregnation synthesis was used for the Ni-W/CeO₂. The catalytic evaluation showed that the catalyst which had 15% of Ni gave the higher value in S_{H₂} = 65.78%, S_{CH₄} = 10%, S_{CO₂} = 7.09% and no carbon monoxide was reported.

The Ni-W/Al₂O₃ catalysts were also synthesized by incipient impregnation. The higher value was to the selectivity to hydrogen for 30% of Ni. The values for each product were: S_{H₂} = 78.89, S_{CH₄} = 1.15, S_{CO₂} = 2.57 S_{CO} = 0

The hidrotalcite catalysts were also synthesized by synthesized by the direct coprecipitation method. The highest value was to the selectivity to hydrogen for 10% of Ni. The values for each product were: S_{H₂} = 75%, S_{CH₄} = 5.78%, S_{CO₂} = 18.85% and S_{CO} = 0.

The tests showed that -both deactivation 6h and 20h of reaction- the catalyst which had the best results was the 10% Ni-W/HT one. 100% of conversion and 75% of selectivity to hydrogen were maintained.

These results are linked to the structural properties that the catalysts showed after the reaction. For the catalysts supported on alumina it was found that carbon filaments are formed. The filaments are about 5 nm. This would explain, in despite of it, the catalyst deactivation does not fall below 10%.

The kinetic study with variables (concentration, temperature and mass of catalyst) in the ethanol steam reforming reaction for the 10% Ni-W/Al₂O₃ catalyst allowed making a systematic study of the reaction. The following kinetic parameters: $K_1^0 = 4.74E-4$, $E_{a1} = 1.28E +5$ $K_2^0 = 1.56E-4$ and $E_{a2} = 1.91 +5$ were obtained. These values were compared with others reported in the literature, and are similar to these ones. It should be mentioned that few papers reported these kinetic parameters.

The bioethanol steam reforming is a process that is currently under investigation. In this sense, one of the specific objectives of this project was to synthesize catalysts that are attractive to improve the selectivity to hydrogen, methane and carbon dioxide. Favorable results were obtained for the catalytic reaction that was developed with three series of catalysts of 10%Ni-W/HT, 15% Ni-W/CeO₂ and 30%Ni-W/Al₂O₃ respectively.

Furthermore Pt-W/Al₂O₃ catalysts showed a similar behavior to that of Ni-W/supported with the difference that these small amounts of catalysts used Pt (0.375%) and the content of W (0.5, 1 and 2%) was varied. The best catalyst for this series was the one that contained less selective tungsten by hydrogen to 86.79% at 500 ° C and no P values were reported. The values of the kinetic parameters obtained for this series of catalysts were: $K_1^0 = 4.124E-4$, $1.223E +5 = E_{a1}$, E_{a2} and $K_2^0 = 1.465E-4 = 1546 +5$.

Contenido

Capítulo 1: Introducción

1. Introducción

Objetivo

Objetivos específicos.

Referencias:

CAPÍTULO 2: Antecedentes

2. El Catalizador

2.1 Las propiedades del catalizador sólido.

2.1.1 Propiedades físicas.

2.1.2 Propiedades químicas

2.1.3 Propiedades catalíticas.

2.2 Materiales Catalíticos.

2.2.1 La composición de un catalizador heterogéneo típico.

2.2.2 Elección del catalizador.

2.2.3 Elección de la fase catalítica activa.

2.2.3.1 Catalizadores de níquel (Ni)

2.2.4 Elección del promotor.

2.2.5 Soportes.

2.2.5.1 Elección del soporte.

2.2.5.2 Soporte catalítico de alumina (γ - Al_2O_3)

2.2.5.3 Soporte catalítico de óxido de Cerio (CeO_2).

2.2.5.4 Soporte catalítico de hidrotalcita (HT).

2.3 Catalizadores para reformado con vapor de bioetanol

2.3.1 Catalizadores basados en metales nobles.

2.3.2 Catalizadores basados en metales no nobles

2.4 Posibles reacciones para el reformado de bioetanol con vapor.

Referencias.

Capítulo 3: Procedimiento Experimental

3.2 Procedimiento Experimental.

3.2.1 Preparación de catalizadores de Ni-W/ γ - Al_2O_3

- 3.2.2 Catalizadores Ni-W/ CeO₂
 - 3.2.3 Catalizadores de Pt-W/ γ - Al₂O₃. (*)
 - 3.2.4 Catalizadores de Ni-W/HT
 - 3.3 Caracterización de los catalizadores empleados
 - 3.3.1 Difracción de rayos x.
 - 3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - 3.3.3 Análisis de adsorción de nitrógeno. Área superficial, volumen y distribución de tamaño de poro.
 - 3.3.4 Análisis Térmico Gravimétrico y Diferencial (TGA/TDA)
 - 3.3.5 Tren Catalítico para medir la Actividad Catalítica.
 - 3.3.5.1 Reactor
 - 3.3.5.2 Sistema de alimentación.
 - 3.3.5.3 Pre calentador
 - 3.3.5.4 Sistemas de medida de la presión y de la temperatura.
 - 3.3.5.5 Medida del flujo de los gases de salida
 - 3.3.6 Análisis del reactante y de los productos de reacción.
 - 3.3.6.1 Reformado de bioetanol con vapor.
 - 3.3.7 Descripción de una medición de actividad y expresión de los resultados.
 - 3.3.7.1 Descripción experimental
 - 3.3.8 Expresiones matemáticas involucradas: Para el reformado de bioetanol con vapor
 - 3.3.8.1 Conversión total (XT), %
 - 3.3.8.2 Selectividad (Si), %:
 - 3.3.8.3 Tiempo de contacto (W/F)
 - 3.3.8.4. Constante de velocidad (k)
 - 3.3.8.5 Energía de activación.
 - 3.3.8.6 Estudio termodinámico de la reacción de reformado de bioetanol con vapor.
 - 3.3.9 Desactivación del Catalizador.
- Referencias.

Capítulo 4: Resultados y análisis de las series de Ni-W

4.1 Condiciones de reformacion seleccionadas.

4.2 Ensayos previos de actividad

4.2.1 Reformado de bioetanol con vapor.

4.2.1.1 Influencia del peso del catalizador y de la temperatura de reaccion.

4.2.1.2 Influencia del flujo de alimentacion de reactante

4.2.1.3 Condiciones de operación seleccionadas

4.3 Actividad catalitica.

4.3.1 Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante.

4.3.1.3 Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante

4.3.1.4 Posibles reacciones para el reformado de bioetanol con vapor para Ni-W/CeO₂ (CF).

4.3.2 Serie Ni-W/Al₂O₃ denominada AF

4.3.2.1 Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante.

4.3.2.2 Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante

4.3.2.3 Posibles reacciones para el reformado de bioetanol con vapor para AF.

4.3.3 Serie Ni-W/ HT denominada HF.

4.3.3.1 Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante.

4.3.3.2 Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante

4.3.3.3 Posibles reacciones para el reformado de bioetanol con vapor para Ni-W/Hidrotalcita (HF).

4.4 Comparación de la evaluación catalítica, de los tres sistemas catalíticos

4.5 Desactivacion.

4.6 Estudio Cinetico

Referencias.

CAPITULO 5: Caracterizacion de los catalizadores

5.1. Difraccion de RAYOS-X: Serie Ni-W/CeO₂, (CF-1).

5.1.1 Analisis Termico Diferencial y Analisis Termogravimétrico simultaneos (TGA/DTA)

5.1.2 Microscopia electronica de barrido (SEM), del catalizador Ni-W/CeO₂ (CF-1)

5.2 Difraccion de Rayos-X del catalizador: Ni-W/Al₂O₃ (AF1).

5.2.1 Analisis Termico Diferencial y Analisis Termogravimetrico simultaneos (TGA/DTA) de Ni-W/Al₂O₃ (AF1).

5.2.2 Microscopia electronica de barrido (SEM) del catalizador Ni-W/Al₂O₃ (AF1)

5.3 Difraccion de Rayos-X del catalizador: Ni-W/HT, (HF1).

5.3.1 Analisis Termico Diferencial y Analisis Termogravimetrico simultaneos (TGA/DTA) del catalizador: Ni-W/HT (HF1)

5.3.2 Microscopía Electronica de Barrido (SEM) para el catalizador: Ni-W/HT (HF1)

5. 4 Analisis elemental (EDS) de las Series: Ni-W/CeO₂, Ni-W/ γ- Al₂O₃ y Ni-W/HT

5.5 Superficie específica para los catalizadores: Ni-W/CeO₂, Ni-W/Al₂O₃ y Ni-W/HT

5.5.1 Analisis de BET de los catalizadores: Ni-W/CeO₂ (CF-1), Ni-W/ γ- Al₂O₃ (AF-1) y Ni-W/HT (HF-1).

Referencias.

CAPITULO 6: Conclusiones de los catalizadores de Ni-W

CAPITULO 7: Resultados y analisis de la serie Pt-W/Al₂O₃

7. Serie Pt-W/Al₂O₃ denominada PF

7.1 Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante.

7.1.2 Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante

7.2 Posibles reacciones para el reformado de bioetanol con vapor para PF

7.3 Estudio Cinetico.

7.4 Difraccion de RAYOS-X: Serie Pt-W/Al₂O₃, (PF-1)

7.4.1 Microscopia electronica de barrido (SEM), del catalizador Pt-W/Al₂O₃ (PF-1).

7.4.2 Propiedades texturales de Pt-W/Al₂O₃.

7.5 Conclusiones del capitulo.

Referencias.

Capítulo 8: Comparacion catalitica

8.1 Comparacion catalitica entre los catalizadores de Ni y Pt soportados.

Conclusiones Finales.

Trabajo Futuro.

APENDICE 1: Curvas de calibracion

APENDICE 2: Calculo para determinar la temperatura de vapor de agua experimental

APENDICE 3: Estudio termodinamico de la reaccion de reformado de bioetanol, llevada a cabo a 650°C

Apéndice 4: Desactivacion

Apéndice 5: Energia de Activacion y Catalisis

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se mencionan datos con respecto a la producción de hidrógeno, vía la reformación con bioetanol con vapor y la importancia de sintetizar materiales que sirvan como catalizadores en dicho proceso. También se describen los objetivos y el porqué de la presente tesis.

1. Introducción.

Debido al crecimiento económico, el aumento de la población y el desarrollo tecnológico, la demanda mundial de energía, se encuentra basada en más de un 80 % en combustibles de origen fósiles. Dicho aumento crece sin cesar. Como consecuencia, la Agencia Internacional de Energía prevé que, si la situación no cambia, las emisiones de CO₂ de efecto invernadero aumentaran alrededor de un 55% entre 2004 y 2030, pudiendo alcanzar las 40 Gt anuales [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.], lo que provocaría problemas ambientales críticos en todo el mundo [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]. La utilización de hidrógeno como vector energético supone una alternativa interesante y prometedora, puesto que puede ser producido de forma renovable y su uso solo generaría energía y agua, sin que existan emisiones contaminantes.

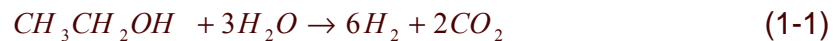
El H₂ es considerado como un combustible eficiente y sustentable del siglo XXI, por lo que crece la necesidad de desarrollar procesos más eficientes para su obtención. Las principales fuentes industriales de producción del hidrógeno, en nuestro país utilizan principalmente:

- Vía reformación catalítica de hidrocarburos.
- Vía Electrolítica.
- El Hidrógeno es obtenido como subproducto de varios procesos químicos.

La producción de H₂ desde la reformación de vapor de alcoholes puede favorecer el uso extensivo del H₂ como un combustible alterno, disminuyendo la dificultad de almacenamiento y distribución.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

En este sentido, el etanol ha demostrado tener buenas propiedades para la producción de hidrógeno [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.] y poseer una serie de ventajas, principalmente seguridad en su manejo y un origen renovable, ya que se puede producir en grandes cantidades a partir de diversas fuentes de biomasa (maíz, trigo, caña de azúcar, cebada y sus materiales de desecho, madera y residuos sólidos urbanos) [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]. Por tanto, el reformado de etanol con vapor se ha convertido en una alternativa interesante para la producción de hidrógeno. Este proceso, esquematizado en la ecuación (1-1), es bastante complejo, ya que intervienen un gran número de reacciones, por lo que es frecuente la aparición de productos indeseables, destacando entre ellos el monóxido de carbono y el coque.



De acuerdo con la literatura [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. - ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.], recientemente se han publicado diversos trabajos dedicados al reformado de bioetanol con el objetivo de producir un gas rico en hidrógeno para su posterior utilización en celdas de electrolito polimérico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC), para aplicaciones en dispositivos portátiles. La mayoría de estos trabajos busca obtener hidrógeno de la más alta calidad posible (lo cual es alcanzable empleando catalizadores basados en metales nobles) para su uso en dichos dispositivos, los cuales requieren condiciones de alta pureza - [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.].

Alternativamente la utilización de celdas de combustible de electrolito óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC), para aplicaciones estacionarias de generación de energía, ofrece una mayor flexibilidad en el uso del gas rico en hidrógeno producido mediante reformado de bioetanol, en comparación con celdas tipo PEMFC, ya que la calidad del hidrógeno producido no es tan estricta, lo cual permite escoger una gama más amplia de catalizadores de reformado (incluyendo catalizadores basados en metales no nobles), tener un esquema de proceso más simple (no son necesarios otros reactores para la purificación del hidrógeno) y aprovechar el calor generado en la celda para el reactor endotérmico de reformación.

La desventaja principal de las SOFCs desarrolladas hasta el momento, es la alta temperatura de operación, que origina problemas en el sellado y la interconexión de la celda, lo cual favorece la interdifusión en las interfases electrodo-electrolito y promueve el sinterizado de los materiales. Por estas razones, es fundamental sintetizar materiales que permitan el desarrollo de SOFCs que operen eficazmente a temperaturas intermedias.

El reformado de bioetanol con vapor ha sido estudiado empleando catalizadores a base de Ni, Co, Ni/Cu y metales nobles como Pd, Ru y Rh. [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. - ¡Error! No se encuentra el origen de la

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

referencia.]. Sin embargo, es necesario realizar un estudio más profundo relacionado con el método de preparación, el tipo de soporte catalítico y la agregación de promotores (para darle una mejor estabilidad al catalizador). El mayor interés es desarrollar catalizadores activos y selectivos en hidrógeno.

Este trabajo se centró en catalizadores constituidos por metales muy conocidos, como Níquel y Platino, a los cuales se les ha añadido un nuevo componente, el cual actúa como promotor, el tungsteno (W), utilizando como soportes alúmina y óxido de cerio. Así también el Níquel - Tungsteno soportado en hidrotalcitas (HT). Estos catalizadores generados se utilizaron en la obtención de hidrógeno no purificado por el proceso de reformación catalítica con vapor y se evaluaron cinéticamente para obtener la conversión y selectividad.

Es importante considerar las modificaciones que implican la presencia de un nuevo componente (W) al metal antes y después de la reacción. Por lo que el H₂ obtenido de este proceso pudiera ser utilizado en una celda PEM o SOFC. Algunos de los catalizadores sintetizados en otros trabajos, han mostrado un buen funcionamiento para la producción de hidrógeno libre de CO y sus comportamientos catalíticos han sido relacionados con sus propiedades ácido-básicas [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. - ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.].

La mayor parte de los sistemas catalíticos empleados en la reformación de alcoholes basados en Ni soportados sobre óxidos mixtos, reportan elevada actividad catalítica y una mejor conversión y selectividad para la reacción de reformado de bioetanol con vapor. Pero también muestran alto contenido de CO, y por tanto un porcentaje alto de desactivación del catalizador.

En este sentido, se han propuesto en esta tesis, sistemas catalíticos utilizando Ni y Pt agregándole en pequeñas cantidades un promotor de W a la fase activa Ni o Pt, soportados sobre alúmina, óxido de cerio e hidrotalcita. Estas variantes, no se han reportado en trabajos publicados. Sin embargo, se han propuesto para estudios donde el catalizador es Pt, añadiendo pequeñas cantidades de W, soportados con óxidos mixtos, para la reacción de desulfuración de hidrocarburos donde se observó que al agregar W, este induce electrónicamente y aumenta la actividad [Contreras y Fuentes].

Esta tesis consta de 8 capítulos: el capítulo 1 Introducción: donde abordamos el porque de sintetizar materiales para el reformado de bioetanol con vapor y en base a ello, se plantearon los objetivos. Capítulo 2 Antecedentes: se abordan las generalidades de los catalizadores utilizados para el reformado de bioetanol. En el capítulo III se hace una descripción detallada del procedimiento experimental, así como el aparato construido para realizar las medidas de actividad catalítica y de los métodos de análisis cromatográficos utilizados, se presenta una descripción de la metodología general de preparación de los catalizadores y de las técnicas

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

experimentales empleadas en esta investigación. En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos para el sistema catalítico Ni-W/Al₂O₃, Ni-W/CeO₂ y Ni-W/HT. En el capítulo V se presenta los resultados y análisis de la caracterización de los catalizadores. En el capítulo VI se presentan las conclusiones con respecto a las series: Ni-W/CeO₂, Ni-W/Al₂O₃ y Ni-W/HT en el RV. En el capítulo VII discusión de los resultados del sistema catalítico Pt-W/Al₂O₃. En el capítulo VIII se presenta un estudio comparativo de los diferentes sistemas catalíticos y se presenta un análisis general del trabajo y se enumeran las conclusiones más interesantes del trabajo.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Objetivo:

Implementar y acondicionar una micro-planta para la producción de hidrógeno no purificado por reformado de bioetanol con vapor, utilizando catalizadores basados en %Ni-W/Al₂O₃, %Ni-W/CeO₂, %Ni-W/HT para la obtención de hidrógeno.

Objetivos específicos.

- Preparar y caracterizar los materiales: Ni soportados en óxidos mixtos.
- Establecer las condiciones de operación y la cinética del proceso en el reactor de lecho fijo que opera bajo la reformación catalítica de bioetanol, para la obtención de hidrógeno.
- Evaluar los catalizadores en el sistema de reformación catalítica.
- Realizar un estudio comparativo de los materiales en el proceso de reformado de bioetanol.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

En el presente capítulo se abordan generalidades del catalizador, de los soportes, de los catalizadores de níquel, catalizadores para el reformado de bioetanol con vapor, catalizadores basados en metales nobles y no nobles para la reacción del reformado de bioetanol con vapor, así como las posibles reacciones de dicho proceso.

2. El catalizador.

Según la clásica definición de Ostwald, catalizador es una sustancia que altera la velocidad de una reacción química, sin afectar los factores energéticos de la misma, ni consumirse en ella. Un catalizador, no puede por tanto, iniciar, sino sólo acelerar la reacción.

La naturaleza permanente o regenerativa, por sí misma, del catalizador, es muy importante. Aunque el catalizador pueda combinarse temporalmente con los reactivos, en el transcurso de la reacción, dicha combinación es inestable y se destruye invariablemente, al finalizar el fenómeno, para restituir al catalizador en su naturaleza primitiva. De este modo entra varias veces a formar parte de la reacción y, por tanto, pequeñas cantidades del mismo pueden transformar grandes cantidades de materia prima.

El hecho de que un catalizador no pueda iniciar reacciones, no significa que la introducción de un catalizador en un sistema reaccionante, no pueda influir en la composición de los productos de la reacción, o que distintos catalizadores no den productos diferentes. La reacción puede seguir, en muchos casos, una serie de caminos distintos; por tanto la composición de los productos finales dependerá de las velocidades relativas de los distintos caminos que siguió la reacción. La adición de un catalizador a un sistema en donde se pueda producir un cierto número de reacciones a la vez, puede acelerar la realización de algunas de éstas en detrimento de otras.

Por todos estos motivos, la elección del catalizador es una decisión difícil de tomar.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

2.1 Las propiedades del catalizador sólido.

Richardson [2-1] introdujo el concepto del triángulo de diseño del catalizador (representado gráficamente en la figura 2-1, indicando que el diseño no es más que una optimización de las propiedades físico-mecánicas, químicas y catalíticas. Por ejemplo, la actividad (o conversión) se incrementa con la porosidad, que mejora el acceso de los reactivos, y con la superficie, que incrementa el área disponible para la reacción; sin embargo, el área superficial disminuye al aumentar la porosidad. Además, la resistencia mecánica del catalizador disminuye hasta límites inaceptables cuando la porosidad alcanza valores superiores a 0,5. Por otro lado, actividades catalíticas iniciales elevadas, suelen a veces sacrificarse en favor de una mayor estabilidad del catalizador con el tiempo.



Figura 2-1. Triángulo de diseño de un catalizador sólido [2-1]

2.1.1 Propiedades físicas.

Se definen a continuación las propiedades físicas y texturales más importantes que caracterizan a un catalizador sólido.

- Resistencia mecánica de la partícula. Es la fuerza necesaria para romper una partícula en la dirección axial o radial.
- Tamaño de partícula (mm). Es el diámetro y/o longitud de las pastillas del catalizador, o el tamaño de celda en el caso de monolitos.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

- Densidad (kg/m^3). Pueden distinguirse tres tipos de densidades: densidad del sólido o verdadera, densidad de partícula o aparente, y densidad del lecho o empaquetada. Se trata de la relación entre la masa y el volumen correspondiente sólo al sólido, a la partícula (incluyendo los poros), o a la partícula empaquetada en un lecho catalítico, respectivamente.
- Volumen de poros (cm^3/g). Es el volumen de los poros comprendidos en un gramo de sólido. Dependiendo del tamaño de los poros que se consideren, se habla de volumen de macroporos, mesoporos o microporos.
- *Tamaño de los poros*. Atendiendo al tamaño, la estructura del sólido puede considerarse macroporosa ($d_p > 50 \text{ nm}$), mesoporosa ($d_p = 3\text{-}50 \text{ nm}$), y microporosa ($d_p < 3 \text{ nm}$). La distribución del tamaño de poros, o porcentaje de cada tamaño también es una propiedad importante a considerar.
- *Área superficial* (m^2/g). Es la superficie total (incluida la del interior de los poros) comprendida en un gramo de sólido. Suele distinguirse entre la superficie microporosa y la meso-macroporosa.

2.1.2 Propiedades químicas.

Las propiedades químicas de los catalizadores dependen directamente de la composición superficial, estado de oxidación de los compuestos que forman la superficie y estructura superficial de las fases catalíticas. Se definen a continuación las características químicas más importantes.

- Composición química. Porcentaje en peso de los diferentes elementos en el catalizador.
- Concentración de centros activos. Se expresa como el número de centros activos por gramo de catalizador (g^{-1}), o también como superficie cubierta por centros activos por gramo de sólido (m^2/g).
- Acidez. Pueden definirse dos tipos de acidez: Brönsted y Lewis, la primera como la capacidad para dar protones y la segunda como capacidad para capturar electrones. La acidez desempeña un papel muy importante en muchos procesos catalíticos, tales como craqueo, isomerización y polimerización. El desarrollo de sólidos ácidos, tales como aluminosilicatos y zeolitas, ha sido (y continúa) uno de los grandes descubrimientos de la catálisis moderna.
- Estado de oxidación, o estado químico o de valencia de las especies activas.
- Estructura química. Agrupamiento geométrico de los átomos, agrupamiento y propiedades de los electrones, y enlaces característicos de los átomos.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

2.1.3 Propiedades catalíticas.

Las propiedades catalíticas incluyen las referidas a actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. Se trata de propiedades dinámicas, ya que suelen modificarse con el tiempo de uso del catalizador.

Existen diferentes definiciones para la actividad de un catalizador. Desde un punto de vista ingenieril, con el objetivo de diseño y funcionamiento de los reactores químicos, la conversión o velocidad de reacción (referida a diferentes bases, tales como volumen de reactor, masa de catalizador, área superficial del catalizador...) son las variables que habitualmente se analizan.

La actividad es una de las características más importantes y se define como la capacidad de acelerar, en mayor o menor medida, una determinada reacción. La actividad se expresa en moles transformados por segundo por gramo de catalizador.

La selectividad es otra característica importante. Esta define la dirección en que se desarrollará la reacción debido a la interacción del catalizador; esta intervención se traducirá en mayor o menor presencia de algunos productos, disminución de otros, incluso la aparición de especies inesperadas, etc., todo esto minimiza la energía de activación **[2-2]**.

La selectividad se expresa como la cantidad transformada de productos dividido por los reactivos.

La estabilidad del catalizador es una medida de su tiempo de vida y de la producción de la cantidad de productos que se pueden generar en determinado tiempo. La naturaleza fisicoquímica del catalizador es responsable de la estabilidad del mismo. La temperatura, la naturaleza de los reactantes y productos formados y el flujo de los mismos, son factores que pueden afectar al catalizador, hacer que su estabilidad y también su selectividad, cambien con el tiempo.

2.2 Materiales catalíticos.

2.2.1 La composición de un catalizador heterogéneo típico.

Un catalizador heterogéneo típico consta de tres componentes: (1) una fase catalítica activa, (2) un promotor que aumenta la actividad y/o la estabilidad, y (3) un transportador de área superficial alta (soporte) que sirven para facilitar la dispersión y la estabilidad de la fase catalítica activa.

La fase activa es el primer elemento básico de cualquier catalizador, marca la actividad catalítica del mismo e indica si se puede llevar a cabo la reacción, bajo las condiciones establecidas. Dicho elemento básico puede ser una sola fase

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

química o un conjunto de fases. Una de las desventajas de la mayoría de las fases activas es que son muy “débiles”, son sensibles a cambios de temperatura (como los metales nobles Pt, Pd, Rh); esto genera la necesidad de un segundo elemento que disperse la fase activa, la estabilice y/o le proporcione buenas propiedades mecánicas [2-3-2-4].

El soporte catalítico es la matriz sobre la cual se coloca la fase activa y su función puede estar relacionada tanto en la optimización de sus propiedades catalíticas, como en la mejora de las propiedades mecánicas. La mayoría de los soportes son sólidos porosos, lo que indica que su área superficial es generalmente elevada. Esto hace que la fase activa pueda dispersarse sobre una superficie mayor, lo cual redundaría en mayor área de reacción. Esta característica es muy importante cuando la reacción química es lenta. Sin embargo, en algunos casos se emplean sólidos no porosos (SiC ó Al₂O₃) para minimizar la interacción con la fase activa. Los soportes también, proveen a la fase activa de resistencia mecánica (que es esencial cuando se opera con flujos elevados) y térmica (ideal al operar a altas temperaturas) [2-5-2-6].

En algunos casos se pueden aprovechar las características propias del soporte y emplearlo también como un componente de la fase activa, de modo que el material final mejore las propiedades catalíticas de la fase activa.

El promotor catalítico es aquel elemento que incorporado en pequeñas cantidades a la fase activa o al soporte, permite mejorar las características del catalizador. Los promotores que dan mayor estabilidad a la fase activa se llaman texturales y los que aumentan la actividad de la misma, electrónicos [2-7].

Estos elementos que conforman un catalizador proveen al mismo de ciertas características que son las que le hacen apropiado para acelerar el proceso de una reacción principal. Las características del catalizador indican para cuales tipos de reacciones sirve y para cuales no.

2.2.2 Elección del catalizador.

- Actividad alta: para velocidad de reacción rápida, carga baja de catalizador y un tiempo de reacción corto para maximizar la capacidad de producción.
- Selectividad alta: al maximizar el rendimiento, eliminan subproductos y reducen los costos de purificación.
- Alta capacidad de reciclaje: para minimizar costos de proceso.
- Velocidad de filtración rápida: para separar rápidamente el catalizador y el producto final, aseguramos velocidades de producción máximas.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

2.2.3 Elección de la fase catalítica activa.

Como se muestra en la figura 2-2 el diagrama de Volcano nos permite identificar la fase catalítica activa, entender la influencia de la adsorción sobre la actividad catalítica, en general se dice que los metales catalíticamente activos pertenecen al grupo de transición en la tabla periódica, por esta razón, sus propiedades catalíticas pueden asociarse con los electrones en el orbital *d*. La fuerza de adsorción de las especies electrónicas también tiene influencia sobre la actividad catalítica de los metales [2-8].

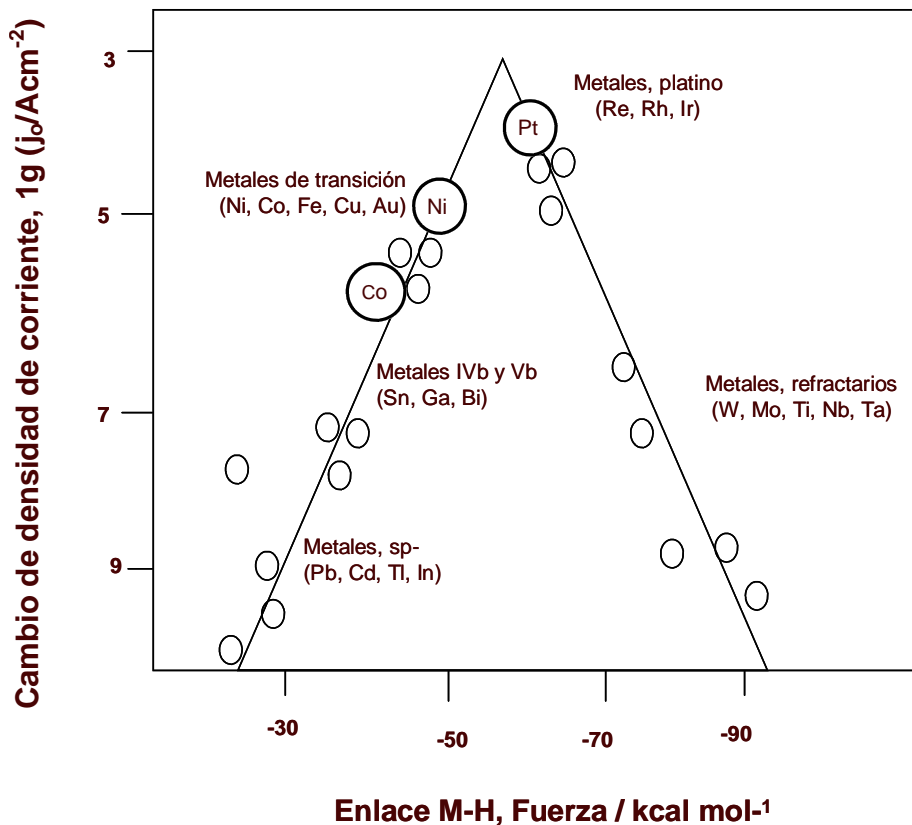


Figura 2-2 Diagrama de Volcano.

Asimismo como se muestra en la Tabla 2-1, los metales de transición y/o sus óxidos, sulfuros, carburos y nitruros son únicos en sus habilidades para catalizar reacciones químicas, principalmente debido a su multiplicidad de estados electrónicos de baja energía superficial que pueden donar o aceptar fácilmente electrones en el proceso de creación o rompimiento de los enlaces en la superficie.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Tabla 2-1 Fases activas y su aplicación.

Fase activa	Elementos/Compuestos	Reacciones catalizadas
Metales	Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au	Hidrogenación, reformado, deshidrogenación, síntesis, oxidación.
Óxidos	V, Mn, Fe, Cu, Mo, W, Tierras raras, Al, Si, Sn, Pb, Bi	Oxidación de hidrocarburos y CO, craqueo, isomerización, alquilación, síntesis de metanol.
Sulfuros	Co, Mo, W, Ni	Hidrosulfuración, hidrodensnitración.
Carburos	Fe, Mo, W	Hidrogenación, síntesis de Fischer-Tropsch

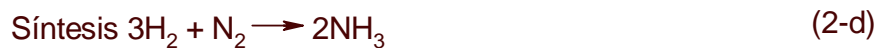
2.2.3.1 Catalizadores de níquel (Ni).

El catalizador más utilizado en operaciones de hidrogenación de hidrocarburos a escala comercial es el níquel metálico, el cual es empleado extensivamente bajo una amplia gama de presentaciones incluyendo materiales másicos (Ni Raney) y soportados. En general, los elementos constituyentes del grupo VIII de la clasificación periódica (incluido el Ni), poseen excelentes características hidrogenantes, que han sido relacionadas con sus propiedades adsorptivas. Los enlaces H-metal formados, presentan una estabilidad adecuada para efectuar el fenómeno catalítico. Por comparación, los elementos de los grupos VB y VIB, manifiestan una adsorción de H₂ demasiado fuerte (irreversible), en tanto que para los metales del IB es extremadamente débil o aún inexistente [2-8].

La activación de una molécula gaseosa para una reacción en particular, es función del grado de perturbación de su estructura electrónica por interacción química con la superficie del catalizador. Mientras mayor sea el área metálica expuesta, mayor será el número de moléculas de gas que podrán ser activadas. La necesidad de soportes catalíticos, que permitan una eficiente distribución del metal impregnado, ha conducido a estudios que han demostrado que el soporte no es sólo un medio de obtener altas áreas activas y de impartir resistencia al sinterizado y a la desactivación por otros mecanismos. Por el contrario, conforme a sus propiedades intrínsecas (acidez, reducibilidad, etc.) los soportes pueden modificar apreciablemente la naturaleza de la fase depositada alterando, por ejemplo, sus propiedades adsorptivas por medio de mecanismos tales como la transferencia de electrones desde un componente hacia el otro. Por lo tanto, la naturaleza del soporte utilizado resulta de fundamental importancia sobre el desempeño del sólido catalítico.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Los catalizadores de Ni soportado son materiales con gran aplicación industrial en procesos tales como la metanación de CO, la reformación de cortes petroleros en presencia de vapor y en diferentes esquemas de hidrogenación de hidrocarburos. A semejanza de otras preparaciones catalíticas, el método de síntesis influye decisivamente sobre sus características finales.



2.2.4 Elección del promotor.

La pérdida de área metálica en la operación comercial de catalizadores metálicos soportados, causada por la sinterización de partículas metálicas o por la aleación del metal activo con el metal del soporte, es una causa importante de la desactivación de catalizadores y es importante en el caso de catalizadores con metales tales como Pt, Ni, Rh, Ru, Ag, Fe, en diferentes soportes [2-9]. Por esto el estudio de la estabilización de los grupos metálicos superficiales catalíticamente activos frente a condiciones drásticas de operación, se puede lograr por el uso de promotores texturales o estructurales tales como el Re, el Sn, el Ir y el W que causan cambios físicoquímicos al catalizador, al soporte o a los dos. [2-10].

Los catalizadores promovidos han permitido mejorar las condiciones de proceso, tales como operar a mayor temperatura y menor presión de operación y mejorar la selectividad como en el proceso de reformación de naftas [2-11].

En el caso del W en estado oxidado (WO_x) y soportado en Al₂O₃ es muy difícil de reducir y estabilizar las partículas de Pt, Ni, [2-12, 2-13] además, es un buen prototipo en el proceso de reformación de naftas del petróleo [2-14] y se ha demostrado que soportado en Al₂O₃, funciona como un promotor estructural [2-15], observándose una interacción muy fuerte entre los WO_x y la Al₂O₃.

El WO_x sobre Al₂O₃ parece interesante en el caso de aplicaciones a alta temperatura ya que bajo esas condiciones el W⁶⁺ estabiliza las fases de transición de la γ- Al₂O₃ [2-16] y es muy resistente a la reducción [2-16 - 2-19].

La estabilización parece ser causada por la formación de óxidos superficiales mixtos donde el W⁶⁺ ancla la estructura contra los arreglos superficiales, evitando

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

el sinterizado de los metales, así como sobre la dispersión y reactividad de catalizadores soportados en SiO_2 [2-20] en Al_2O_3 [2-21 - 2-24] y en MgO [2-25].

Esta es una de las razones por las cuales se propuso utilizar catalizadores de Ni soportados en óxidos mixtos para la reacción del reformado de bioetanol con vapor (RV). Y el W como precursor, que ha dado buenos resultados en la reacción de hidrocarburos, donde utilizan como metal el Pt en lugar del Ni.

2.2.5 Soportes.

Los soportes de los catalizadores son porosos, suelen ser óxidos de metal o carbones activos de alta área superficial que tienen un volumen de poros significativo y una capacidad de estabilidad en la preparación y durante la reacción en que las fases catalíticas están bien dispersadas. Las áreas superficiales de estos materiales están entre 1.5 a 1500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, los volúmenes de poros son generalmente de 0.4-1 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ y los diámetros de los poros están entre 0.4 y 2000 nm.

2.2.5.1 Elección del soporte.

La función principal del soporte del catalizador es extender la fase activa en un área superficial determinada, la selección del mejor tipo de soporte para un metal catalítico es importante. En muchas reacciones, el soporte puede alterar también substancialmente la velocidad y curso de la reacción. El tipo de soporte es determinado por la naturaleza del sistema de reacción.

2.2.5.2 Soporte catalítico de alúmina (γ - Al_2O_3).

La alúmina representa uno de los soportes catalíticos de mayor importancia comercial, sus métodos de preparación y sus propiedades tienen una amplia difusión. Las alúminas de alta área superficial (100-600 m^2/g) son preparadas, generalmente, por la descomposición térmica de hidróxidos de aluminio, perfectamente cristalizados o por vía de la precipitación de geles coloidales. Este último proceso de síntesis, proporciona alúminas con áreas superficiales y porosidades controladas [2-26].

Las fases de alúmina de mayor interés en catálisis son la γ y la η , las cuales se caracterizan por poseer **área específica y estabilidad térmica altas**. Las diferencias estructurales entre estas fases, no son muy evidentes, dado que ambas tienen una estructura de espinela siendo la η la más distorsionada [2-27] y la más ácida de las dos. Todos los átomos de oxígeno en un arreglo tipo espinela son equivalentes, formándose un arreglo cúbico compacto.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Los cationes Al^{3+} se localizan en dos tipos de huecos: Octaédricos y tetraédricos, los cuales se sitúan entre los aniones oxígeno. La proporción de átomos metálicos a átomos de oxígeno en una espinela verdadera es de 3:4 en tanto que en la alúmina es de 2:3. Por lo tanto, la $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ y la $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan cierta concentración de vacancias catiónicas que pueden ser ocupadas por átomos metálicos provenientes, por ejemplo, de fases activas depositadas.

Estos óxidos desarrollan superficies específicas de alrededor de 250 y 200 m^2/g (fases η y γ , respectivamente). Dichas fases, aunque bastante semejantes en estructura, presentan diferentes capacidades adsorptivas. Por quimisorción de amoníaco, se ha encontrado que su número de sitios ácidos es semejante, en tanto que la fuerza de tales centros es mayor en el caso de la η -alúmina [2-28]. Debido a ello, la actividad catalítica tiende a ser mayor para esta última. Ambas alúminas deben ser tratadas térmicamente (300 - 400°C) para ser activadas, considerando que la remoción de agua fisisorbida y grupos hidroxilo superficiales resulta esencial en la formación de sitios catalíticos. Estos centros activos se situarían sobre iones coordinativamente insaturados (aniones oxígeno y cationes Al^{3+} con vacancias de oxígeno) [2-29].

2.2.5.3 Soporte catalítico de óxido de cerio (CeO_2).

El estudio de materiales que incluyen CeO_2 en su composición es de gran interés, debido a sus aplicaciones en catálisis y en diversos materiales cerámicos, entre otros [2-30]. La importancia del óxido de cerio se debe a su capacidad de funcionar como un buffer de almacenamiento de oxígeno ligado a la facilidad para transitar entre los estados de oxidación de Ce^{4+} a Ce^{3+} , es decir, de sus propiedades redox [2-31]. Sin embargo, el uso del CeO_2 es limitado debido a sus propiedades texturales, poco adecuadas: Área específica y estabilidad térmica bajas. La sinterización del material tiene efecto importante en las propiedades redox, disminuyendo su capacidad de almacenamiento de oxígeno. Con la finalidad de estabilizar térmicamente al CeO_2 , se han desarrollado diversos métodos, que incorporan a la estructura cristalina cationes de metales de transición y de tierras raras (Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , La^{3+} , etc.). Se ha observado, en algunos casos, cambios favorables en las propiedades redox y/o en su estabilidad térmica [2-32].

Las propiedades redox y catalíticas del CeO_2 , así como de materiales que incluyen CeO_2 en su composición, están relacionadas con varias propiedades tales como: Tamaño de cristal, modificaciones de fase (parámetros de red, defectos en la estructura cristalina y vacancias de oxígeno en su estructura. En general, se conoce que al reducir el tamaño de cristal se aumenta el área superficial y se cambia la morfología, lo cual origina sitios borde o aristas que resultan potencialmente más reactivos. A temperaturas mayores a 300°C, el orden en la estructura porosa se pierde, sin embargo, el área determinada por

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

BET de estos materiales calcinados a 600°C es mayor a 100m²/g y el tamaño de cristal es < 10 nm [2-33 - 2-34].

2.2.5.4 Soporte catalítico de hidrotalcita (HT).

La hidrotalcita (HT) es una de varias arcillas que preferencialmente adsorbe aniones, pertenece a la clase llamada arcillas aniónicas. El uso de estos materiales como catalizadores y adsorbentes se debe, en gran medida, a las propiedades que presentan los óxidos que se obtienen por la calcinación de las hidrotalcitas laminares originales. Entre dichas propiedades destacan: Alta área específica, propiedades básicas, elevada estabilidad térmica y una capacidad para aceptar aniones tal, que la estructura general se regenera [2-35].

Los compuestos tipo hidrotalcita pueden describirse con la fórmula general:



Donde M²⁺ y M³⁺ representan los cationes divalentes y trivalentes en las capas tipo brucita, **A** es el anión en la intercapa con carga **n**, **x** es la fracción del catión trivalente (los valores de **x** en la formula general 0 < xⁿ⁺, se encuentran en el intervalo de 0.20 – 0.50), y **m** es el agua de cristalización. De acuerdo a su estructura estos compuestos tipo hidrotalcita son también conocidos como hidróxidos laminares dobles (LDH), muchos de estos compuestos se encuentran reportados en la literatura [2-36].

Los compuestos tipo hidrotalcita se utilizan como tales o después de calcinarlos a determinadas temperaturas. El tratamiento térmico conduce a la formación de mezclas de óxidos. Las propiedades más interesantes de los óxidos obtenidos después de calcinar son:

- Elevada área superficial,
- Basicidad,
- Formación de mezclas homogéneas de óxidos con tamaño de cristal muy pequeño, estables al tratamiento térmico,
- Efecto de memoria, lo que permite la regeneración de la estructura de la hidrotalcita, en determinadas condiciones.

Debido a las propiedades anteriormente citadas, las hidrotalcitas tienen importantes aplicaciones en catálisis heterogénea.

En el caso particular de su aplicación como catalizadores, cabe destacar la importancia que tienen en las siguientes reacciones [2-37]:

- Reacciones de polimerización y condensación aldólica,
- Reformado de hidrocarburos,

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

- c) Reacciones de hidrogenación,
- d) Reacciones de oxidación y
- e) Reacciones con soporte de catalizadores Ziegler-Natta.

2.3 Catalizadores para reformado con vapor de bioetanol.

Para el proceso de reformado de bioetanol con vapor para la producción de hidrógeno se han desarrollado catalizadores donde se han probado diferentes metales como Rh, Pt, Ni, Co, Zn, Fe, Cu, Au, Pd y Rutenio con diversos soportes de óxidos metálicos como Al_2O_3 , CeO_2 , MgO , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 y probado con promotores alcalinos como K, Na y Li.

2.3.1 Catalizadores basados en metales nobles.

Estudios llevados a cabo utilizando paladio sobre alúmina concluyeron que la selectividad a hidrógeno era proporcional a la relación molar agua/etanol con conversión completa del bioetanol. Además se obtuvo una selectividad del 95% de hidrógeno para valores de temperatura cercanos a 650°C y una producción de CO mínima a una temperatura cercana a 450°C [2-38].

Los catalizadores de rodio, en catalizadores tipo Rh/ CeO_2 , Rh/ ZrO_2 y Rh/ CeO_2 - ZrO_2 (Ce/Zr = 4,2 y 1), con un exceso de agua en el alimento de 1:8 molar, en un intervalo de temperaturas de 400 - 500°C mostraron conversión completa de etanol y una alta selectividad a hidrógeno (entre 5 y 5.7 moles de hidrógeno por mol de etanol) [2-39].

En otros estudios más generalizados se encuentran comparaciones entre catalizadores con diferentes metales y el mismo soporte como Au/ CeO_2 , Pd/ CeO_2 , Pt/ CeO_2 y Rh/ CeO_2 donde el catalizador de Au/ CeO_2 presenta la mayor producción de CO_2 a bajas temperaturas, pero no supera significativamente la producción de hidrógeno con respecto a los demás catalizadores reportados [2-40].

2.3.2 Catalizadores basados en metales no nobles.

En pruebas realizadas con catalizadores de cobalto: Co/ Al_2O_3 , Co/ SiO_2 , y Co/ MgO , se obtuvo que los sitios CoO son activos para el reformado de bioetanol con vapor, obteniéndose conversiones del 70% a hidrógeno y un 30% de una mezcla gaseosa de CO, CO_2 y CH_4 [2-41]. Para catalizadores Co/ ZnO (10 wt. % Co) usando como precursores nitratos y carbonilos del cobalto ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$), se obtuvo un catalizador altamente estable y selectivo a la producción de hidrógeno libre de CO (73% H_2 y 25% CO_2) a temperaturas de 350°C [2-42]. Estas experiencias con catalizadores de cobalto fueron desarrolladas por los mismos autores utilizando como Al_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , ZnO , TiO_2 , V_2O_5 , La_2O_3 , y Sm_2O_3 ,

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

obteniendo una conversión del bioetanol del 100% y una selectividad de hasta el 73.8% para el hidrógeno y 24.2% para el CO₂ [2-43]. Estos autores también probaron el efecto del promotor para diferentes concentraciones de sodio, observándose un efecto positivo en la conversión del bioetanol, lográndose conversiones totales a temperaturas entre 350 y 450°C y un incremento en la producción de hidrógeno del 5 al 8% para una relación molar de alimentación 1:13 molar [2-44].

El metal con mayores estudios realizados en reformado de bioetanol es el níquel, como se muestra en la Tabla 2-1 mediante un resumen de catalizadores para reformado de bioetanol. Se han probado catalizadores Ni/Al₂O₃ a temperaturas entre 373 y 750°C, empleando diferentes relaciones de alimentación, alcanzándose una selectividad del 87% de hidrógeno a una temperatura de 500°C con una relación molar de 6:1 agua/etanol [2-45].

Tabla 2-1 Resumen de catalizadores de Ni soportados para reformado de bioetanol.

Catalizador	Conversión	Selectividad	T(°C)	Etanol/ Agua	%CO	%H ₂	Referencia
Ni/Al ₂ O ₃ (comercial)	100	76	400	15%v/v	-	57	A. Therdtianwong, 2001
5%Ni/Al ₂ O ₃	100	57	720	1:3	24	43	J. Breen, 2002
9.7%Ni/γ-Al ₂ O ₃	100	82	600	1:3	0	62	F. Aupretre, 2002
10%Ni/γ-Al ₂ O ₃	100	77	650	1:8	11	57.5	Y. Yang, 2006
16,1%Ni/Al ₂ O ₃	86.4	64	300	1:3	0.7	47.7	J. Sun, 2005
17%Ni/γ-Al ₂ O ₃	100	88	750	1:3	-	66	A. Fatsikostas, 2002
35%Ni/γ-Al ₂ O ₃	100	87	500	1:6	-	65	J. Comas, 2004
10%Ni/CeO ₂	100	84	600	1:3	8	63	F. Aupretre, 2002
15%Ni/CeO ₂	100	87	450	1:3	21	65	B. Zhang, 2006
10% Ni/12% CeO ₂ -γAl ₂ O ₃	100	87	600	1:3	3	65	F. Aupretre, 2002
10%-Ni/La ₂ O ₃	100	89	650	1:8	6.1	66.9	Y. Yang, 2006
10%Ni/MgO	100	84	650	1:8	4.4	63.3	Y. Yang, 2006
3%-K-21%- Ni/MgO	62	65	650	S/C=4.2	5.9	48.8	F. Frusteri, 2004a
6%Ni/ZrO ₂	100	44	550	1:3	-	33	V. Bergamaschi, 2005
20%NiO/40%- CeO ₂ -40%ZrO ₂	95	90	550	1:8	3.7	67.5	D. Srinvas, 2003

Fuente: Simposio Ibero-Americano de Catálisis 2006-2008.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

La influencia del Ni como fase activa se atribuye en la ruptura de enlaces C-C del alcohol y otros intermediarios (ej: acetaldehído, etileno, metano), facilitando la producción de H₂ en la reacción del reformado de bioetanol con vapor. Los catalizadores de Ni soportados sobre óxidos mixtos confirman su elevada actividad catalítica, la influencia de la temperatura, el tiempo de residencia sobre su actividad y selectividad a H₂. Una caracterización de las propiedades texturales de estos catalizadores permitirá comprender los distintos fenómenos asociados con su preparación y su comportamiento en el reformado de bioetanol con vapor de agua.

En la última década ha crecido notablemente la utilización de los catalizadores de Ni-W en procesos de hidrotamamiento, especialmente cuando se desea hidrogenar profundamente los compuestos aromáticos. Este uso ha generado mayor interés científico sobre la estructura y propiedades superficiales de los catalizadores de W, de los cuales se tenía, hasta muy reciente, un conocimiento esencial indirecto, que procedía mayormente del logrado sobre los catalizadores homólogos de CoMo y NiMo, que se hacia extensible a los de NiW basándose en la similitud de la química de los compuestos de Mo y W. Sin embargo, hay que señalar que estos sistemas catalíticos son muy similares entre sí, es decir, tanto en CoMo y NiMo como en NiW aparece un efecto de sinergia [2-46-2-48]. La similitud y diferencias entre las diversas familias de catalizadores en cuanto a actividad catalítica fue mostrada muy claramente en el trabajo de Ahuja y col. [2-48-2-49], en el que se reportan los primeros datos de actividad de NiW y CoW. Después están los estudios realizados, exclusivamente sobre catalizadores de NiW no soportados y soportados sobre γ -alúmina, de Voorhoeve y col. [2-50-2-51]. Estos autores estudiaron la cinética de hidrogenación de ciclohexeno y benceno en catalizadores soportados y no soportados de NiW [2-49], su caracterización por resonancia de spin electrónico [2-48] y, por último, el mecanismo de hidrogenación sobre los centros activos [2-50-2-51].

2.4 Posibles reacciones para el reformado de bioetanol con vapor.

De acuerdo a la reacción de reformación de bioetanol con vapor, hay varios caminos que pueden ocurrir en el proceso, dependiendo del catalizador usado, como se observa en la Figura 2-3, donde se presentan algunas posibles reacciones [2-52].

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

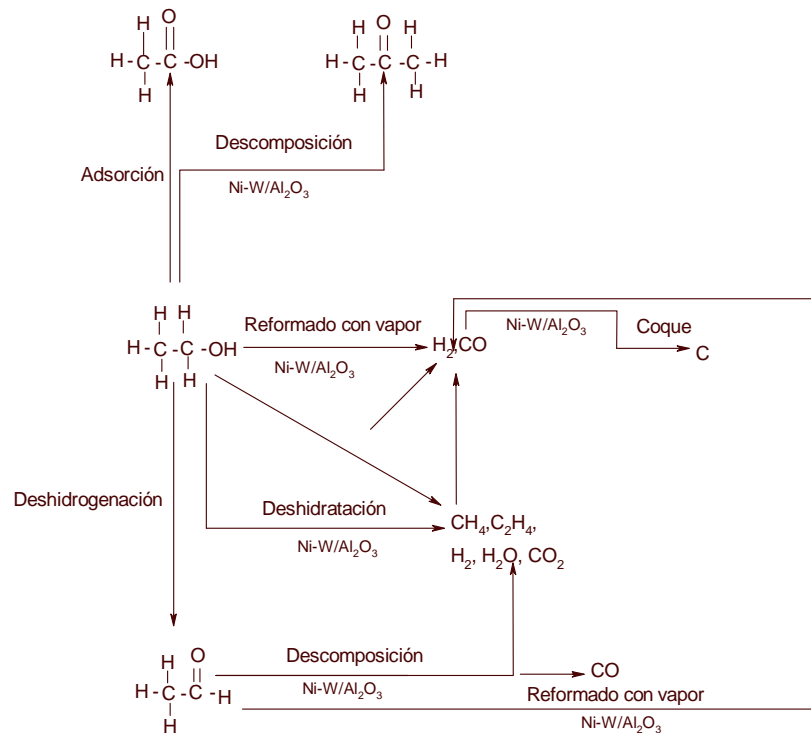
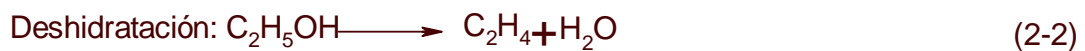


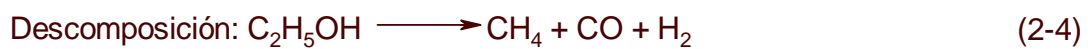
Figura 2-3. Esquema de las posibles reacciones en el SRV.

Posibles reacciones en el reformado de bioetanol con vapor:

- (1) Deshidratación del $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a etileno (C_2H_4) y agua, seguida de la polimerización de C_2H_4 a coque [2-53-2-54].

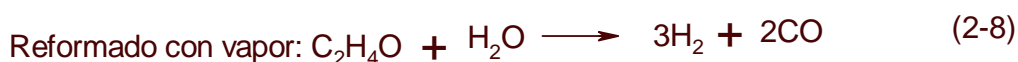


- (2) Descomposición del $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ o cracking de CH_4 , seguido por el reformado con vapor [2-55].



Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

- (3) Deshidrogenación de C₂H₅OH a acetaldehído (C₂H₄O), seguido por la descarbonilación o el reformado con vapor de C₂H₄O [2-56-2-59].



- (4) Descomposición del C₂H₅OH a la acetona (CH₃COCH₃), seguido por el reformado con vapor [2-59-2-60].



- (5) Reformado de C₂H₅OH con vapor to syngas (CO + H₂) [2-60].



- (6) Water gas shift:



Las reacciones de deshidrogenación se favorecen a altas temperaturas (mayores de 600°C) y las de hidrogenación se favorecen a temperaturas más bajas. Por ello la importancia de utilizar NiW y PtW para el reformado de bioetanol, porque para este proceso no se tienen reportados la utilización de estos materiales, ni su comportamiento cinético para la reacción del reformado de bioetanol con vapor. Y de acuerdo a sus óptimos resultados en otras reacciones, se utilizó en el presente trabajo consiguiéndose resultados favorables, como altas selectividades a hidrógeno y bajas cantidades de monóxido de carbón. Así como, el cálculo de los parámetros cinéticos correspondientes.

Una vez determinado que la mayor parte de los sistemas catalíticos empleados en la reformación con alcoholes basados en catalizadores de Ni soportados sobre óxidos mixtos tienen elevada actividad catalítica y observándose una mejor ejecución en la conversión y selectividad en estos catalizadores, se ha propuesto el presente estudio, donde todos los sistemas catalíticos investigados consisten en catalizadores de Ni con óxidos mixtos, se adicionaron pequeñas cantidades de

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

un promotor de W a la fase activa (Ni), con el interés de darle mayor estabilidad a la fase activa. Esta variante no se ha reportado en algún trabajo; sin embargo, se propuso para trabajos donde el catalizador es Pt soportado con óxidos mixtos, donde se observó que al agregar W, este induce electrónicamente la actividad catalítica, como reporta Burcu [2-61]. Los catalizadores se han preparado empleando distintos materiales como soporte, distintos métodos de incorporación del metal y/o contenido de W, con la finalidad de considerar la influencia que ejercen dichas variables en sus propiedades catalíticas para el reformado de bioetanol con vapor.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Referencias.

- 2-1.** Juan R. González Velasco, José A. González Marcos. *“Cinética química aplicada”*, Editorial Síntesis, 1999.
- 2-2.** Le Page J.F., Cosyns J. Applied Heterogeneous Catalysis. Editions TECHNIP. (1987) Cap. 3.
- 2-3.** Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. WILEY-VCH GmbH and Co. KGaA. (2003) Cap.1
- 2-4.** Le Page J.F., Cosyns J. Applied Heterogeneous Catalysis. Editions TECHNIP. (1987) Cap. 1.
- 2-5.** Bowker M. The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis. Oxford University Press, Oxford. (1998) Cap.1.
- 2-6.** Thomas J. M., Thomas W. J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. VCH, Weinheim. (1997) Cap. 2.
- 2-7.** Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. WILEY-VCH GmbH and Co. KGaA. (2003) Cap.2
- 2-8.** Gasser R.P.H, Introduction to chemisorption and catálisis by metals, Oxford science publications, New York. [1985].
- 2-9.** Colussi Sara, Trovarelli Alessandro, Groppi Gianpiero, Llorca Jordi. The effect of CeO₂ on the dynamics of Pd–PdO transformation over Pd/Al₂O₃ combustion catalysts Catalysis Communications, Volume **8**, (2007) 1263-1266.
- 2-10.** Bartholomew, C.H. Studies in surface science and catalysis. Catalyst Deactivation, (1997) 585-592.
- 2-11.** Satterfield,C.N. "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", 2nd ed. Mc. Graw Hill,New York, (1991)
- 2-12.** Huges, T.R., Jacobsen, R.C., Gibson, K.R., Schornack L.G. and McCabe, J.R., Oil & Gas j. **5** (1976) 121,
- 2-13.** Ioffe,M.S.,Kuznetzov,B.N., Ryndin,Yu.A. and Yermakov, Yu.I. ,Proced.6th International Congress on Catalysis(1977).
- 2-14.** Kutznesov, B.N., Yermakov, Yu.I., Collman,J.P. and Boudart,M., J.Mol.Catal.**4** (1978) 49

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

- 2-15.** Venuto,P.B. and Whyte,T.E. Hill,C.N.J., U.S. Patent, 3661769 (1972)
- 2-16.** Contreras J.L. and Fuentes, G.A., Studies in Surface Science and Catalysis,Vol.101 p.1195-1204 Edit. B.Delmon and J.T. Yates, Elsevier (1996)
- 2-17.** Tittarelli, P. Iannibello A.; and Villa P.L. Journal of Solid State Chemistry **37** (1981) 95-102
- 2-18.** Biloen,P. and Pott,G.T.,J.of Catal. **30** (1973) 169-174
- 2-19.** Soled,S.L., Mc Vicker, G.B., Murrell, L.L., Sherman, L.G., Dispenziere N.C. Jr.,Hsu, S.L. and Waldman, D., J. Catal.,**111** (1988) 286-295
- 2-20.** Regalbuto JR., Fleish, TH and Wolf , EE, J Catal (1987)107 - 114
- 2-21.** Contreras,J.L. Del Toro C.G.,Shifter,I. and Fuentes,G.A., Stud. Surf. Sci and Catal. Vol. **38** (1988) p.51-59
- 2-22.** M'Boungou J.S. Schmitt,J.L.,Maire,G. and Garin,F., Catal. Lett.10391-400(1991)
- 2-23.** M'Bongou,J.S.M.,Hilarie,L., Marie,G. and Garin, F., Catalysis Letters,**10** (1991) 401-412
- 2-24.** Farbotko M. J. Garin F. Girard. P. and Maire .G. J. Catal (1996) 256-267
- 2-25.** O. Alexeev, M. shelef, and B.C. Gates. Journal of Catalysis **164** (1996) 1-15
- 2-26.** Salvati ,L. Jr., L.E. Makovsky, J.M. stencel, F.R., Brown and D.M. Hercules, J.Phys.Chem. **85** (1981) 3700
- 2-27.** Maciver D. S., Tobin H. H. y Barth R. T., *J. Catal.* **2** (1963) 485.
- 2-28.** Knözinger H. y Ratnasamy P., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **17** (1) (1987) 31.
- 2-29.** Trovarelli, A. Catalysis by Ceria and Related Material Catalytic. Science Series 2; World Scientific Publishing Company: London, UK (2002).
- 2-30.** Trovarelli, A., De Leitenburg, C. y Dolcetti, G. Design better cerium-based oxidation catalysts. CHEMTECH **27** (1997) 32-37.
- 2-31.** Lyons, D.M., Ryan K.M. y Morris, M.A. Preparation of ordered mesoporous ceria with enhanced thermal stability. Journal of Material Chemistry, **12** (2002) 1207-1212.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

- 2-32.** Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., “Hydrotalcite-Type Anionic Cáliz: Preparation, Properties, and Applications”, *Catálisis Today*, **11** (1991) 176-191.
- 2-33.** Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., “Hydrotalcite-Type Anionic Cáliz: Preparation, Properties, and Applications”, *Catálisis Today*, **11** (1991) 176-181.
- 2-34.** Davis, R. J.; Derouane, E. G. G., *Nature*, **349** (1991) 313.
- 2-35.** Satterfield C. N., *Heterogeneous Catalysis in Practice.*, McGraw-Hill Book Company, USA (1980).
- 2-36.** Goula Maria A., Sotiria K. Kontou and Panagiotis E. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. **49** (2004) 135-144.
- 2-37.** Diagne Cheikh, Idriss Hicham, Pearson Kenji. Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂. *Comptes Rendus Chimie*, **7** (2004) 617-622.
- 2-38.** Sánchez-Sánchez M.C., Navarro R.M., Fierro J.L.G. Ethanol steam reforming over Ni/MxO_y-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **32** (2007) 1462 – 1471.
- 2-39.** Batista Marcelo S., Santos Rudy K. S., Assaf Elisabete M., Assaf José M. and Ticianelli Edson A. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. *Journal of Power Sources*. **134** (2004) 27-32.
- 2-40.** Llorca Jordi, Homs Narcís, Sales Joaquim and De la Piscina Pilar Ramírez. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. *Journal of Catalysis*. **209** (2002) 306-317.
- 2-41.** Llorca Jordi, De la Piscina Pilar Ramírez, Dalmon Jean-Alain, Sales Joaquim, Homs Narcís. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*, **43**(2003) 355-369.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

- 2-42.** Llorca Jordi, De la Piscina Pilar Ramírez, Dalmon Jean-Alain, Sales Joaquim, Homs Narcís. In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*, **243**, (2003) 261-269.
- 2-43.** Comas José, Mariño Fernando, Laborde Miguel, Amadeo Norma. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, **98** (2004) 61-68.
- 2-44.** Anabtawi J. A., Mann R. S., Khulbe K. C. Hydrogenation of pyridine over Ni-W/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis*, Volume **63-2** (1980) 456-462.
- 2-45.** Voorhoeve R. J. H. Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation catalysts. *Journal of Catalysis*, Volume **23-2** (1971) 236-242.
- 2-46.** Reinhoudt H.R., Langeveld A.D., Mariscal R., de Beer V.H.J. The design of base metal catalysts for hydrotreating reactions; Temperature programmed sulphidation of NiW/Al₂O₃ catalysts and their activity in the hydrodesulphurisation of thiophene and dibenzothiophene *Studies in Surface. Science and Catalysis*, **106** (1997) 263-271.
- 2-47.** Ahuja S. P., Derrien M. L., Le Page J. F. Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts *Product R&D*, **9-3** (1970) 272-281.
- 2-48.** Voorhoeve R.J.H. y Stuver.J C.M. Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* **23** (1971) 228. *Journal of Catalysis*, Volume 23, Issue 2, November 1971, Pages 228-235.
- 2-49.** Voorhoeve R.J.H. *Journal of Catalysis* **23** (1971) 236. Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation catalysts *Journal of Catalysis*, Volume 23, Issue 2, November 1971, Pages 236-242.
- 2-50.** Voorhoeve R.J.H. y Stuver,J.C.M. The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* **23-2** (1971) 243-252.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

- 2-51.** Velu, S.; Satoh, N.; Gopinath, C. S.; Suzuki, K. Oxidative Reforming of Bio-Ethanol over CuNiZnAl Mixed Oxide Catalysts for Hydrogen Production. *Catal. Lett.* **82** (2002) 145-152.
- 2-52.** Cavallaro, S. Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts. *Energy Fuels* **14** (2000) 1195-1199.
- 2-53.** Llorca, J.; Homs, N.; Sales, J.; Fierro, J.-L. G.; de la Piscina, P. R. Effect of Sodium Addition on the Performance of Co-ZnO-Based Catalysts for Hydrogen Production from Bioethanol. *J. Catal.* **222** (2004) 470-480.
- 2-54.** Fatsikostas, A. N.; Verykios, X. E. Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol over Ni-Based Catalysts. *J. Catal.* **225** (2004) 439-452.
- 2-55.** Therdthianwong, A.; Sakulkoakiet, T.; Therdthianwong, S. Hydrogen Production by Catalytic Ethanol Steam Reforming. *ScienceAsia* **27** (2001) 193-198.
- 2-56.** Llorca, J.; de la Piscina, P. R.; Sales, J.; Homs, N. Direct Production of Hydrogen from Ethanolic Aqueous Solutions over Oxide Catalysts. *Chem. Commun.* (2001) 641-642.
- 2-57.** Goula, M. A.; Kontou, S. K.; Tsiakaras, P. E. Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over a Commercial Pd/ γ -Al₂O₃ Catalyst. *Appl. Catal., B* **49** (2004) 135-144.
- 2-58.** Fatsikostas, A. N.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. Steam Reforming of Biomass-Derived Ethanol for the Production of Hydrogen for Fuel Cell Applications. *Chem. Commun.* (2001) 851-852.
- 2-59.** Zhao, S.; Luo, T.; Gorte, R. J. Deactivation of the Water-Gas- Shift Activity of Pd/Ceria by Mo. *J. Catal.* **221** (2004) 413-420.
- 2-60.** Deluga, G. A.; Salge, J. R.; Schmidt, L. D.; Verykios, X. E. Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming. *Science* **303** (2004) 993-997.
- 2-61.** Burcu Selen Ahmet K., Production of hydrogen over bimetallic Pt-Ni/Al₂O₃. Indirect partial oxidation of propane. *Applied Catalysis A: General* **280** (2005) 181-188.

Capítulo 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los instrumentos y componentes que forman el equipo experimental utilizado, para llevar a cabo el estudio de reformado de bioetanol con vapor y las técnicas de preparación y caracterización de los catalizadores propuestos.

3.2 Procedimiento experimental.

3.2.1 Preparación de catalizadores de Ni-W/ γ -Al₂O₃.

El método para la síntesis de catalizadores de Ni-W soportados fue la impregnación incipiente empleando una solución acuosa de metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), sobre el soporte γ -Al₂O₃ (comercial Ketjen), después se adicionó la solución de nitrato níqueloso $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obteniéndose un precursor homogéneo, el cual se secó a 75°C durante toda la noche y luego se calcinó a 550°C por 3h, como se ve en el diagrama de bloques de la Figura 3-2.

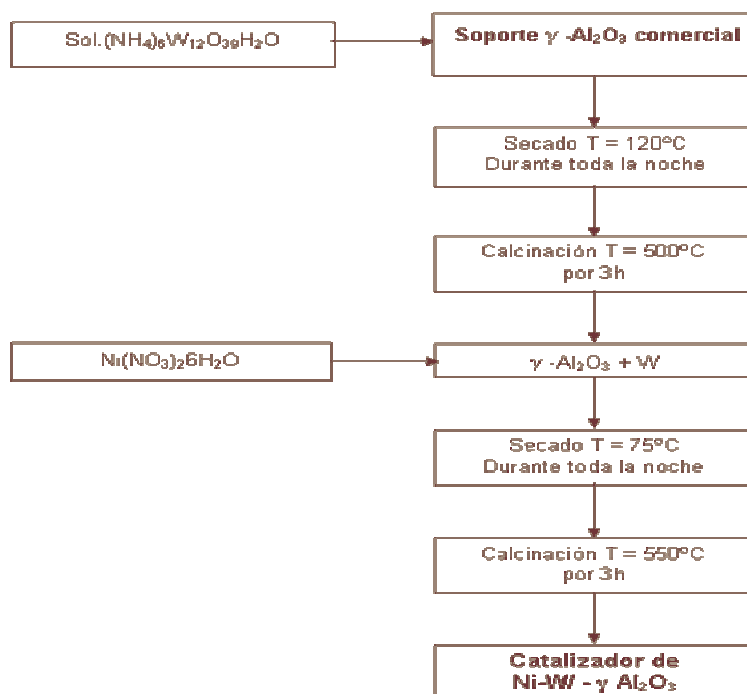


Figura. 3-1. Diagrama de bloques para la obtención de los catalizadores Ni-W/ γ -Al₂O₃ por precipitación incipiente.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Las especificaciones del soporte (γ -alúmina) se muestran en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1. Propiedades Físicas.

Área específica	166 m ² /g
Volumen de poro	0.52 ml/g
Densidad compacta	0.80 g/ml
Resistencia a la compresión	18.0 ab

El soporte fue triturado y tamizado, para obtener el tamaño de partícula deseado, el cual se debe ajustar entre las mallas 120-160 U.S Mesh para evitar los fenómenos de difusión interna en las pruebas de actividad catalítica. Se caracterizó por DRX la fase de esta alúmina. En este patrón de difracción obtenido se encuentran picos de gamma ó de eta-alúmina, sin embargo el fabricante específico la formación de gamma. Los valores de distancias (d en Å) así como la relación de intensidades (I/I₁), de una muestra de esta alúmina coinciden aproximadamente con los reportados en la tarjeta No. 10-425 de la JCPDS correspondiente a la gamma(γ)-alúmina.

Las medidas de acidez correspondientes de esta muestra fueron determinadas por espectroscopia de infrarrojo de piridina y muestran la presencia de centros ácidos de Lewis (bandas a 1445 y 1578 cm⁻¹) (Galli y Col., 1995) [3-1].

3.2.2 Catalizadores Ni-W/ CeO₂.

El método para la síntesis de catalizadores de Ni-W soportados sobre CeO₂ fue la impregnación incipiente empleando una solución acuosa de metatungstato de amonio (NH₄)₆W₁₂O₃₉·H₂O (Aldrich) sobre el soporte de CeO₂, el cual se preparó previamente, después se adicionó la solución de nitrato níqueloso Ni (NO₃)₂·6H₂O (J.T. Baker), obteniéndose un precursor homogéneo, el cual se secó a 75°C durante toda la noche y luego se calcinó a 500°C por 4h.

La preparación del soporte catalítico utilizado de óxido de cerio consistió en hexadecilamina (C₁₆H₃₅N) (Aldrich) como surfactante y acetato de cerio (Aldrich) como precursor del CeO₂ (Ce(CH₃COO)₃·1.5 H₂O). De acuerdo al método descrito por Lyons y col., (2002) [3-2], este consistió en disolver 6g de hexadecilamina (Fluka) en 36 ml de una solución acuosa de etanol 50% v/v agitando continuamente. Se agregó el acetato de cerio hasta obtener una relación molar precursor/ surfactante igual a 2, la agitación se mantuvo constante durante 2 h. Posteriormente se incrementó la temperatura a 60°C y se mantuvo en maduración por 2 días. El precipitado se lavó con una mezcla de agua desionizada y etanol 50% v/v. Finalmente el material se secó a 160°C durante 7h y se calcinó de 300 a 600°C. En este trabajo la maduración se realizó a 60°C y se mantuvo

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

durante 3 días y la temperatura de calcinación fue de 550°C, como se presenta en la Figura 3-2.

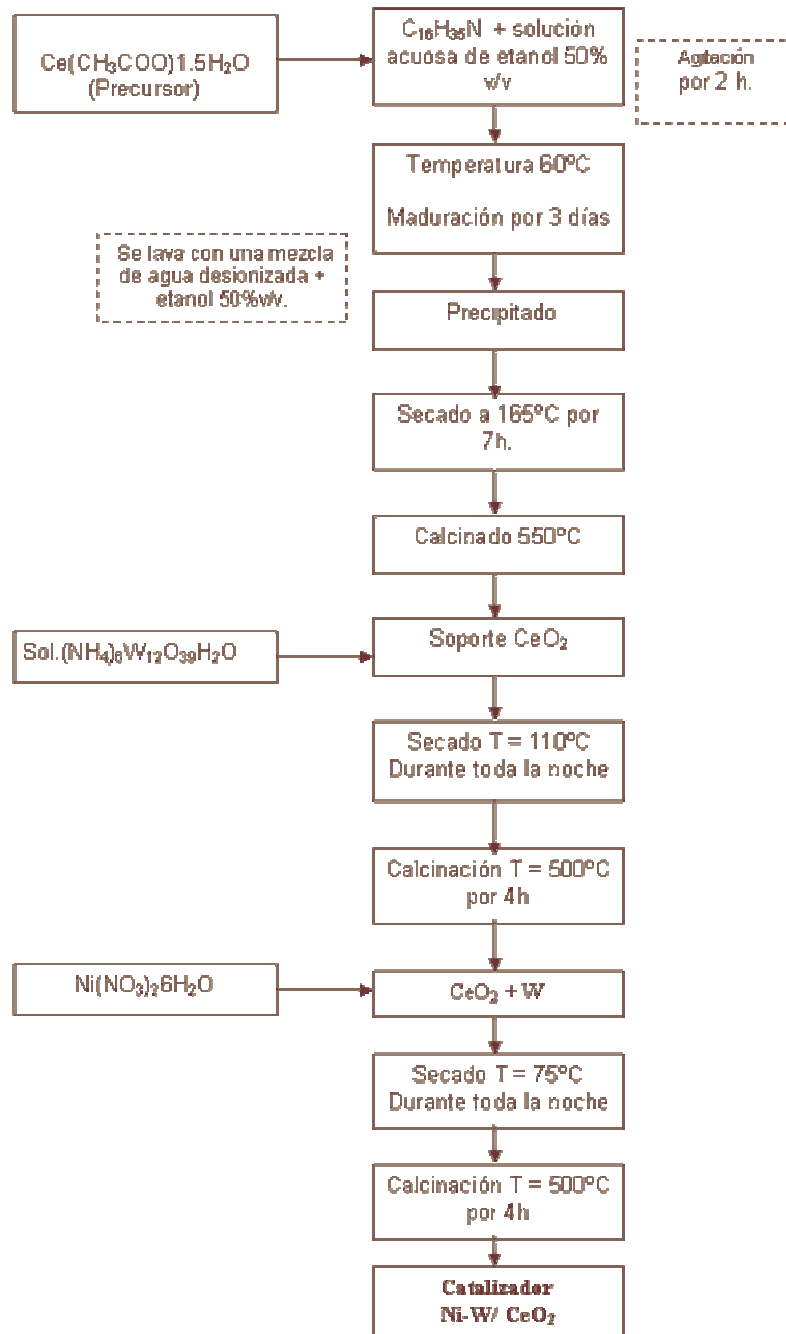


Figura 3-2. Diagrama de bloques para la obtención de los catalizadores Ni-W/ CeO_2 por precipitación incipiente.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

3.2.3 Catalizadores de Pt-W/ γ -Al₂O₃. (*)

La alúmina se obtuvo por el método sol-gel a partir del tri-secbutóxido de aluminio (Aldrich al 97%) y alcohol etílico absoluto (Tesquim).

Se empleó una solución acuosa de metatungstato de amonio (NH₄)₆W₁₂O₃₉·H₂O (Aldrich).

Para el platino se ocupó el ácido cloroplatínico H₂PtCl₆ (Aldrich).

La preparación de la alúmina se realizó mediante el método de sol-gel, el cual consistió en mezclar alcohol etílico absoluto (Tesquim) y tri-secbutóxido de aluminio (Tesquim), con una relación molar etanol/alcóxido de 50.5/1 en un reactor a una temperatura de 60°C durante una hora con agitación. Se secó en una estufa a 110°C durante 24 h y posteriormente se trituró y tamizó para obtener el tamaño de partícula deseado, el cual se debe ajustar entre las mallas 120-160 U.S Mesh.

La impregnación del catión de W, se realizó con la solución de metatungstato de amonio (NH₄)₆W₁₂O₃₉·H₂O (Aldrich), el cual es agregado al soporte en cantidades de 0.5%, 1% y 2% en peso del catalizador.

Por último y después de la primera calcinación se impregna el Pt con una solución de ácido cloroplatínico (Aldrich), que es agregado con agitación a una concentración en peso de 0.375%. Se secó a 110°C y se trituró. Se llevó a una mufla para una segunda calcinación a 600°C durante 12h.

(*) En el Capítulo 7 se mostrarán los resultados de estos catalizadores.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

3.2.4 Catalizadores de Ni-W/HT.

La síntesis de los catalizadores sólidos básicos tipo hidrotalcita se efectuaron por el método de coprecipitación directa [3-3]. Los sólidos preparados fueron denominadas serie de Ni-W/Mg-Al. Esta serie fue obtenida de la formación del soporte de hidrotalcita a partir de sales precursoras de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aldrich) y agentes precipitantes de NaOH (J.T. Baker) y Na_2CO_3 (J.T. Baker), para posteriormente adicionar una tercera solución de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (J.T. Baker). Una vez obtenida esta suspensión, se adiciona una cuarta solución de $(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot H_2O$ (Aldrich). La relación molar teórica Mg/Al fue de 2:1. En todos los casos, los sólidos fueron sintetizados a diferentes concentraciones (10, 15 y 30% de Ni y 1%W), se controló el pH básico de 10 a condiciones de agitación y temperatura constante de 30°C, para finalmente ser tratados térmicamente a 120°C durante 10h, como se representa en el diagrama de la Figura 3-3.

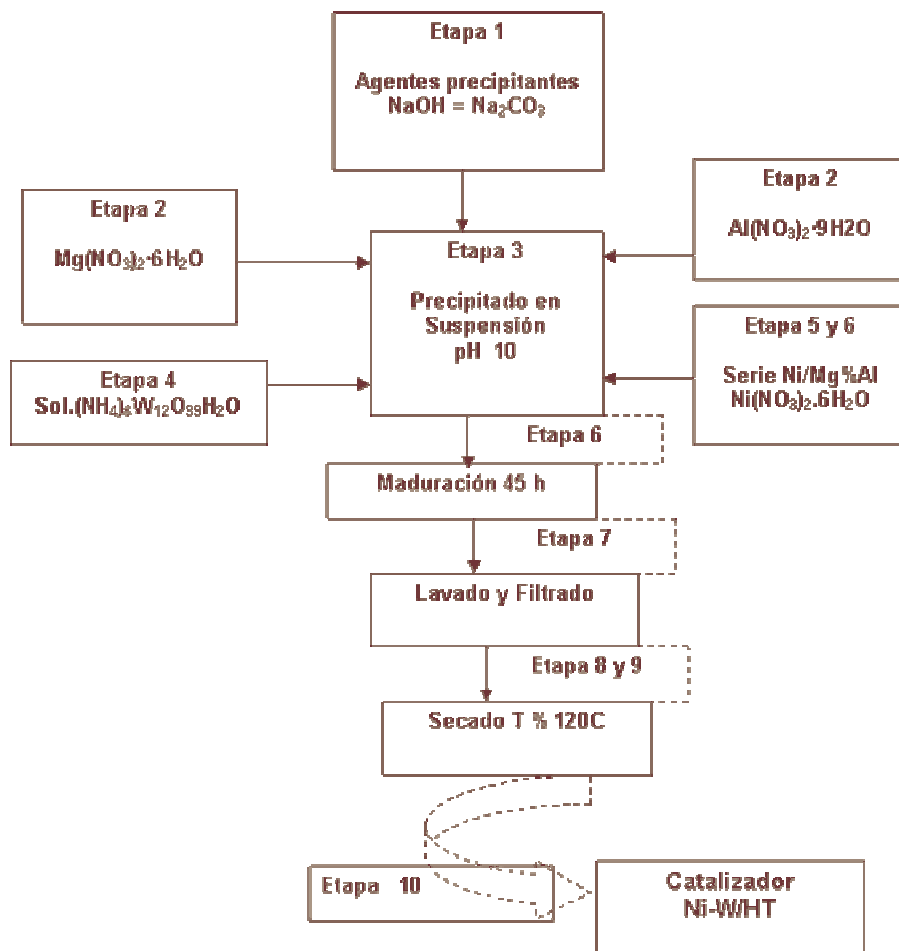


Figura 3-3. Diagrama de bloques para la obtención de los catalizadores Ni-W/ HT por coprecipitación.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

3.3 Caracterización de los catalizadores empleados.

En los siguientes apartados se incluye una serie de técnicas analíticas para la caracterización de los catalizadores, los cuales han estado expuestos a la reacción durante un periodo de tiempo largo y se comparan con el catalizador fresco.

3.3.1 Difracción de rayos x.

Se utilizó la difracción de rayos X para analizar las variaciones estructurales del catalizador debido al efecto de la presión.

Los diagramas de difracción de rayos X tienen gran aplicación como método de análisis y son una herramienta muy útil en el estudio de los materiales sólidos cristalinos. Entre las informaciones que se pueden obtener destacan las siguientes:

- Los índices de Millar
- Identificaciones de fases
- Las dimensiones de la celda unidad y el tipo de red
- La intensidad de las reflexiones
- La identificación cualitativa de los componentes químicos.
- El análisis cuantitativo de mezclas cristalinas.
- La determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura de la línea de difracción.

Cada sustancia cristalina tiene un patrón de difracción o difractograma de rayos X que es característico. Estos difractogramas se encuentran en las fichas y los libros de *Joint Committee Powder Diffraction Standards* (JCPDS) y están agrupados en índices de sustancias orgánicas, inorgánicas y minerales.

El aparato utilizado es un difractómetro marca Rigaku X-Ray que utiliza como fuente de radiación la línea $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) y utiliza como filtro una lámina de níquel para asegurar la monocromaticidad.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Esta técnica nos permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas, características que pueden estar relacionadas con diferentes tipos de centros activos existentes en el catalizador. Por otra parte, también puede dar información indirecta sobre el grado de interacción existente entre diferentes fases. Todos estos datos que podemos obtener, podrán correlacionarse con el comportamiento cinético de los diferentes catalizadores.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Las micrografías y observaciones se han efectuado con un microscopio JEOL JSM6400. La cantidad de muestra necesaria es muy pequeña aproximadamente 0.05mg, sobre un porta-muestras se dispone una capa de doble adhesión de grafito o papel de cobre, sobre el que quedan pegadas las partículas de la muestra.

3.3.3 Análisis de adsorción de nitrógeno. Área superficial, volumen y distribución de tamaño de poro.

La adsorción física ó fisisorción de nitrógeno nos da resultados de áreas superficiales, volumen de poro y distribución del tamaño de poro en el catalizador [3-4, 3-5].

En los materiales mesoporosos, el análisis de las isotermas se hace por el método Barret, Joyner y Hallenda (BJH) sobre la curva de desorción. La superficie específica se ha obtenido mediante el método Brunauer- Emmett-Teller (BET), a partir de las isotermas de adsorción.

El proceso de fisisorción se produce por la presencia de fuerzas atractivas de Van der Waals entre un adsorbato (un gas, en nuestro caso nitrógeno) y un adsorbente (un sólido, en nuestro caso el catalizador). El equilibrio que se produce entre las moléculas de gas adsorbidas y las que quedan libres depende de la presión a la cual se encuentra el sistema. La curva de cantidad de adsorbato en función de la presión a una temperatura, normalmente es la isoterma de adsorción.

La clasificación de los poros según su medida, tomando como referencia el tamaño de poro es:

- Microporo: inferiores a 20 Å (2nm)
- Mesoporo: de 20 a 500 Å (50nm)
- Macroporo: mayores de 500 Å (50nm)

Según la forma de la isoterma de adsorción podemos determinar el tipo y el tamaño de poros de nuestra muestra. Existen diversos tipos ideales de isotermas dados por la IUPAC [3-6, 3-7].

La mayoría de las isotermas de adsorción se pueden agrupar en uno de los seis tipos que se encuentran en la Figura 3.4

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

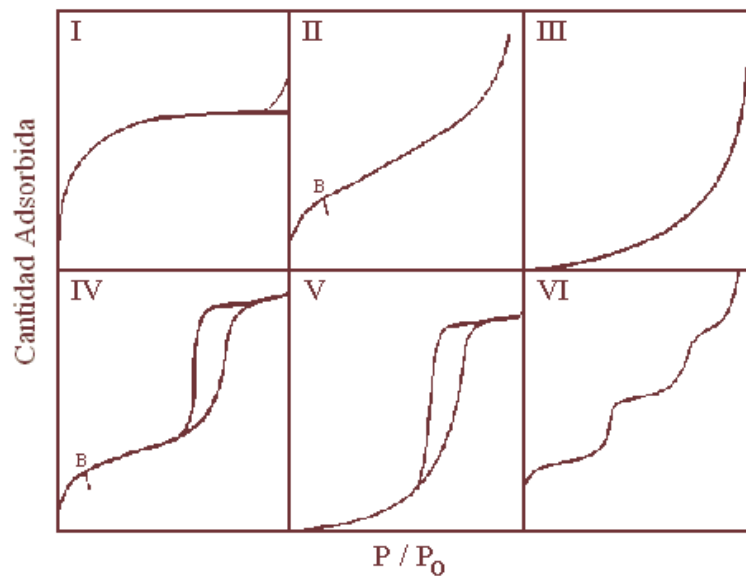


Figura 3.4 Tipo de isothermas de adsorción.

Las isothermas a menudo presentan histéresis (las curvas de adsorción y desorción siguen caminos diferentes), que en algunos casos este fenómeno se extiende hasta presiones muy bajas.

Los tres tipos más característicos de ciclos de histéresis están incluidos en la clasificación de De Boer y se muestran en la Figura 3.5.

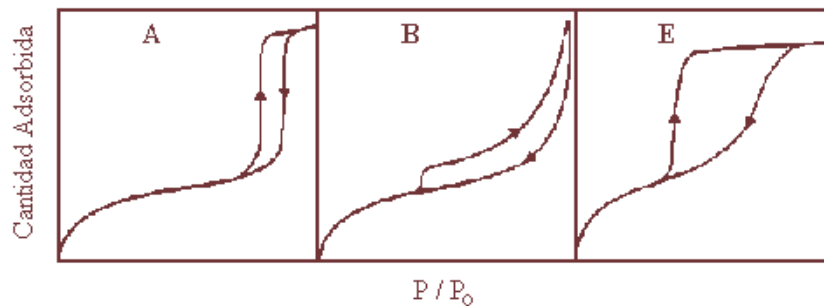


Figura 3.5 Ciclos de histéresis presentes en las isothermas de adsorción y desorción

Las formas de histéresis del tipo A y E aparecen normalmente en isothermas del tipo IV, y las formas de histéresis del tipo B normalmente están asociadas a isothermas del tipo II.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

La isoterma reversible del tipo II, es típica de un sólido macroporoso o no poroso. Si la curvatura es pronunciada, entonces el punto B da la idea de la capacidad de la monocapa. La isoterma refleja la formación de monocapa y multicapas.

La isoterma tipo III es convexa, presenta convexidad respecto al eje de presiones relativas en todo su intervalo, por lo cual no exhibe un punto del tipo B (punto de inflexión). Isothermas de este tipo, no son muy comunes y se dan cuando la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil.

La isoterma del tipo IV, se da en los sólidos mesoporosos. El ciclo de histéresis se produce debido al proceso secundario de condensación capilar, resultando un llenado completo de los mesoporos a $p/p_0 < 1$. Las isothermas de este tipo se presenten en la mayor parte de los catalizadores industriales.

La isoterma del tipo V no es muy común, siendo difícil su interpretación. Está relacionada con la isoterma tipo II, la cual la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil, pero hay un llenado limitado de poros a un valor elevado de la presión relativa.

La isoterma del tipo VI se produce por formación de multicapas. La adsorción de cada capa se produce dentro de un intervalo determinado de presiones relativas.

El equipo utilizado para la determinación de áreas BET es un analizador de superficies Micromeritics ASAP 2000.

3.3.4 Análisis térmico gravimétrico y diferencial (TGA/TDA)

El análisis termogravimétrico (TGA) consiste en el registro continuo de la masa de la muestra en atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al aumentar la temperatura de la muestra a velocidad controlada. Las curvas TGA han sido realizadas en un aparato Shimadzu TGA 51 y DTA ASTM-794. Se utilizó 51.42 mg de muestra. La velocidad de aumento de la temperatura fue de 10°C/min hasta 1000°C bajo corriente de argón. El TGA permite observar las distintas etapas (deshidratación, descomposición de los productos orgánicos) conducentes a la formación de los óxidos, registrando la pérdida de peso de la muestra al aumentar la temperatura.

El análisis térmico diferencial (DTA) es la técnica que evidencia diferentes fenómenos exotérmicos y endotérmicos como cristalizaciones y descomposiciones de productos. Se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura al ser sometidos ambos a un programa de aumento de temperatura controlado.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

3.3. 5 Tren catalítico para medir la actividad catalítica.

Para la realización de este trabajo se montó un equipo experimental para las medidas de actividad catalítica para la reacción de reformación de bioetanol con vapor, las cuales se realizaron en un reactor de acero, de lecho fijo y flujo continuo, en régimen diferencial. El esquema general del mismo se presenta en la **Figura 3.4** y **Figura 3.5**. Consta de las siguientes partes: (a) reactor, (b) sistema de alimentación, (c) precalentador, (d) sistema de medida de presión y temperatura, (e) medida del flujo de los gases de salida.

El equipo permite trabajar con reacciones catalíticas en las cuales los reactivos son líquidos a presión y temperatura ambientes. En el reactor los reactivos también son una mezcla de vapor de agua y un gas de arrastre nitrógeno a presión atmosférica.

A continuación se describen brevemente cada una de las partes.

3.3.5.1 Reactor.

Está constituido por un tubo en forma de U de acero 316 de 3/8" de diámetro exterior, 7 mm de diámetro interno, de 1.5 mm de espesor y 30 cm de longitud. El catalizador está situado en una placa de acero, con un tamaño de poro de 2 μm que se sustenta por un estrechamiento del tubo, situada a 20 cm de la parte superior.

Dentro del reactor se colocan un termopar de tipo K, situado justo por encima del lecho catalítico que va conectado al controlador de temperatura. De manera que la temperatura de reacción se controla mediante el termopar.

El reactor va colocado en un horno de calefacción de paredes cerámicas, que se calienta eléctricamente y cuyo control de temperatura se realiza por medio de un controlador de temperaturas EURO THERM 2408. El límite máximo de temperatura viene limitado por las resistencias del horno, la máxima temperatura del horno es de 1100°C.

3.3.5.2 Sistema de alimentación.

La alimentación de los reactantes líquidos (bioetanol y vapor de agua) empieza en un depósito consistente en un cilindro metálico de una capacidad de 1 litro, donde se deposita el reactivo líquido (bioetanol puro). El cilindro tiene dos entradas, una se utiliza para cargar el líquido, la otra es utilizada para introducir un gas inerte (normalmente N₂) el cual es utilizado como fuerza de empuje del líquido. El gas inerte es introducido desde una línea de baja presión.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

El gas de arrastre utilizado fue un reactivo de alta pureza. El nitrógeno procede de cilindros suministrados por INFRA, S.A., de pureza 99.999%. La regulación del flujo de entrada se hace mediante una válvula micrométrica de aguja, situada antes del precalentador, midiéndose el caudal por medio de un medidor de flujo rotámetro para líquidos BRONKHORST L2C2-FA-11-P, el cual permite la medida de caudales entre 0.01 y 4 ml/min de bio-etanol, vapor de agua y nitrógeno.

3.3.5.3 Precalentador.

El precalentador es un tubo de acero inoxidable de 25 cm de longitud, con un diámetro externo de 1/2 pulgada, que es el trayecto entre el horno y el cromatógrafo, el cual está calentado por un cordón calefactor controlado mediante un termopar tipo K y un controlador de temperatura EURO THERM 4024, está aislado térmicamente mediante lana de vidrio para mantenerlo a una temperatura de unos 100°C y así evitar que los productos líquidos de la reacción condensen antes del cromatógrafo de gases.

3.3.5.4 Sistemas de medida de la presión y de la temperatura.

La medida de la presión del tren catalítico se realiza mediante dos manómetros, colocados a la entrada y a la salida del reactor. La medida de la temperatura a lo largo del reactor se realiza mediante el termopar de chromel-alumel que va alojado en el tubo axial del reactor, conectado a un termoregulador. La temperatura del precalentador se mide mediante otro termopar de chromel-alumel conectado a un controlador de temperaturas EURO THERM 4024.

A la salida del depósito se encuentra un manómetro para indicar la presión a la cual se encuentra el líquido, seguida a continuación de una electroválvula de seguridad en posición normalmente abierta. A continuación hay una válvula todonada que permite el paso del líquido hacia el resto del sistema.

Un manómetro situado a continuación junto con una válvula de aguja nos permite regular la presión de la mezcla.

Después del reactor es necesario un manómetro para medir la presión de salida del reactor, junto con un filtro de tamaño de poro de 1 μm , para evitar que cualquier partícula sólida salga del reactor y se escape hasta el cromatógrafo que hay a continuación.

En paralelo con el reactor se encuentra un by-pass, que discurre fuera del horno, éste es necesario sobretodo para tener la mezcla dentro del reactor de forma correcta.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

3.3.5.5 Medida del flujo de los gases de salida.

La medida del flujo de los gases de salida del aparato se lleva a cabo con un flujómetro.

3.3.6 Análisis del reactante y de los productos de reacción.

El análisis del reactante y de los productos de reacción se ha realizado por cromatografía de gases, empleando dos cromatógrafos de gases VARIAN CP-3380, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y GOW-MAC- 550 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), para analizar los productos de reacción on line con una válvula VALCO de seis vías de inyección automática accionada eléctricamente y controlada por ordenador.

Las condiciones y columnas empleadas para cada una de las reacciones se describen a continuación.

3.3.6.1 Reformado de bioetanol con vapor.

Se utilizó una columna capilar (VF-1ms, 15 m x 0.25 μ m x 0.25 m), un flujo de hidrógeno de 15 ml/min y el programa de temperatura siguiente: una rampa de calentamiento de 100°C/min hasta alcanzar 900°C. Se empleó un detector de ionización de flama. En estas condiciones se consiguió la separación completa de los siguientes compuestos: C₂H₄O, C₂H₄, C₃H₆O y C₂H₅OH. Los productos de reacción: H₂, CH₄, CO y CO₂ fueron determinados por un detector de conductividad térmica utilizando una columna empacada de silica gel 12 grado 60/80 (18' x 1/8''), con un flujo de 20 ml/min (La identificación de los picos de los gases para el cromatógrafo de conductividad térmica es a través de una mezcla de gas estándar MATHESON TRI-GAS INC.). Para el análisis cuantitativo, se calibró empleando sustancias puras y mezclas de gases (**ver apéndice 1**). De las relaciones entre número de cuentas y moles o gramos de las sustancias se obtuvieron los factores de respuesta que se presentan en la Tabla 3-2.

Con el objetivo de calcular conversiones se realizaron blancos de bio-etanol puro (reactivo) a diferentes volúmenes.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Tabla 3-2

Tiempos de retención y factores de respuesta del reactante en el reformado de bioetanol con vapor.

Compuesto	Tiempo de retención min	Factor de respuesta área/g x 10 ⁻⁵
C ₂ H ₄ O/CH ₃ CHO	2.15	1.54
C ₂ H ₄ /CH ₂ =CH ₂	2.36	3.76
C ₂ H ₅ OH/CH ₃ .CH ₂ .OH	2.43	5.42
C ₃ H ₆ O/CH ₃ (CO)CH ₃	2.51	1.67

Tabla 3-3

Tiempos de retención y factores de respuesta de los productos en el reformado de bioetanol con vapor.

Compuesto	Tiempo de retención min	Factor de respuesta área/g x 10 ⁻⁸
H ₂	1.41	1.22
CO	2.71	1.80
CH ₄	3.54	3.62
CO ₂	25.37	1.66

El sistema también permite la entrada de otros gases en el reactor, tales como nitrógeno, aire o incluso H₂, a baja presión. Los gases a baja presión son necesarios para reducir o activar los catalizadores y para evacuar el bio-etanol del sistema de reacción después de un experimento.

La regulación de los gases a baja presión se hace mediante unos rotámetros de gases AABORG que miden flujos de nitrógeno entre 0.3 y 10 ml/seg.

3.3.7 Descripción de una medición de actividad y expresión de los resultados.

1- Se pesa la cantidad de catalizador necesaria (entre 0.8 y 1.3 gramos). La cantidad se deposita dentro del lecho catalítico del reactor.

2- Colocación del reactor dentro del horno. La muestra se reduce por 2h con un flujo de hidrógeno de 33 ml/min a una temperatura de 550°C.

3- Para eliminar el agua y todos los productos que puedan estar adsorbidos en el catalizador, éste se mantuvo a una temperatura de 300°C cambiando a un flujo de nitrógeno de 60ml/min, a una presión de 2.041 atm durante 2 horas.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

- 4- Bajamos la temperatura hasta unos 200°C por debajo de la temperatura de trabajo (300-650°C). Puesto que la reacción es exotérmica y cuando se produce la entrada del reactivo puede producirse un rápido e incontrolado calentamiento, por lo cual, es mejor mantener un margen de seguridad. El calentamiento se hace bajo atmósfera de nitrógeno a una presión sobre 2.041 atm y un flujo de 60ml/m.
5. Se conecta al resto del sistema y después de comprobarse la ausencia de fugas en las conexiones se hace pasar nitrógeno para purgar el sistema.
- 5- Se encienden los cromatógrafos.
- 6- Una vez alcanzada la temperatura de vapor del agua (**Ver apéndice 2**) y la presión de trabajo en el reactor, se abre el gas de empuje de la mezcla bio-etanol, vapor y gas de arrastre nitrógeno.
- 7- Se abre la válvula del by-pass.
- 8- Se llena el circuito de reactivo hasta desplazar el nitrógeno y llegar a la presión de trabajo, excepto el reactor que permanece cerrado bajo atmósfera de nitrógeno también a la presión de trabajo.
- 9- Se cierra la válvula del by-pass y a continuación se abren sucesivamente la válvula de entrada del reactor y la de salida. Se mantiene el sistema cerrado por unos minutos para que el reactivo vaya substituyendo al nitrógeno dentro del reactor. El flujo de entrada de bio-etanol en el reactor ha sido siempre constante a un valor de 100 ml de bio-etanol/min.
- 10- Una vez llenado el reactor con el reactivo a la presión de trabajo, se ajusta gradualmente la temperatura hasta llegar a la temperatura de trabajo.
- 11- Se esperan unos minutos y se lanza el análisis a los cromatógrafos.

3.3.7.1 Descripción experimental.

La corrida experimental se inicia ajustando primeramente las condiciones de presión y temperatura. El reactor se establece gradualmente a la temperatura de reacción deseada en presencia de un flujo de nitrógeno de 100 ml/min y simultáneamente se ajusta la temperatura del saturador de agua y el precalentador. Cuando se ha alcanzado la temperatura de reacción, se ajusta el flujo de nitrógeno correspondiente al experimento y se comienza a pasar el reactante (bioetanol con un flujo de 100ml/min). En estas condiciones, se dejan transcurrir aproximadamente 60 min antes de iniciar la toma de muestras para el análisis, ya que por experiencia se sabe que el catalizador y el sistema precisa cierto período de tiempo para alcanzar un estado estacionario.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

A partir de este momento se mide el tiempo para la primera toma de muestra. Durante este período de tiempo (1 ó 2 h) se toman muestras de los gases de salida para su análisis por cromatografía de gases, se mide el caudal de estos gases, se comprueba el caudal de entrada del reactante, se comprueba la presión total del sistema y se determina el perfil de temperatura del lecho catalítico. El procedimiento experimental que se describió anteriormente se continúa durante 20 h, manteniendo el sistema en las mismas condiciones.

Al finalizar el análisis en las condiciones seleccionadas, se ajustan las nuevas condiciones de trabajo (temperatura o tiempo de contacto) y se prosigue de manera similar a la descrita en los párrafos anteriores.

Concluidas todas las medidas (tiempo aproximado de 20h por catalizador), se corta la alimentación y se deja enfriar el catalizador en una corriente de hidrógeno de 60 ml/mn. Después de cualquier interrupción de un experimento, para evitar la desactivación del catalizador, el sistema se mantiene con presión de hidrógeno.

Los ensayos preliminares no presentan una desactivación apreciable del catalizador. Todas las medidas a diferentes temperaturas de reacción y tiempos de contacto, se efectúan generalmente en el intervalo de 0.8 y 1.3 g de catalizador, comprobándose periódicamente que el catalizador no se desactiva, mediante repetición del primer experimento con la misma carga del catalizador. Esta repetición del primer experimento con cada catalizador se efectuó para los diferentes sistemas catalíticos en estudio para la reacción en estudio. A cada experimento se le asigna un número (X columna de las tablas de resultados), que corresponde al orden en que se efectuó. Lo cual nos permite, presentar los resultados, mostrando el número de experimentos o medidas que se llevaron a cabo con una misma carga de catalizador y cuándo se efectuó la repetición del experimento para comprobar la desactivación del catalizador. Si el catalizador estaba desactivado, se continuaban los experimentos con nueva carga de catalizador; este hecho se señala en las tablas de resultados mediante un asterisco en la columna correspondiente.

Los datos de las áreas obtenidos por el cromatógrafo se utilizan para calcular la composición en peso o moles de cada muestra y de los gases de salida. A partir de estos datos, del peso de la muestra y del flujo de los gases de salida medidos, se procede a calcular el número de moles de cada uno de los productos obtenidos y se establece el balance de materia del experimento.

Una vez conocido el número de moles de cada uno de los productos, se calculó la conversión y los rendimientos y selectividades a cada producto. Los resultados de los experimentos se expresan de acuerdo a las siguientes definiciones:

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

3.3.8 Expresiones matemáticas involucradas: Para el reformado de bioetanol con vapor:

3.3.8.1 Conversión total (X_T), %.

Número de moles de reactante transformados a productos por 100 moles de reactante alimentado.

$$X_T = \frac{\text{moles de n que reaccionaron}}{\text{moles de reactivos alimentados}} \times 100 \quad (3-1)$$

$$X_T = \frac{\text{moles alimentados de reactivos} - \text{moles sin reaccionar de los reactivos}}{\text{moles de reactivos alimentados}} \times 100$$

3.3.8.2 Selectividad (S_i), %.

Número de moles del producto i formados por 100 moles de reactante transformados.

$$S_i(\%) = \frac{n_i}{n_{\text{reactante transformados}}} \times 100 = \frac{R_i}{X_T} \times 100 \quad (3-2)$$

3.3.8.3 Tiempo de contacto (W/F).

Se define como la relación entre la masa del catalizador y el flujo molar del reactante, es decir:

$$W/F = \frac{\text{g.h de catalizador}}{\text{moles de reactivo alimentado}} \left(\frac{\text{g.h}}{\text{mol}} \right) \quad (3-3)$$

3.3.8.4. Constante de velocidad (k):

Para una reacción de primer orden se calculó de la siguiente manera.

$$k = \frac{-\ln(1 - X_T)}{W/F} \quad (3-3)$$

Para k_{RV} = Para reformado de bioetanol con vapor.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

3.3.8.5 Energía de activación.

La velocidad k , de una reacción química, se determina por la ecuación integrada de Arrhenius:

$$k = a^{-E_{act}/RT} \quad (3-4)$$

Debido al carácter exponencial de la ecuación de Arrhenius, un cambio pequeño en la energía de activación producirá un efecto grande sobre la velocidad de reacción.

Los catalizadores incrementan la velocidad de reacción por su influencia sobre la energía de activación (**Ver apéndice 3**).

3.3.8.6 Estudio termodinámico de la reacción de reformado de bioetanol con vapor.

Se realizó la evaluación del estudio termodinámico de la reacción de reformado de bioetanol, llevada a cabo a 650°C, (**ver apéndice 4**). Para conocer el comportamiento teórico de la reacción con respecto a la conversión de bioetanol y la selectividad a productos.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

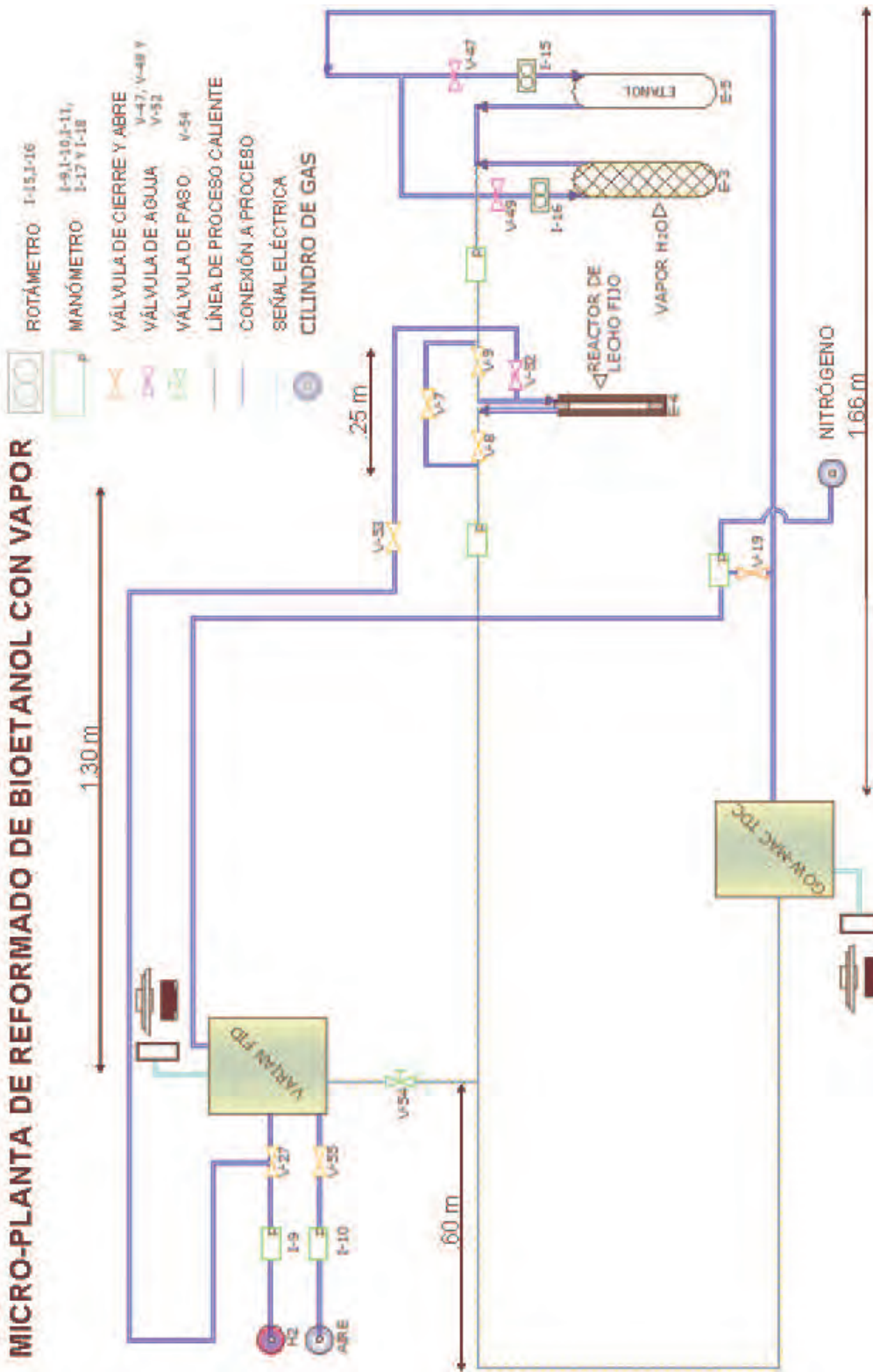


Figura 3.4 Es quema de la micro-planta del reformado de bioetanol con vapor.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

MICRO-PLANTA DE REFORMADO DE BIETANOL CON VAPOR.

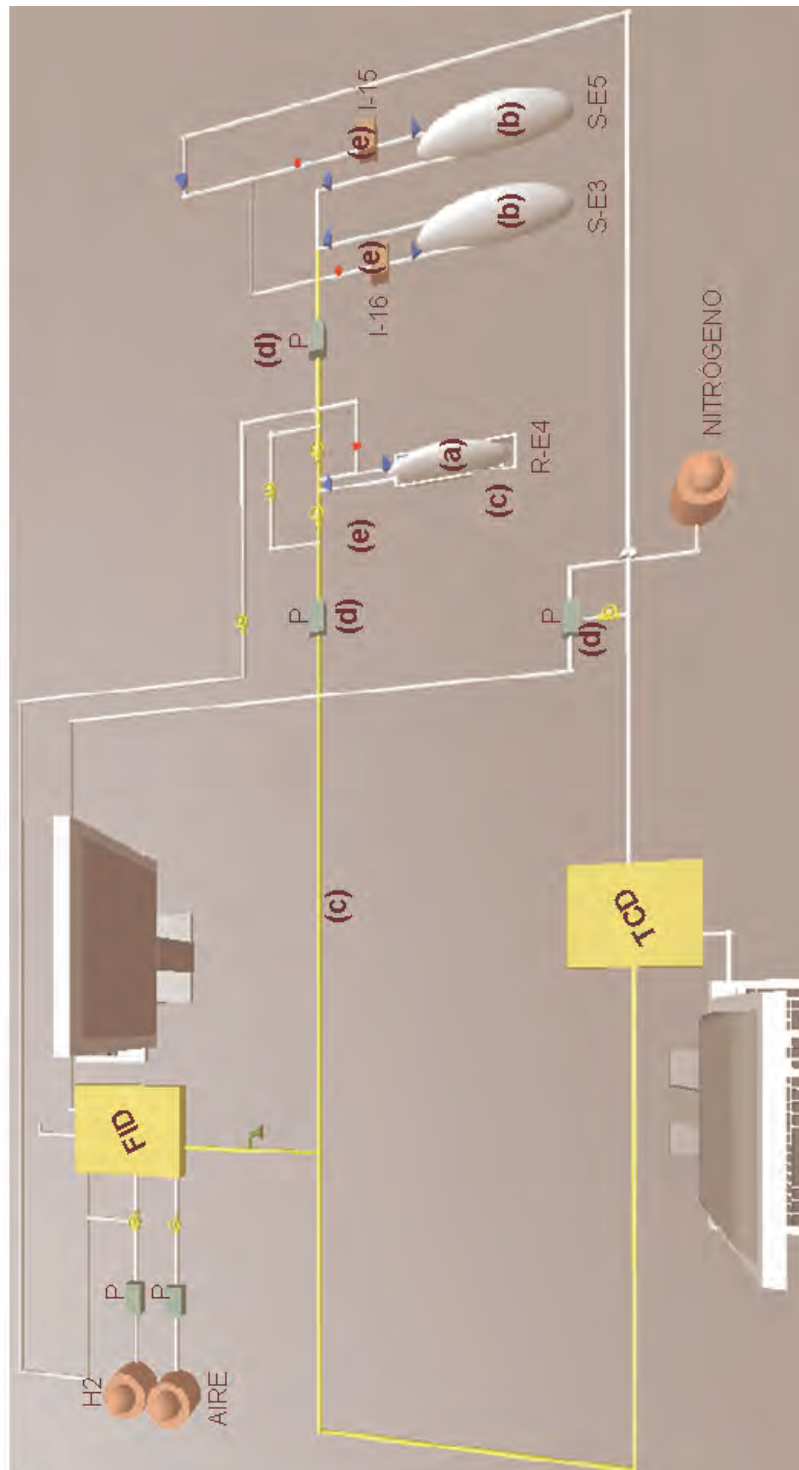


Figura 3.5 En 3D de la micro-planta del reformado de bioetanol con vapor.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

3.3.9 Desactivación del catalizador.

Se entiende por desactivación del catalizador, la pérdida de actividad y el deterioro de sus funciones en la reacción principal, con el transcurso del tiempo de operación. El estado del catalizador a un tiempo dado se caracteriza por el término actividad del que pueden encontrarse diferentes definiciones dependiendo del carácter del estudio de desactivación a desarrollar.

La estrecha relación entre la desactivación y las propiedades del catalizador, condiciona la selección de éste.

Las posibilidades de regeneración del catalizador y minimización de los efectos de la pérdida de actividad dependen en gran manera del tipo de desactivación. La clasificación de ésta, varía según los diferentes autores, pero se puede pensar en una tendencia general a considerar principalmente cuatro tipos de desactivación: Envenenamiento, sinterización, ensuciamiento y pérdida de material activo [3-8, 3-9]:

1.- Envenenamiento (poisoning). Se considera como tal, la adsorción química ó quimisorción fuerte de reactivos, productos o impurezas, sobre un centro catalítica-mente activo. El veneno bloquea el centro activo y puede inducir, además, cambios en la superficie o con el resultado de formación de compuestos.

Los venenos son específicos para un catalizador específico y frecuentemente se asocian a contaminantes tales como compuestos de azufre en la corriente de alimentación de fracciones de petróleo.

Muchos procesos de envenenamiento son irreversibles y finalmente es necesario sustituir el catalizador (Ver Figura 3-6).

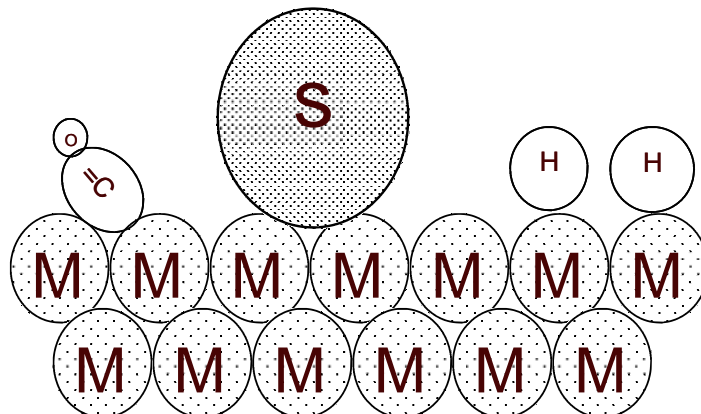


Figura 3-6 Envenenamiento. Un átomo de S bloquea centros metálicos, M, donde H y CO se quimisorben y reaccionan [3-9]

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

2.-La sinterización o envejecimiento (aging). Es un fenómeno de degradación térmica que da lugar a la desactivación del catalizador por pérdida del área específica del mismo, debido a un crecimiento de cristales en la fase catalítica, o bien pérdida del área del soporte por derrumbamiento. Es un proceso que tiene lugar a elevadas temperaturas, superiores a 500°C y generalmente se acelera en presencia de vapor de agua.

Desde el punto de vista de la regeneración y debido a que la mayoría de los procesos de sinterización son irreversibles, es importante escoger las condiciones de operación adecuadas para que no se produzca (Ver Figura 3-7).

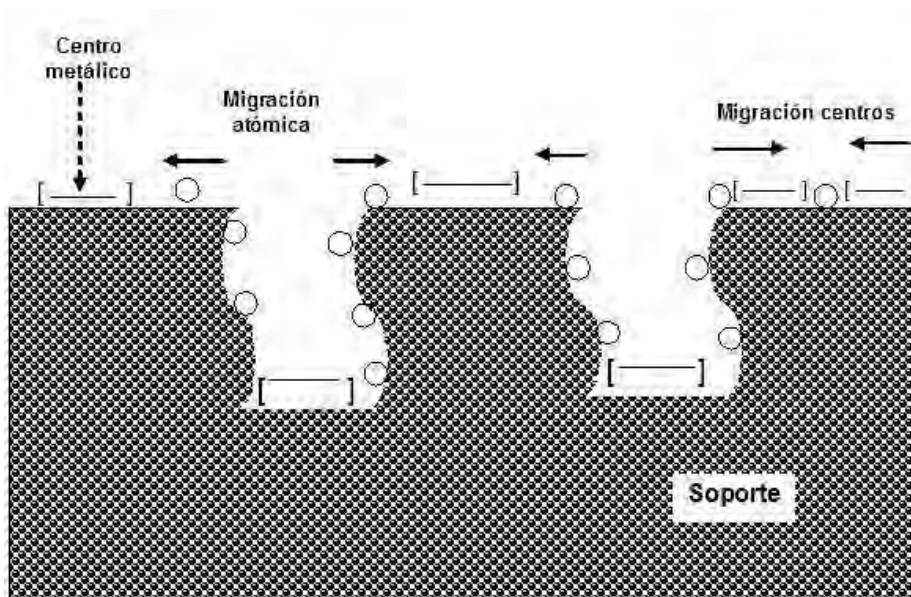


Figura 3-7 Envejecimiento. Los cristales metálicos crecen y reducen el número de sitios activos [3-9]

3.- El ensuciamiento (fouling). Consiste en una deposición física de especies procedentes de la fase fluida sobre la superficie del catalizador dando lugar a la pérdida de actividad por bloqueo de los centros activos del catalizador y por disminución del radio efectivo de los poros donde tiene lugar la reacción catalítica deseada. En aquellos casos en los que el grado de ensuciamiento es elevado, se producen depósitos pesados y se puede llegar a la desintegración de las partículas del catalizador e incluso al taponamiento de los espacios vacíos del reactor (Ver Figura 3-8).

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

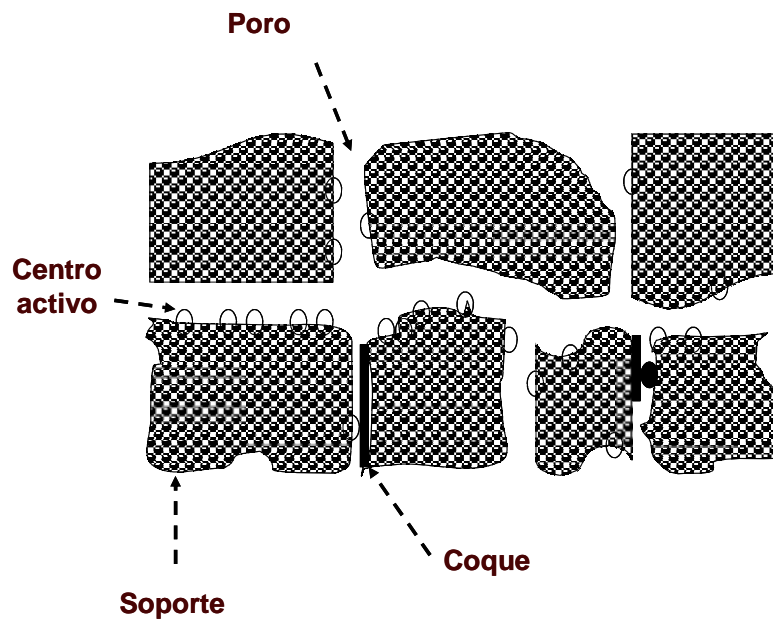


Figura 3-8. Ensuciamiento. El coque encapsula centros activos y bloquea poros [3-9].

Según su naturaleza podemos diferenciar dos tipos de ensuciamiento. El primero debido a la deposición de metales o compuestos metálicos como, por ejemplo, depósitos de níquel, vanadio o hierro y el segundo consiste en la deposición de material carbonoso o "coque" en el catalizador. Por coque se entiende los depósitos orgánicos formados por la descomposición de hidrocarburos. El coque contiene cierta cantidad de hidrógeno y se acepta generalmente como fórmula empírica CH_x donde x varía entre 0,5 y 1.

4. Pérdida de material activo. Cambios en la naturaleza o composición de los componentes del catalizador, generalmente con pérdidas de estos por vaporización o simplemente por arrastre (fricción) (Ver Figura 3-9).

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

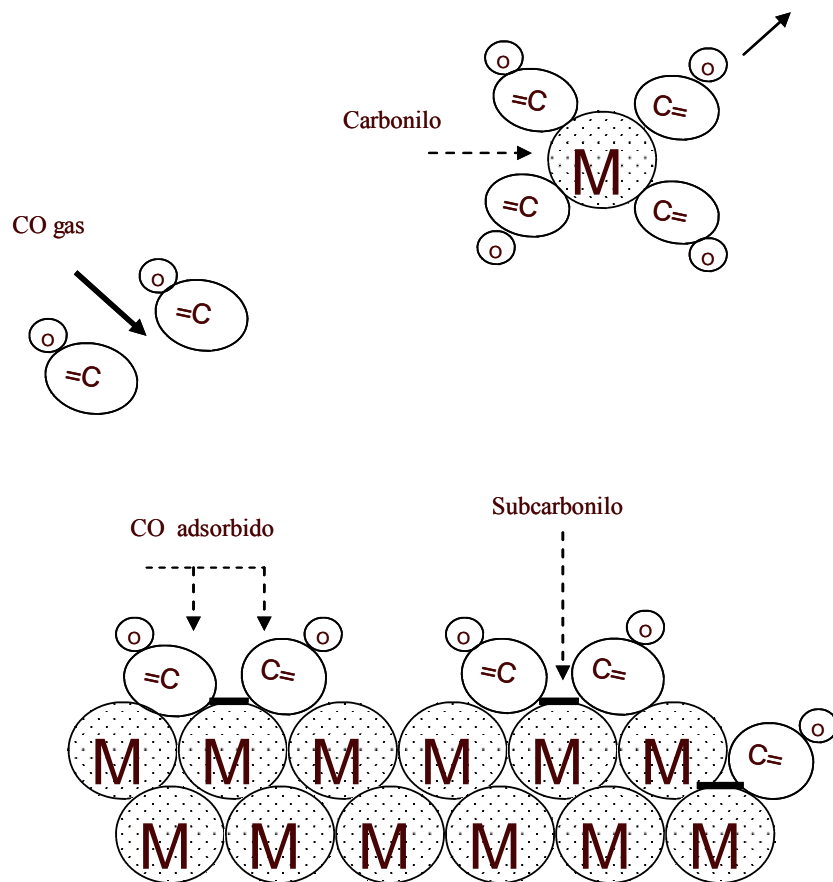


Figura 3-9. Pérdida de material activo. El catalizador metálico, M, forma un carbonilo que se vaporiza [3-9].

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Referencias.

- 3-1.** Galli A., Lopez Nieto J.M., Dejoz A. Vázquez M.I. The effect of Potassium on the Selective Oxidation of n-Butane and Ethane over Al₂O₃ –Supported Vanadia Catalysts. *Catalysis Letters*. (1995)
- 3-2.** Lyons D.M., Ryan K.M. y Morris M.A. Preparation of ordered mesoporous ceria with enhanced thermal stability. *Journal of Material Chemistry*. **12** (2002) 1207-1212.
- 3-3.** Cavan F., Trifiro F., Vaccari A. Hydrotalcite-Type Anionic Cáliz: Preparation, Properties and Applications. *Catálisis Today*, **11** (1991) 281.
- 3-4.** Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. WILEY-VCH GmbH and Co. KGaA. (2003) 183-188.
- 3-5.** SMART, L. y MOORE, E.: Química del Estado Sólido. Una Introducción. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana. (1995) Cap.3
- 3-6.** Gregg S. J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press. (1982) Cap.4
- 3-7.** Presentación de Datos de Fisisorción en Sistemas gas /sólido IUPAC 1984.
- 3-8.** Scott Fogler H. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. Prentice Hall. (2001) 634-641.
- 3-9.** Javier Bilbao Elorriaga. “Aspectos generales de la desactivación y regeneración de catalizadores”. Programa de Postgrado Ingeniería química del petróleo y petroleoquímica.

Capítulo 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL REFORMADO DE LAS SERIES: Ni-W/CeO₂, Ni-W/ γ -Al₂O₃ y Ni-W/HT.

En el presente capítulo se presentan los ensayos previos y las condiciones de reformación seleccionadas, para los tres sistemas catalíticos con diferentes soportes. Para evaluar su actividad catalítica a diferentes relaciones de tiempo de contacto (W/F) y a diferentes temperaturas. Así como a temperatura variable y tiempo de contacto constante. Por último se presentan los resultados de las constantes de velocidad y su energía de activación para el catalizador de 15% Ni-W/ γ -Al₂O₃.

4.1 Condiciones óptimas para la reformación seleccionadas.

El catalizador obtenido en polvo se coloca en el reactor y se calienta gradual y lentamente (aproximadamente en 2 horas) hasta la temperatura de 550°C en una corriente de H₂ con un flujo de 30 ml/mn, para su reducción. Posteriormente, se procede a reducir la temperatura hasta 300°C y se sustituye el H₂ por una corriente de N₂ con un flujo de 60 ml/mn, para saturar la atmósfera de trabajo del sistema. Estas condiciones se mantienen durante 1 hora, el sistema se purga con nitrógeno y se deja hasta alcanzar los 300°C en este flujo. Después de este tratamiento, se comienza el experimento de la medida catalítica.

4.2 Ensayos previos de actividad.

Antes de iniciar las medidas de actividad de los catalizadores preparados con níquel y tungsteno, se realizó una serie de ensayos previos con el propósito de seleccionar las condiciones óptimas de trabajo para la reacción a estudiar, la reformación de bioetanol con vapor.

Las medidas se llevaron a cabo en el aparato descrito en el apartado 3.3.5 Las condiciones de reformación para utilizar los catalizadores, fueron las descritas en el apartado 4.1

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

4.2.1 Reformado de bioetanol con vapor.

Las variables de operación a seleccionar para esta reacción son: El peso del catalizador, el flujo de reactante y el intervalo de temperaturas. Las variables de la reacción, tales como: La presión total, la relación molar de H₂O/Bioetanol (4/1) y la composición de la mezcla de alimentación (H₂O + Bioetanol + N₂) se mantuvieron generalmente constantes en todos los experimentos.

4.2.1.1 Influencia del peso del catalizador y de la temperatura de reacción.

Se determinó la actividad catalítica de 0.750 y 1 g de los catalizadores CF, AF y HF, respectivamente, en el intervalo 300-650°C. Se tomaron estos intervalos de peso del catalizador en base a los datos propuestos de la búsqueda bibliográfica. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4-1, para los catalizadores CF.

Tabla 4-1:

Flujo de la mezcla H₂O + bioetanol: 9ml/h, Flujo N₂: 60ml/min

Catalizador	Peso, g	Temperatura, °C	Conversión RV, %
CF-1	0.750	300	10.43
		350	24.56
		400	51.57
		450	100
		500	100
		550	100
		600	100
		650	100
CF-2	1	300	3.43
		350	16.76
		400	47.55
		450	85.15
		500	100
		550	100
		600	100
		650	100

De donde se observa claramente que a menor peso del catalizador se tiene la conversión del 100% del bioetanol a una temperatura de 450°C. Esta misma prueba se realizó para las otras series de catalizadores AF y HF, reportando un comportamiento similar al de los catalizadores CF.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

4.2.1.2 Influencia del flujo de alimentación de reactante.

Se determinó la actividad catalítica de 0.750 g de la serie CF con distintos flujos de reactante, manteniendo constante la relación molar H₂O/ Bioetanol/ = 4/1. Los resultados a las temperaturas de reacción, 300-650°C, se presentan en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2:

Catalizador: CF-1, peso: 0.750 g.

Flujo de mezcla liq., ml/h	Temperatura, °C	Conversión RV, %
9	300	10.43
	350	24.56
	400	51.57
	450	100
	500	100
	550	100
	600	100
	650	100
28	300	8.11
	350	19.10
	400	40.11
	450	77.77
	500	87.77
	550	89.65
	600	89.79
	650	90.23
65	300	5.79
	350	13.64
	400	28.65
	450	43.20
	500	55.55
	550	70.63
	600	78.16
	650	85.78

Al realizar los ensayos previos, también se varió el flujo de la mezcla. Los flujos se cambiaron en un intervalo de 3 – 12 ml/h. De los resultados se tomó la media, dando como resultado empezar a partir de 9ml/hr. Después se propusieron flujos de 28, 46 y 65 ml/h y se encontró que al aumentar el flujo de la mezcla nos alejábamos del 100% de conversión de bioetanol. Resultando ser el mejor flujo de la mezcla igual a 9ml/h.

4.2.1.3 Condiciones de operación seleccionadas

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

De los resultados obtenidos en los apartados 4.1 y 4.2, se eligieron para la reacción de RV las condiciones indicadas a continuación:

Condiciones:	
Peso del catalizador	0.750g
Composición de la mezcla de alimentación	15% Bioetanol 75% Vapor de agua 10% Nitrógeno (gas de arrastre)
Relación molar H ₂ O/ Bioetanol	4/1
Flujo de la mezcla líquida	Variable de 9 a 65 ml/h
Flujo de N ₂	60ml/min
W/F	0.58-4.5g.h/mol
Temperatura de reacción	300-650°C
Presión total	29.6077atm

4.3 Actividad catalítica.

En las condiciones generales dadas en el apartado 4.2.1.3 se ha medido la actividad de los catalizadores en el reformado de bioetanol con vapor a varias relaciones W/F (en el intervalo 0.58-4.5 g.h/mol) y distintas temperaturas (300-650°C) de reacción. En estas condiciones los productos de reacción obtenidos fueron: H₂, CH₄, CO₂ y CO. Por otro lado a las temperaturas de 300-400°C se forman acetaldehído y etileno, después desaparecen, esto nos permite aseverar que son productos intermediarios en una reacción intermedia y rápida.

4.3.1 Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante.

Las medidas de actividad catalítica para esta reacción se han efectuado a varios tiempos de contacto, W/F (0.56, 1, 2, 3 y 4.5 g.hr/mol) y a la temperatura de 500°C. Los resultados de conversión total de bioetanol y de selectividad a productos de reformación a distintos tiempos de reacción, se presentan en la Tabla 4-3.

En la **Figura 4-1** se muestra la variación de la conversión total a 500°C en función del tiempo de contacto y en la **Figura 4-2** se representa la selectividad a H₂ a 500°C en función del tiempo de contacto. Cada uno de los puntos de las gráficas es el promedio de 25 medidas a distintos tiempos de reacción, en estado estacionario, y/o repetición de experimentos. La **Figura 4-1** muestra que la conversión total crece con el tiempo de contacto. Análogamente, en la **Figura 4-2**

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

se observa que la selectividad a hidrógeno aumenta con el tiempo de contacto en todos los catalizadores y por otra parte, que el nivel de esta variación disminuye a medida que aumenta el contenido de níquel.

Tabla 4-3:

Peso del catalizador: 0.750g; Relación molar H₂O / bioetanol: 4/1; Temperatura de reacción: 500°C, Presión total: 29.6077 atm.

Catalizador	W/F g.hr / mol	Nº Exp.	X _T %	Select.	
CF-1	3.16	1	95.17	57.26	
	3.16	2	95.11	58.43	
	2.65	3	86.32	55.76	
	2.65	4	86.01	56.86	
	2.14	5	84.78	55.52	
	2.14	6	84.35	55.36	
	2.45	7	78.97	55.17	
	2.45	8	78.46	56.98	
	2.01	9	73.67	55.87	
	2.01	10	73.21	55.68	
	1.65	11	71.97	55.56	
	1.65	12	71.65	54.87	
	1.65	13	71.32	54.79	
	1.23	14	70.88	54.71	
	1.23	15	70.56	54.66	
	0.85	16	68.95	54.63	
	0.85	17	68.43	53.95	
	0.51	18	65.67	53.65	
	0.51	19	65.45	53.36	
	0.51	20	65.18	53.98	
	CF-2	2.95	1	94.61	57.41
		2.95	2	94.38	56.22
2.95		3	94.19	57.39	
2.89		4	86.75	54.72	
2.89		5	86.56	55.82	
2.68		6	83.57	54.48	
2.68		7	83.32	54.32	
2.35		8	76.85	54.13	
2.35		9	76.44	55.94	
1.87		10	73.28	55.87	
1.87		11	73.01	54.64	
1.36		12	70.68	53.83	
1.36		13	70.57	53.81	
		14			
		15			

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

	1.36	16	70.3	53.75
	0.94	17	69.78	53.67
	0.94	18	69.35	53.62
	0.76	19	67.15	53.59
	0.76	20	64.89	52.91
	0.5	21	64.48	52.61
	0.5	22	64.41	52.32
	0.5	23	64.28	52.94
CF-3	2.84	1	95.25	58.05
	2.84	2	95.19	56.86
	2.84	3	95.01	58.03
	2.68	4	87.67	55.36
	2.68	5	87.21	56.46
	2.45	6	84.67	55.12
	2.45	7	84.32	55.36
	2.11	8	77.86	54.9
	2.11	9	77.58	56.45
	1.76	10	73.54	55.47
	1.76	11	73.01	55.18
	1.12	12	70.88	55.06
	1.12	13	70.45	54.45
	1.12	14	70.32	54.28
	0.89	15	69.98	54.01
	0.89	16	69.56	53.86
	0.64	17	69.44	53.43
	0.64	18	65.78	53.75
	0.45	19	65.58	53.65
	0.45	20	65.38	53.86
	0.45	21	65.14	53.98

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

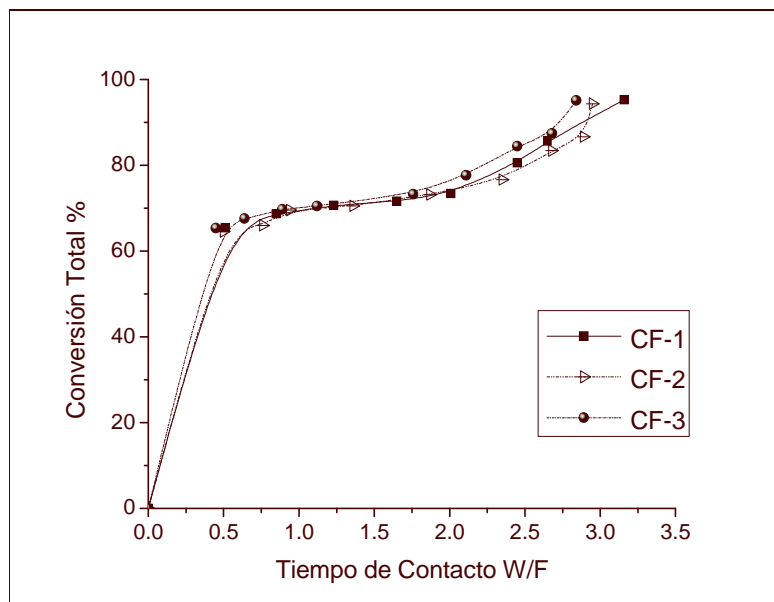


Figura 4-1 Variación de la conversión total de bioetanol con el tiempo de contacto para los catalizadores de la serie CF.

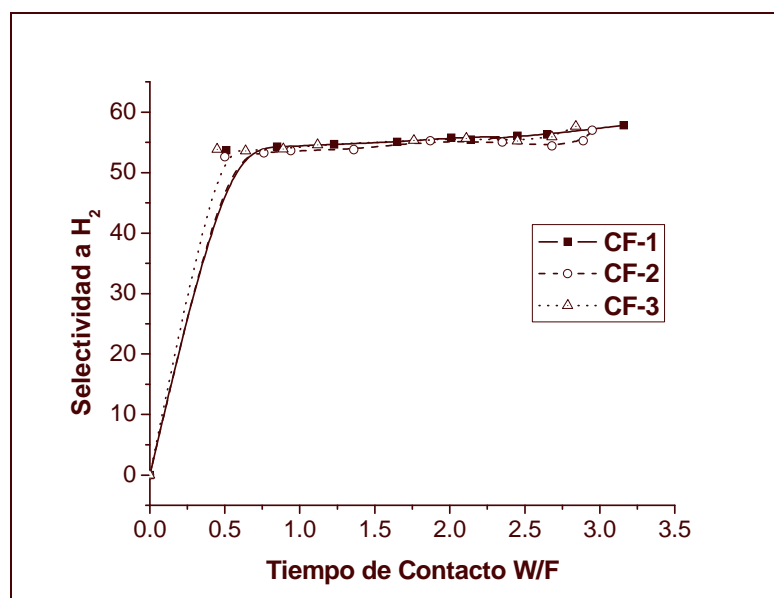


Figura 4-2 Variación de la selectividad a H₂ con el tiempo de contacto para los catalizadores de la serie CF.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

4.3.1.3 Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante

Los ensayos se han efectuado a un tiempo de contacto $W/F = 1.65$ g.h/mol y varias temperaturas de reacción: 300-650°C. Los resultados de conversión total de bioetanol y selectividad para H_2 , a las diferentes temperaturas de reacción y para todos los productos de reacción de la serie CF, se presentan en la Tabla 4-4.

En la **Figura 4-3** se ha representado la conversión total en función de la temperatura de reacción; y en la **Figura 4-4** se ha representado la selectividad a productos en función de la temperatura de reacción. Se observa que tanto la conversión total como la selectividad a H_2 aumentan con la temperatura, para todos los catalizadores. Por otra parte, entre los catalizadores se observan diferencias en la conversión total en el intervalo de 300-450°C, los catalizadores CF-1 y CF-3 muestran un comportamiento similar, a diferencia de CF-2. Esto podría indicar que la cantidad de fase activa ideal para la reacción es de 15%Ni.

Tabla 4-4: Conversión y selectividad de 10, 15 y 30%Ni-1%W/CeO₂

Peso del catalizador 0.750g, Relación molar H₂O/ Bioetanol = 4/1

Tiempo de contacto: 1.65g.h/mol, Presión total: 29.6077 atm

Catalizador	Temperatura T(°C)	C _{EtOH} %	S _{CH₃CHO} (%)	S _{C₂H₄} (%)	S _{H₂} (%)	S _{CH₄} (%)	S _{CO₂} (%)	S _{CO} (%)
CF-1	300	3.43	-	100	-	-	-	-
	400	16.76	-	100	-	-	-	-
	450	47.55	10.11	23.56	54.25	-	10.65	1.43
	500	100	-	4.88	65.78	11.85	14.76	2.73
	550	100	-	-	69.5	14.56	13.09	2.85
	600	100	-	-	72.56	10.76	13.73	2.95
	650	100	-	-	69.5	11.88	15.54	3.08
CF-2	300	4.68	-	100	-	-	-	-
	400	49.17	-	100	-	-	-	-
	450	79.33	8.54	14.56	64.28	12.62	-	-
	500	100	3.43	12.70	66.78	10.0	7.09	-
	550	100	-	5.69	69.96	8.51	12.33	3.51
	600	100	-	-	73.98	8.01	13.67	4.34
	650	100	-	-	75.61	5.35	14.05	4.99
CF-3	300	8.53	-	100	-	-	-	-
	400	24.73	-	100	-	-	-	-
	450	51.57	9.70	17.94	59.26	6.31	5.36	1.43
	500	100	1.72	10.29	61.73	12.92	12.1	1.24
	550	100	-	6.24	65.73	12.74	12.71	2.56
	600	100	-	-	70.38	12.39	13.98	3.26
	650	100	-	-	72.55	7.34	14.80	5.31

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

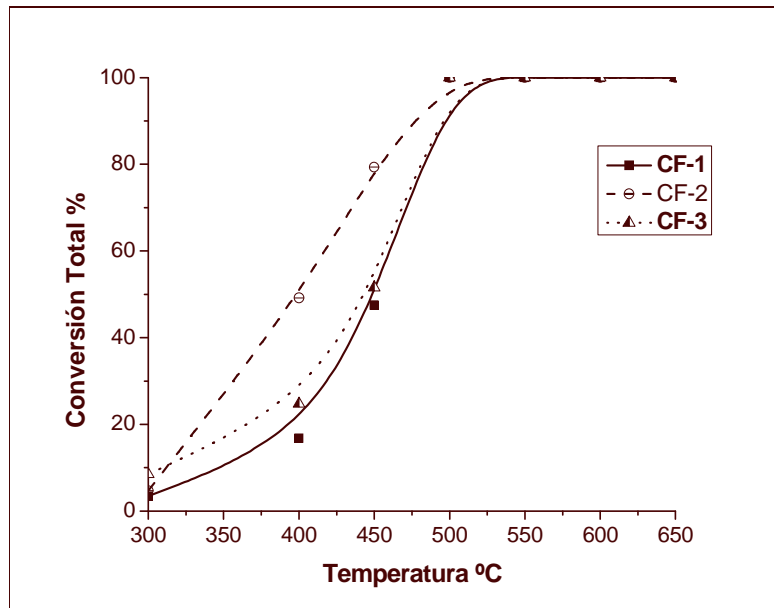


Figura 4-3 Variación de la conversión total de bioetanol con la temperatura y W/F 1.65 g.h/mol para la serie CF.

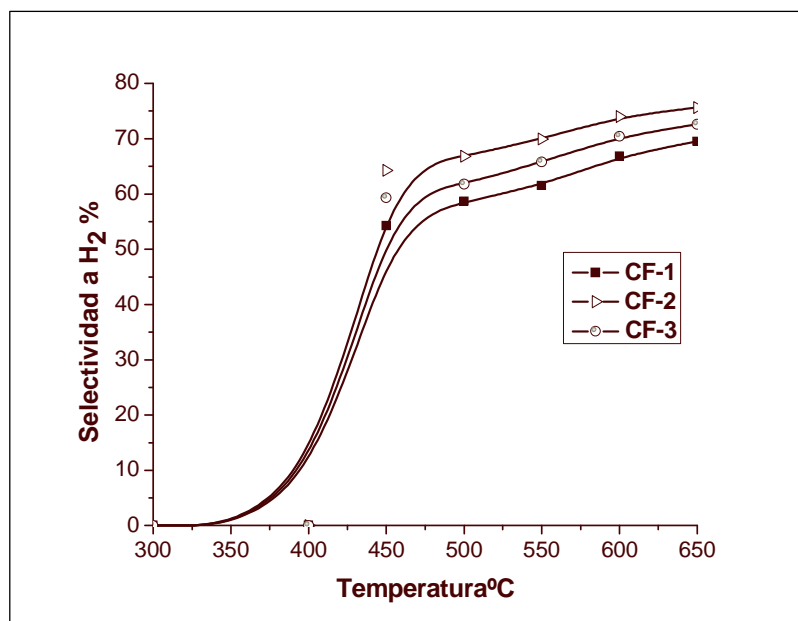


Figura 4-4 Variación de la selectividad a H₂ con la temperatura y W/F 1.65 g.h/mol para la serie CF.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

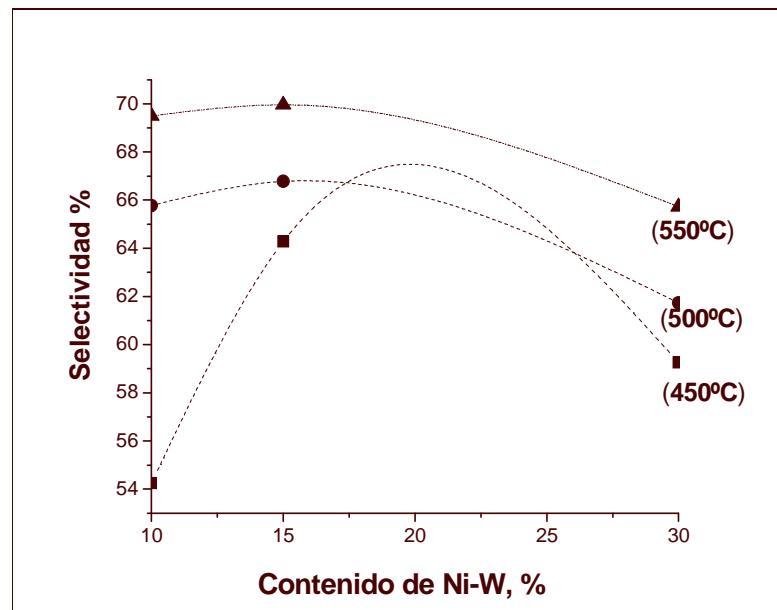


Figura 4-4-a Variación de la Selectividad a productos de reformación (referida a H_2) con el contenido de Ni-W. 450°C, 500°C y 550°C.

Se observa que la temperatura de reacción prácticamente no afecta a la selectividad de estos productos. La selectividad a H_2 tiende a aumentar a medida que aumenta la temperatura y por el contrario la selectividad disminuye con el contenido de Ni-W hasta el valor de 30%Ni-1%W. Por debajo de ese contenido de Ni-W las selectividades a H_2 son aproximadamente constantes.

El catalizador que mostró mejores resultados de la serie CF, fue el catalizador que contiene 15%Ni-W denominado CF-2, donde se tienen los valores más altos de Selectividad a H_2 , como se ve en la Figura 4.4-a.

También se tiene que a temperaturas de 600 y 650°C se tienen valores altos de selectividad, salvo que se considera la temperatura de reacción a 500°C, porque es donde se presenta la conversión total del bioetanol. Donde se presentarán las posibles reacciones de reformación de bioetanol con vapor.

4.3.1.4 Posibles reacciones para el reformado de bioetanol con vapor para Ni-W/CeO₂ (CF).

Como se muestra en la Figura 4.5, se observó que el bioetanol se convirtió en acetaldehído por encima de los 300°C debido a la deshidrogenación del etanol (Eq. (4-1)). Metano y monóxido de carbono fueron producidos cuando se tiene la descomposición del acetaldehído (Eq.(4-2)), a la temperatura de 450-500°C.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

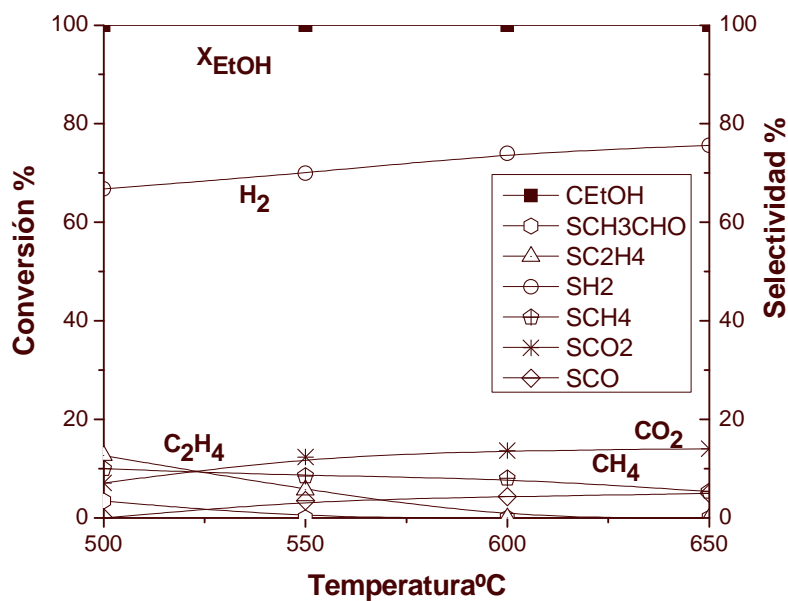


Figura 4-5 Efecto de la temperatura en la conversión de los reactivos y selectividad de los productos del catalizador CF-1. Agua/ Bioetanol 4/1.

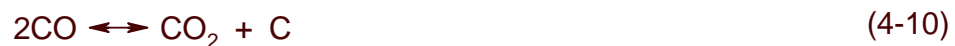
Cuando la temperatura aumentó hasta 550°C, la selectividad de acetaldehído disminuyó significativamente, mientras que la selectividad del hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono se incrementó, debido a la reformación de metano y al cambio de las reacciones de la reacción del water gas shift, (Eqs.(4-3) y (4-4)). En este intervalo de temperaturas, también se observa la formación de etileno. Este componente está formado por la deshidratación de etanol (Eq. (4-5)) y posteriormente se produce etileno por la hidrogenación de etileno (Eq. (4-6)).

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.



La formación de etileno es la principal dificultad para el catalizador de reformación de bioetanol con vapor, ya que este componente actúa como promotor para la formación de carbono. Eqs. (4-7) - (4-12).

Las reacciones más probables que podrían dar lugar a la deposición de carbono en la reformación de etanol con vapor son:



A bajas temperaturas las Eqs. (4-11) y (4-12) son favorables, mientras Eqs. (4-7)-(4-10) son termodinámicamente desfavorables [4-1]. La reacción Boudouard (Eq. (4-10)) y la descomposición de hidrocarburos Eqs. (4-7)-(4-9) son las mejores rutas para la formación de carbón a temperaturas altas como lo muestran los cambios grandes de energía de Gibbs [4-2].

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

4.3.2 Serie Ni-W/Al₂O₃ denominada AF.

4.3.2.1 Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante.

Los resultados obtenidos de conversión total de bioetanol y selectividades a los distintos productos en función del tiempo de reacción, se exponen en la Tabla 4-5.

En la **Figura 4.6** se presenta la variación de la conversión total de bioetanol con el tiempo de contacto. De manera similar al comportamiento del catalizador CF, la conversión para los catalizadores AF, casi no varía al disminuir el tiempo de contacto.

Tabla 4-5:

Peso del catalizador: 0.750g; Relación molar H₂O / bioetanol: 4/1; Temperatura de reacción: 500°C, Presión total: 29.6077 atm.

Catalizador	W/F g-h / mol	Nº Exp.	X _T %	Selectividad%
AF-1	2.91	2	100	64.56
	2.55	2	96.50	60.12
	2.23	3	90.30	58.07
	1.83	2	94.89	59.32
	1.65	3	98.76	62.48
	1.44	3	89.78	55.325
	1.04	2	89.45	53.32
	0.68	3	88.34	53.30
	0.25	3	88.18	53.20
	0	-	0	0
AF-2	2.92	3	98.25	62.57
	2.79	2	97.37	60.32
	2.52	2	93.83	57.89
	2.11	3	94.36	58.45
	1.76	2	96.56	58.88
	1.35	2	88.75	55.89
	0.85	3	86.32	55.54
	0.66	2	86.11	55.48
	0.33	3	86.11	55.48
	0	-	0	0
AF-3	3.10	2	100	65.56
	2.76	2	95.45	59.32
	2.56	3	92.30	58.60
	2.16	3	94.75	59.32
	1.44	2	94.10	58.89
	1.08	3	88.78	55.78
	0.77	2	88.28	55.46
	0.52	2	88.20	55.46
	0.35	3	88.10	55.08
	0	-	0	0

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

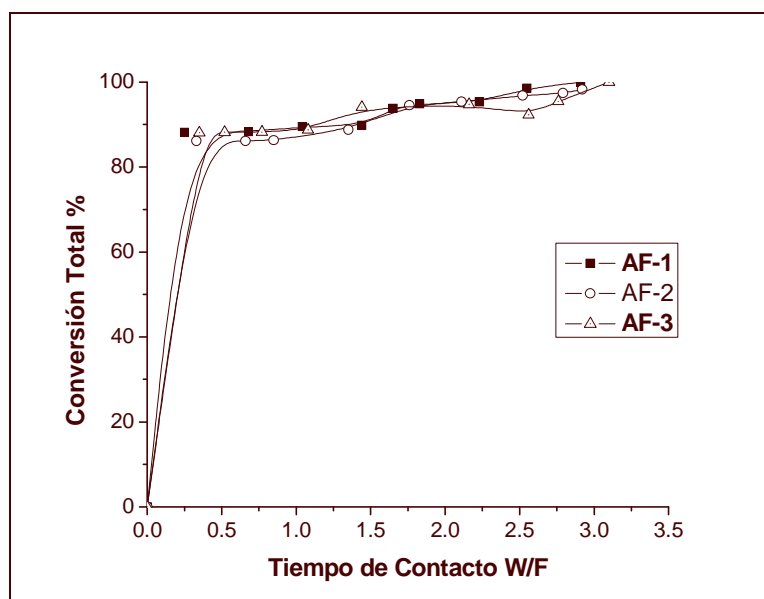


Figura 4-6 Variación de la conversión total de bioetanol con el tiempo de contacto para los catalizadores de la serie AF.

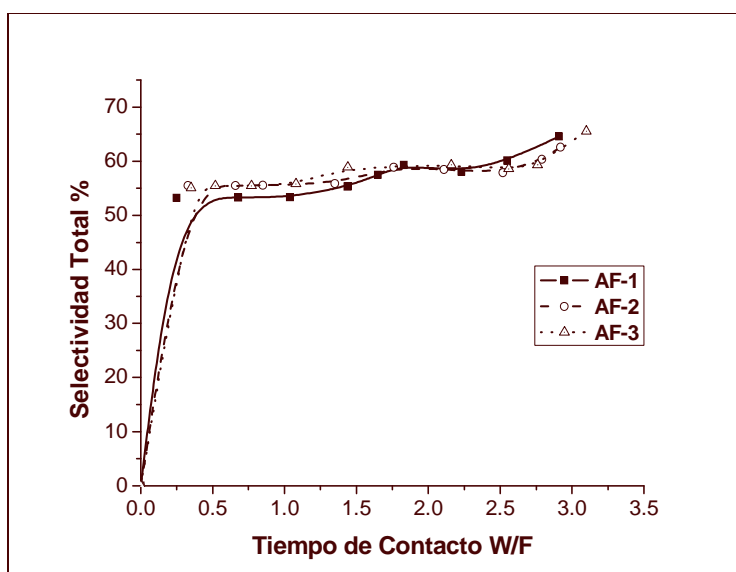


Figura 4-7 Variación de la selectividad a H₂ con el tiempo de contacto para los catalizadores de la serie AF.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

4.3.2.2 Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante

Los ensayos se han efectuado a un tiempo de contacto $W/F = 1.65 \text{ g.h/mol}$ y varias temperaturas de reacción: $300\text{-}650^\circ\text{C}$. Los resultados de conversión total de bioetanol y selectividad para H_2 , a las diferentes temperaturas de reacción y para todos los productos de reacción de la serie AF, se presentan en la Tabla 4-6.

En la **Figura 4-8** se ha descrito la conversión total en función de la temperatura de reacción; y en la **Figura 4-9** se ha representado la selectividad a productos en función de la temperatura de reacción. Se observa que tanto la conversión total como la selectividad a H_2 aumentan con la temperatura, para todos los catalizadores. Por otra parte, en esta serie de catalizadores, se tiene que, a mayor contenido de níquel, se forman productos intermedios: CH_3CHO y C_2H_4 respectivamente, lo cual es debido al tipo de reacción que se forma al interactuar el níquel con los soportes tipo alúmina [4-3].

Tabla 4-6: Conversión y selectividad de 10, 15 y 30%Ni-1%W/ Al_2O_3

Peso del catalizador 0.750g, Relación molar H_2O /Bioetanol =4/1

Tiempo de contacto:1.65g.h/mol, Presión total: 29.6077 atm

Catalizador	Temperatura T($^\circ\text{C}$)	C_{EtOH} %	$S_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ (%)	$S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (%)	S_{H_2} (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{CO} (%)
AF-1	300	4.73	-	100	-	-	-	-
	400	18.86	-	100	-	-	-	-
	450	49.3	1.01	36.88	58.34	1.95	1.82	-
	500	100	-	24.08	66.25	3.1141	2.3	1.9
	550	100	-	13.65	76.89	3.1993	3.66	2.6
	600	100	-	-	88.14	3.4678	4.58	3.8
	650	100	-	-	90.87	2.2633	4.76	2.1
AF-2	300	5.3	-	100	-	-	-	-
	400	38.11	-	100	-	-	-	-
	450	66.65	2.12	30.72	62.30	-	4.86	-
	500	100	1.06	14.23	69.6	1.97	9.64	1.50
	550	100	-	8.45	79.56	2.56	6.68	2.75
	600	100	-	-	85.67	3.32	7.86	3.15
	650	100	-	-	89.95	1.6	8.45	-
AF-3	300	5.88	-	100	-	-	-	-
	400	57.17	-	100	-	-	-	-
	450	83.99	3.23	24.56	69.86	0.86	1.49	-
	500	100	2.59	14.80	78.89	1.15	2.57	-
	550	100	-	4.78	88.78	1.78	3.45	1.21
	600	100	-	-	90.57	2.25	4.33	2.85
	650	100	-	-	91.85	1.64	3.54	2.97

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

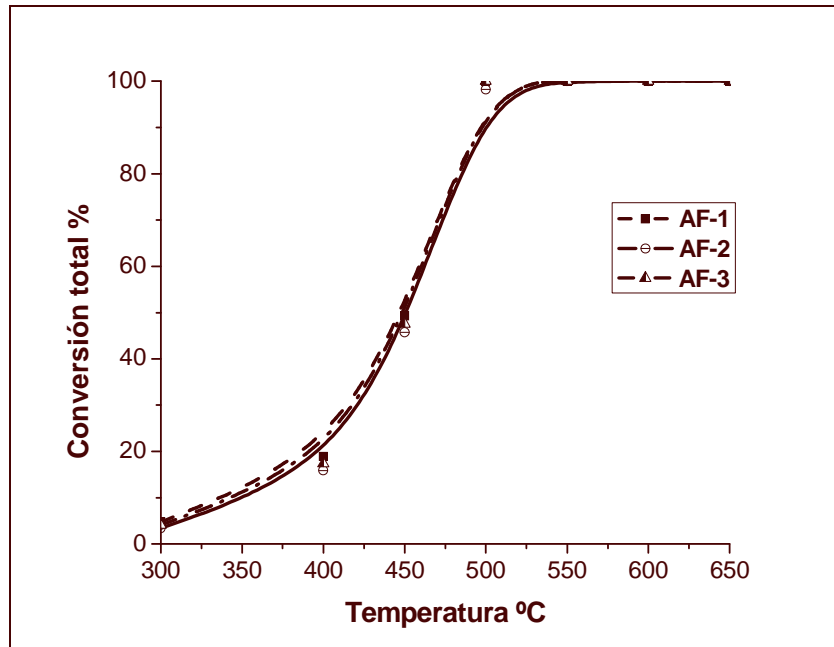


Figura 4-8 Variación de la conversión total de bioetanol con la temperatura y W/F 1.65 g.h/mol, para la serie AF.

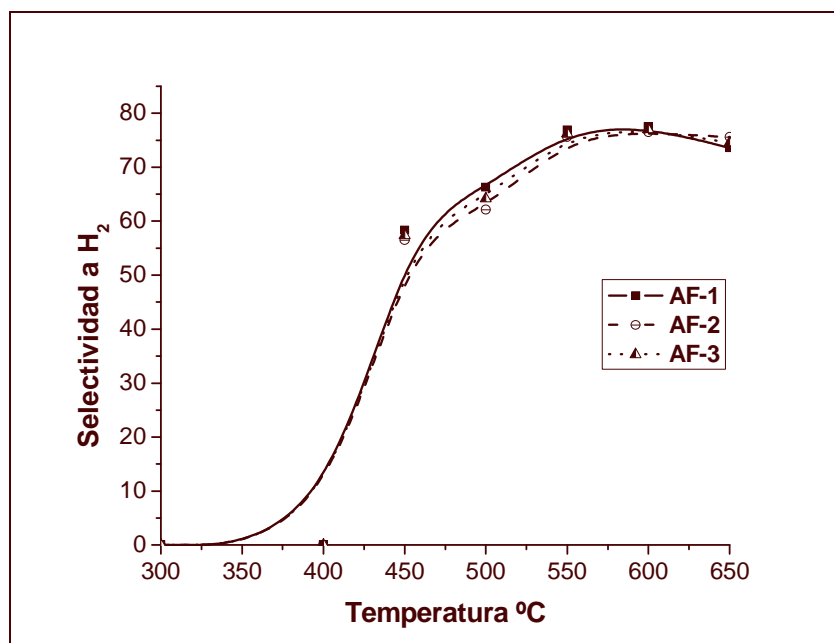


Figura 4-9 Variación de la selectividad a H₂ con la temperatura y W/F 1.65 g.h/mol, para la serie AF.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

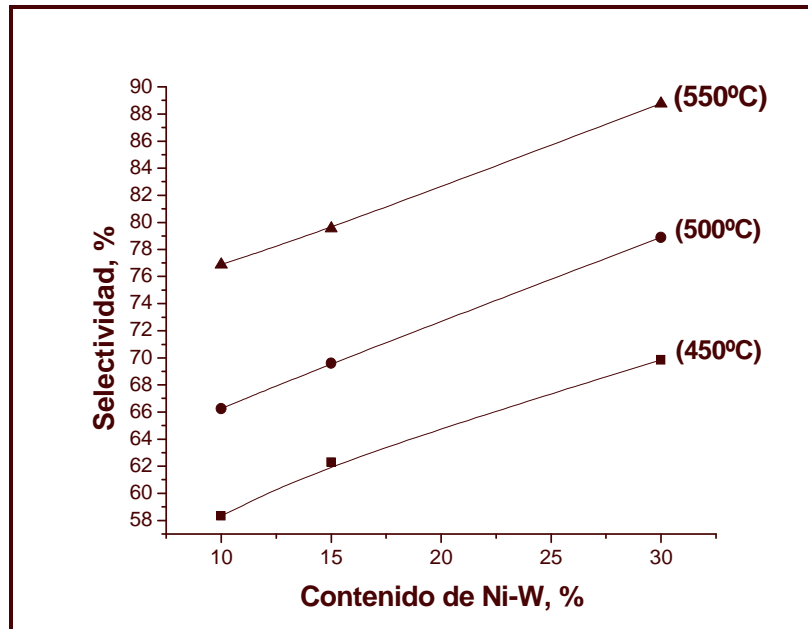


Figura 4-9-a Variación de la Selectividad a productos de reformación (referida a H₂) con el contenido de Ni-W. 450°C, 500°C y 550°C, para AF.

La selectividad a H₂ tiende a aumentar a medida que aumenta la temperatura y también la selectividad aumenta con el contenido de Ni-W hasta el valor de 30%Ni-1%W.

El catalizador que mostró mejores resultados de la serie AF, fue el catalizador que contiene 30%Ni-W denominado AF-3, donde se tienen los valores más altos de Selectividad a H₂, como se ve en la Figura 4.9-a.

También se tiene que a temperaturas de 600 y 650°C se tienen valores altos de selectividad. Pero también es importante resaltar que a temperaturas de 500 y 550°C se están obteniendo productos no deseados como el acetaldehído y el etileno respectivamente.

Y como se verá más adelante al probar el catalizador por más de 20 h, este sufre mayor desactivación que los otros dos catalizadores.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

4.3.2.3 Posibles reacciones para el reformado de bioetanol con vapor para AF.

Los productos de reacción a 500°C para los catalizadores AF fueron: H₂, CO, CO₂, CH₄, CH₃CHO y C₂H₄. A esta temperatura se mantiene el sistema estable durante 20 h de reacción, donde se presentan cambios en la distribución de productos con alta selectividad a H₂. Como se observa en la Figura 4-10.

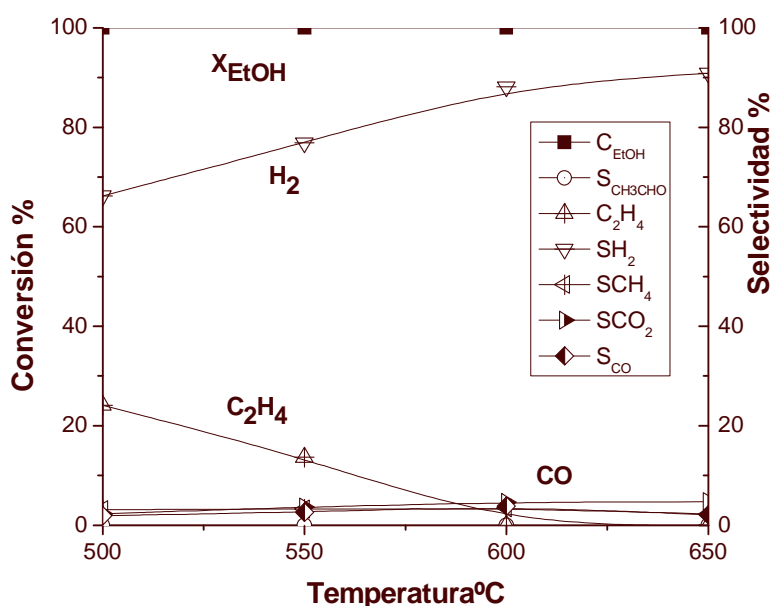


Figura 4-10 Efecto de la temperatura en la conversión de los reactivos y selectividad de los productos del catalizador AF-1. Agua/ Bioetanol 4.1.

Sin embargo a una temperatura de reacción de 450°C para los catalizadores de AF, ocurre el reformado de bioetanol, se obtiene una selectividad a hidrógeno promedio de 63.50% y un porcentaje de etileno de 30.72%. La deshidratación del bioetanol se lleva a cabo a la temperatura de reacción de 400°C, donde no se ha producido el reformado de bioetanol, como se detalla a continuación:



Este resultado se sustenta por el carácter ácido del soporte, en la alúmina comercial sólo se presentan sitios ácidos de Lewis, lo cual favorece la reacción para la deshidratación. Se forma la fase de NiAl₂O₄, lo cual confirma la interacción entre el soporte de alúmina y el metal de níquel.

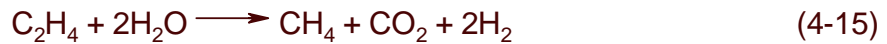
Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

De acuerdo con el análisis de los productos a 450°C, se observa que las selectividades de CH₃CHO, C₄H₄, H₂, CH₄ y CO₂ son de 3.23%, 24.56%, 69.86%, 0.86% y 1.49% respectivamente como se presentó en la Tabla 4-7. Del análisis de la distribución de los productos las reacciones predominantes son:



En presencia del Ni, el catalizador es más activo, este sitio activo puede ser el responsable de la ruptura del enlace C-C y C-H en el bioetanol para producir H₂, CH₄, CO₂ (4-4,4-5).

La producción de etileno disminuye conforme aumenta la temperatura y la selectividad del H₂ aumenta.



La selectividad del acetaldehído que se obtiene por la deshidrogenación del bioetanol a temperaturas altas se sustenta de acuerdo con la siguiente ecuación:



En la literatura [4-6, 4-7] se reporta que aparentemente estas son reacciones de productos intermediarios que sufren las reacciones a temperaturas altas, pero que además estos productos intermediarios como el acetaldehído y el etileno promueven la formación de coque.

4.3.3 Serie Ni-W/ HT denominada HF.

4.3.3.1 Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante.

Los resultados obtenidos de conversión total de bioetanol y selectividades a los distintos productos, en función del tiempo de reacción, se exponen en la Tabla 4-7 para la serie HF.

En la **Figura 4.11** se presenta la variación de la conversión total de bioetanol con el tiempo de contacto. De manera similar al comportamiento de las series CF y AF, los catalizadores HF no rompen el comportamiento, la conversión para los catalizadores HF, casi no varía al disminuir el tiempo de contacto. Sin embargo hay que agregar que la selectividad llega a un punto donde se mantiene estable, a diferencia de las otras series CF y AF.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Tabla 4-7:

Peso del catalizador: 0.750g; Relación molar H₂O / Bioetanol= 4/1; Temperatura de reacción: 500°C, Presión total: 29.6077 atm.

Catalizador	W/F g.h / mol	Nº Exp.	X _T %	Selectividad%
HF-1	2.73	2	100	71.76
	2.64	3	98.25	71.45
	2.44	3	96.57	70.87
	1.98	2	95.86	70.16
	1.62	2	95.15	69.68
	1.33	3	91.12	68.76
	1.00	2	90.29	68.55
	0.62	3	90.29	68.35
	0.43	3	90.29	68.85
	0	-	0	0
HF-2	2.86	3	100	71.60
	2.68	2	100	71.24
	2.39	2	98.83	70.70
	1.86	3	96.36	70.18
	1.74	2	95.51	69.47
	1.45	2	93.75	68.91
	0.93	3	92.28	68.62
	0.64	2	91.88	68.31
	0.38	3	91.88	68.60
	0	-	0	0
HF-3	2.93	2	100	71.68
	2.72	2	96.91	71.34
	2.44	3	95.63	70.79
	1.94	3	94.55	70.17
	1.71	2	94.10	69.58
	1.39	2	93.88	68.84
	0.96	2	93.45	68.76
	0.78	3	91.67	68.53
	0.57	3	91.67	68.67
	0	-	0	0

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

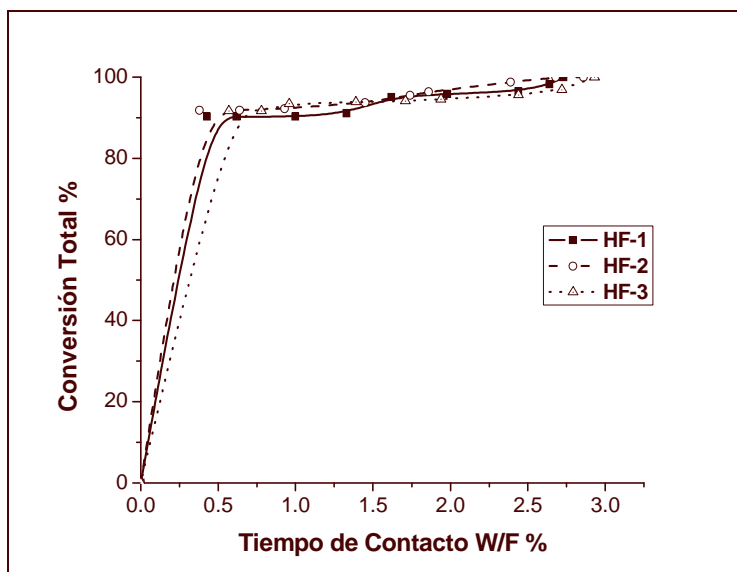


Figura 4-11 Efecto de la temperatura en la conversión de los reactivos y selectividad de los productos del catalizador HF-1, Agua/ Bioetanol 4.1 a 500°C.

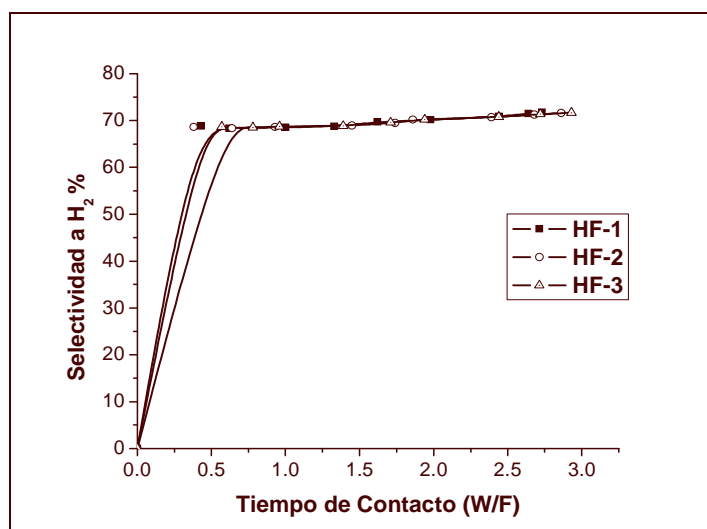


Figura 4-12 Variación de la selectividad a H₂ con el tiempo de contacto para los catalizadores de la serie HF.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

4.3.3.2 Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante

Los ensayos se han efectuado a un tiempo de contacto $W/F = 1.65$ g.h/mol y varias temperaturas de reacción: 300-650°C. Los resultados de conversión total de bioetanol y selectividad para H_2 , a las diferentes temperaturas de reacción y para todos los productos de reacción de la serie HF, se presentan en la Tabla 4-8.

En la **Figura 4-13** se ha representado la conversión total en función de la temperatura de reacción y en la **Figura 4-14** se ha representado la selectividad a productos en función de la temperatura de reacción. Se observa que tanto la conversión total como la selectividad a H_2 aumentan con la temperatura, para todos los catalizadores. Por otra parte, se observan diferencias entre la serie de catalizadores soportados con hidrotalcitas y los otros dos soportados con alúmina y óxido de cerio. Se tiene que el etileno para temperaturas arriba de los 450°C ya no se forma como sucede con las otras series. También se observa que la selectividad a H_2 se mantiene constante por arriba de las temperaturas de comparación 500°C, y la formación de CO a esta temperatura no se presenta.

Tabla 4-8: **Conversión y selectividad de 10, 15 y 30%Ni-1%W/Hidrotalcita**

Peso del catalizador 0.750g, Relación molar H_2O / Bioetanol = 4/1

Tiempo de contacto: 1.65g.h/mol, Presión total: 29.6077 atm

Catalizador	Temperatura T(°C)	C_{EtOH} %	S_{CH_3CHO} (%)	$S_{C_2H_4}$ (%)	S_{H_2} (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{CO} (%)
HF-1	300	3.43	-	100	-	-	-	-
	400	16.76	-	100	-	-	-	-
	450	47.55	11.54	23.56	54.25	-	10.65	-
	500	100	-	-	75.00	5.78	18.85	0.37
	550	100	-	-	75.44	-	24.56	-
	600	100	-	-	77.28	-	22.72	-
	650	100	-	-	76.36	-	23.18	-
HF-2	300	4.68	-	100	-	-	-	-
	400	49.17	-	100	-	-	-	-
	450	79.33	8.54	14.56	64.28	12.62	-	-
	500	100	3.43	-	66.78	10.0	19.79	-
	550	100	-	-	71.13	12.52	16.35	-
	600	100	-	-	73.98	9.01	15.67	1.34
	650	100	-	-	75.61	7.35	15.05	1.9
HF-3	300	4.05	-	100	-	-	-	-
	400	32.96	-	100	-	-	-	-
	450	63.44	11.54	19.06	55.65	-	13.75	-
	500	100	2.50	-	69.87	5.45	20.78	1.4
	550	100	-	-	72.76	3.67	21.87	1.7
	600	100	-	-	75.65	1.89	22.46	-
	650	100	-	-	74.78	-	25.22	-

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

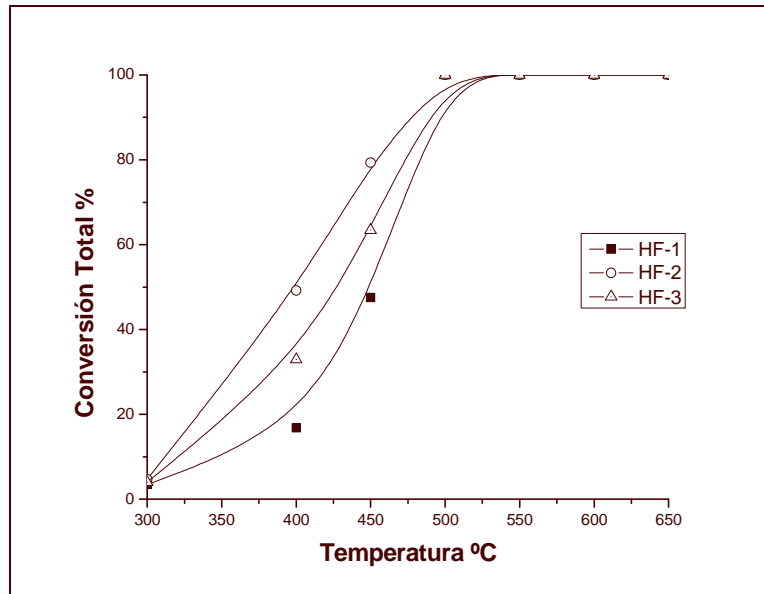


Figura 4-13 Variación de la conversión total de bioetanol con la temperatura y W/F 1.65 g.h/mol, para la serie HF.

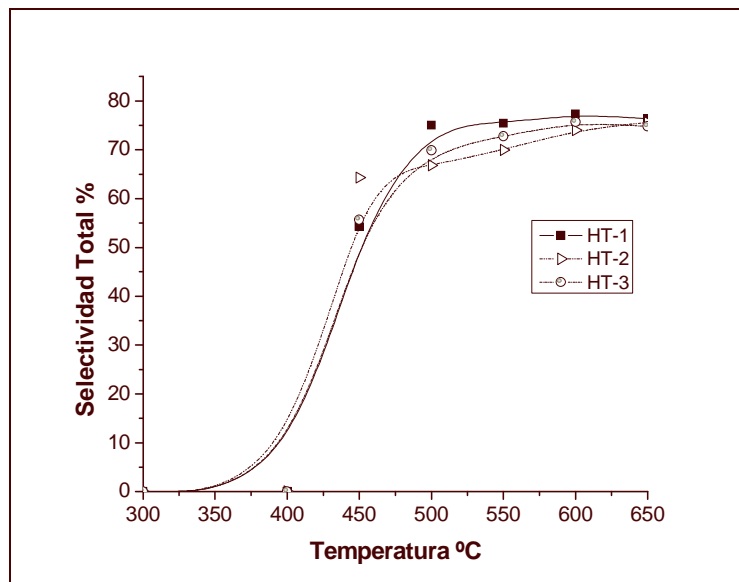


Figura 4.14 Variación de la selectividad a H₂ con la temperatura y W/F 1.65 g.h/mol, para la serie HF.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

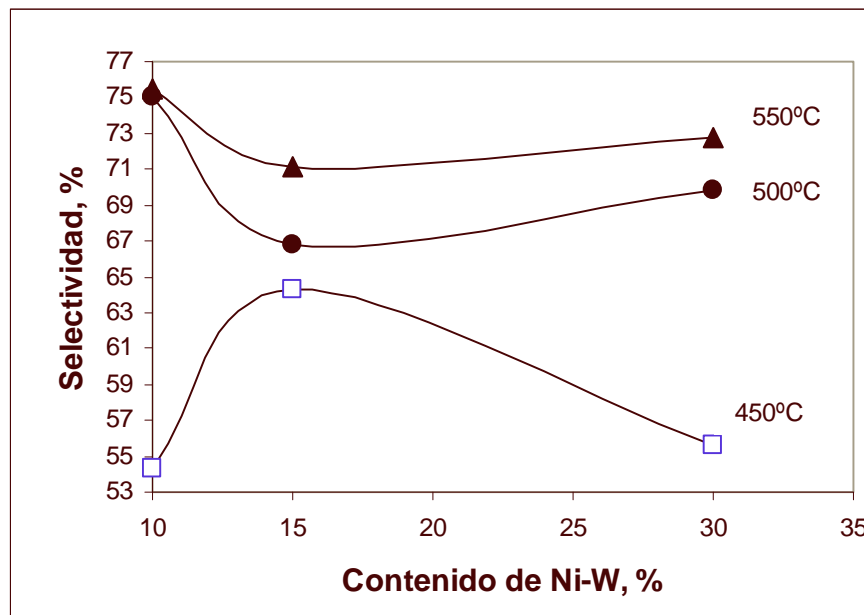


Figura 4-14-a Variación de la Selectividad a productos de reformación (referida a H₂) con el contenido de Ni-W. 450°C, 500°C y 550°C, para HF.

La selectividad a H₂ tiende a aumentar a medida que se incrementa la temperatura. Al aumentar el contenido de 10 a 15%Ni-W el valor de la selectividad disminuye, y luego al aumentar de 15 a 30%Ni-W la selectividad se incrementa un poco, hasta alcanzar un valor constante en las tres series de este catalizador.

El catalizador que mostró mejores resultados de la serie HF, fue el catalizador que contiene 10%Ni-1%W denominado HF-1, donde se tienen los valores más altos de Selectividad a H₂, como se ve en la Figura 4.14-a.

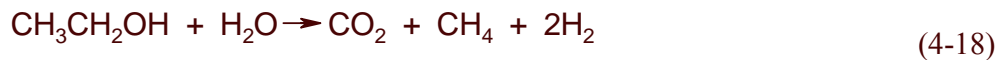
También se tiene que a temperaturas de 600 y 650°C se tienen valores altos de selectividad. A diferencia de los catalizadores de CF y AF, estos catalizadores a la temperatura de reacción 500°C, no reporta valores significativos de CO. Y tampoco se presentan los productos como el acetaldehído y etileno a esta temperatura de reacción y en la relación de 10%Ni-W/HT.

Y como se verá más adelante al probar el catalizador por más de 20 hrs, este catalizador es el que mostró los mejores resultados, ya que presenta una desactivación poco considerable.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

4.3.3.3 Posibles reacciones para el reformado de bioetanol con vapor para Ni-W/Hidrotalcita (HF).

Para esta serie de catalizadores denominados HF, se encontró que a diferencia de las otras dos series catalíticas CF y AF, a partir de la temperatura de 500°C no se forma uno de los productos de reacción que es el etileno. Se encontraron los siguientes productos: H₂, CH₄, CO₂, CO y CH₃CHO. La literatura reporta [4-8] que la presencia de grupos –OH en los catalizadores tipo hidrotalcita, tienden a tener una interacción entre el etanol con grupos –OH para formar las especies ethoxy, que pueden evolucionar a acetaldehído, este compuesto puede desarrollarse a través de la eliminación del alquilo o formando especies de acetatos, las cuales sufren una incisión C-C en la superficie de la hidrotalcita, produciendo H₂, CH₄ y CO₂ en presencia de agua. En la **Figura 4.15** se puede observar la selectividad a productos de reacción para la serie HF-1. También se reporta que el bioetanol tiene una conversión total al 100% a la temperatura de reacción de 500°C. Se puede observar que el H₂ y CO₂ son los principales productos para el reformado de bioetanol con vapor, y la Eq. (4-17) fue la más importante, después la reacción de la obtención de CH₄, Eq. (4-18).



El CH₄ fue reformado con agua a CO y H₂:



Entonces el CO reacciona con más agua y produce CO₂ y H₂



Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

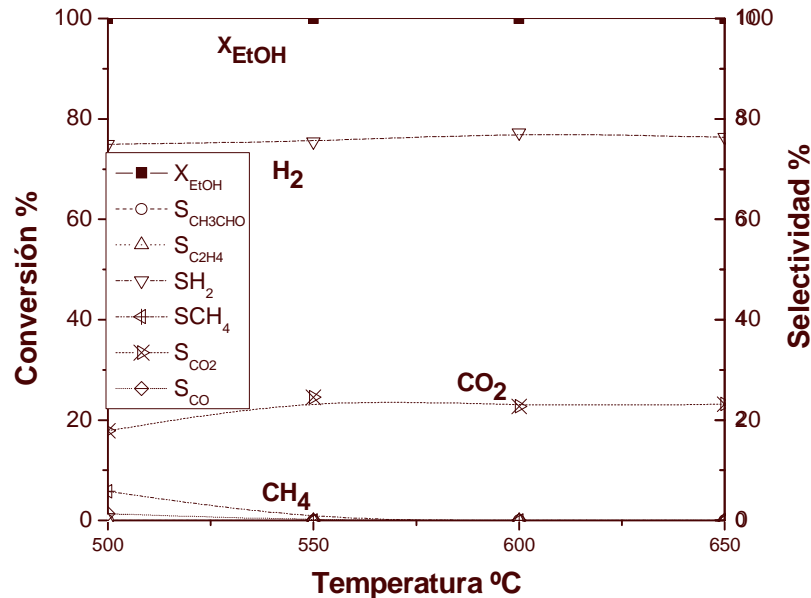


Figura 4-15 Efecto de la temperatura en la conversión de los reactivos y selectividad de los productos del catalizador HF-1, Agua/ Bioetanol 4.1.

4.4 Comparación de la evaluación catalítica de los tres sistemas catalíticos (CF, AF y HF).

Las series de catalizadores denominados CF, AF y HF (Ni-W/CeO₂, Ni-W/Al₂O₃ y Ni-W/HT) respectivamente, fueron analizadas para la reacción de reformado de etanol a partir de la sección 4.3.

Se realizó una comparación de la serie de catalizadores, tomando como referencia los puntos analizados en las secciones 4.3. Se determinó hacer la comparación a la temperatura de 500°C y 10%Ni-W de las fases activas que se variaron, denominadas CF-1, AF-1 y HF-1. Los catalizadores resultaron igualmente activos, con conversiones de etanol del 100%. A esta temperatura, otros productos son obtenidos, como se reporta en la Tabla 4.9. Se observa en la **Figura 4.16**, que para todos los casos no se forma acetaldehído, para CF-1 y AF-1 se forma etileno (C₂H₄) y en todos los casos la selectividad a CO es muy baja (menor que 1% - 3%), destacando que el porcentaje para HF-1 es casi cero, similar a estudios reportados en otros sistemas catalíticos. [4-9, 4-10]. También se tiene una mayor selectividad a H₂ para HF-1 > AF-1 > CF-1 respectivamente, para estas condiciones establecidas en las pruebas antes realizadas.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Tabla 4-9 Comparación de Selectividades para los tres sistemas: CF, AF y HF.

Peso del catalizador 0.750g, Relación molar H₂O/ Bioetanol = 4/1

Tiempo de contacto: 1.65g.h/mol, Presión total: 29.6077 atm

Catalizador	Temperatura T(°C)	C _{EtOH} %	S _{CH₃CHO} (%)	S _{C₂H₄} (%)	S _{H₂} (%)	S _{CH₄} (%)	S _{CO₂} (%)	S _{CO} (%)
CF-1	500	100	-	4.88	65.78	11.85	14.76	2.73
AF-1	500	100	-	24.08	66.25	3.1141	2.3	1.9
HF-1	500	100	-	-	75.00	5.78	18.85	0.37

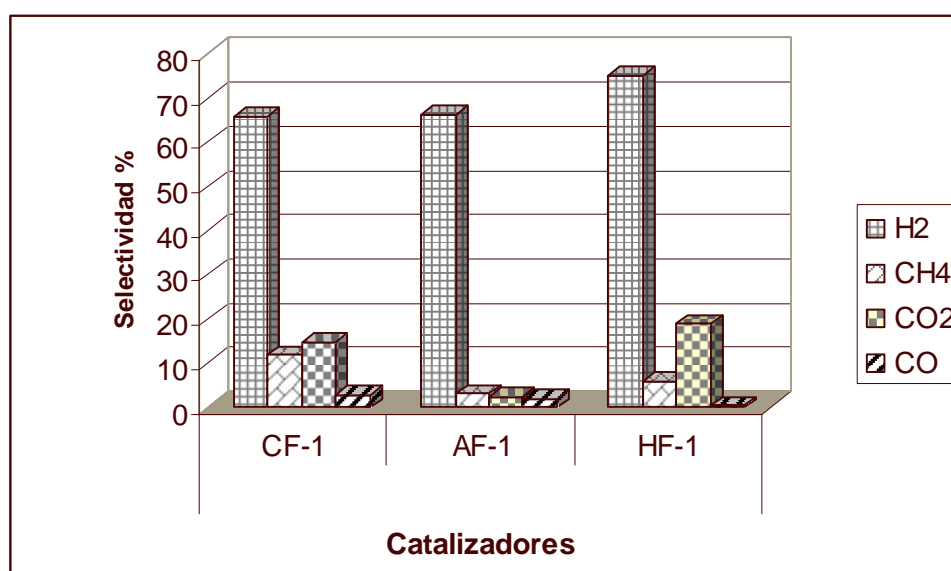


Figura 4-16 Comparación entre sistemas catalíticos (CF-1, AF-1 y HF-1)

4.5 Desactivación.

Los catalizadores estudiados mostraron estabilidad durante la reacción, por lo cual, se determinó su evaluación para diferentes ciclos de desactivación. En la Tabla 4-9-1 se representó la actividad catalítica de los distintos catalizadores de %Ni-W soportados y en la Figura 4-17 se mostró la desactivación de los catalizadores en el reformado con vapor de etanol. Así mismo a la tabla sólo se le agregaron las horas de reacción de las corridas experimentales. (En el apéndice 5, se muestra más detalladamente el estudio de desactivación de todos los catalizadores).

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Tabla 4-9-1: Actividad Catalítica de los catalizadores 10%Ni-W/CeO₂, 10%Ni-W/Al₂O₃ y 10%Ni-W/HT.

Datos obtenidos a 20 h de reacción, 500°C, relación H₂O/Bioetanol de 4/1 y presión atmosférica.

Catalizadores	C _{EIOH} % 6 h	C _{EIOH} % 20 h	S _{CH₃CHO} (%)	S _{C₂H₄} (%)	S _{H₂} (%)	S _{CH₄} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO₂} (%)
CF-1	98.9	95.7	-	4.88	65.78	11.85	2.73	14.76
AF-1	96.4	87.7	-	8.98	63.54	9.11	7.57	10.8
HF-1	100	100	-	-	75.0	5.78	1.37	15.54

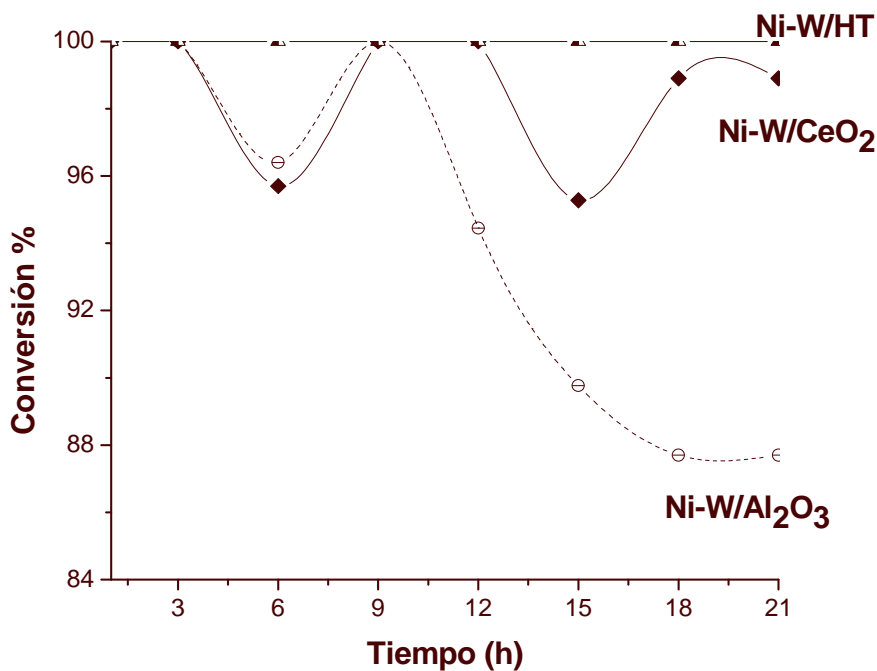


Figura 4-17. Desactivación de los catalizadores de la serie de Ni-W/ soportados a 20h de reacción continua en RV.

Se operó en condiciones de alta dilución de la alimentación, lo que dio como resultado conversiones de etanol al 100%. En estas condiciones, los únicos productos obtenidos fueron H₂, CH₄, CO, CO₂, etileno y acetaldehídos en pequeños porcentajes. Se encontró que un sistema de dos reacciones en paralelo representa un esquema reaccionante. Se verificó que para cada temperatura de reacción existe una relación molar agua/bietanol donde la velocidad de reacción se espera que sea la máxima [4-11]. Este comportamiento evidencia que ambos

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

reactantes (H_2O y Bioetanol se adsorben en el catalizador y que ambos compiten por el mismo sitio activo para llevar a cabo la reacción.

4.6 Estudio Cinético.

El diseño del reactor donde se lleva a cabo industrialmente este tipo de reacciones, exige el conocimiento detallado de los procesos que tienen lugar en el mismo sistema, tomando como referencia un sistema que utiliza metano.

Desde el punto de vista práctico, el fenómeno central es la reacción química, siguiéndole en importancia los procesos de transferencia de calor a lo largo y ancho del reactor. Esta reacción ha sido estudiada usando catalizadores basados en Ni, Co, Ni/Cu y metales nobles como Pd, Ru y Rh [4-12-4-15]. De estos trabajos se concluyó que la actividad y selectividad del catalizador dependen del tipo y cantidad del metal usado, del tipo de soporte y del método de preparación. Por otro lado, se han publicado pocos estudios cinéticos empleando Ni como agente activo, en los que se reporta una expresión tipo Eley Rideal o bien de la potencia [4-16 – 4-18].

Cabe mencionar que como la reacción catalítica es un proceso heterogéneo gas-sólido y la velocidad de descomposición del bioetanol es muy rápida, por ello no es fácil calcular los parámetros cinéticos. Además, la reacción se ve influenciada por los procesos de transferencia de masa, calor intraparticular y la película externa del reactor. [4-19]

El objetivo del estudio cinético es llevar a cabo un estudio sistemático de las variables (concentración, temperatura y masa del catalizador) en la reacción del reformado de bioetanol y ajustar una expresión cinética sencilla, tipo ley de potencia. Por lo tanto, para conocer la velocidad de reacción estudiada en el catalizador de Ni-W/ γ - Al_2O_3 , se ha realizado un estudio que determine las condiciones de operación necesarias para que el reactor opere a régimen diferencial en ausencia de limitaciones difusionales. Se ha calculado la velocidad espacial necesaria para que los valores de conversión sean inferiores al 100% y se ha determinado la velocidad lineal de paso de los gases y el tamaño medio de las partículas del catalizador necesario para que la velocidad global del proceso no este limitada por la velocidad de las etapas de difusión, tanto externa como interna.

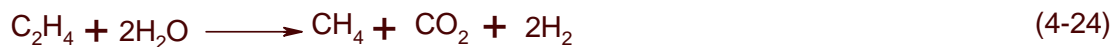
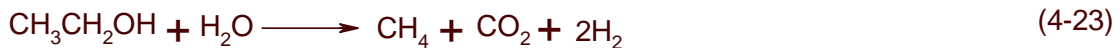
El caudal de líquido se varió entre $1.28 \times 10^{-2} - 5.8 \times 10^{-2} \text{ mol min}^{-1}$, mientras la relación molar agua/etanol de la mezcla de alimentación tomó valores entre 4 y 7. El catalizador fue analizado en un intervalo de temperaturas entre 550 – 650°C y el tiempo espacial se varió entre $1.4 \times 10^{-4} - 5.2 \times 10^{-5} \text{ g.min mol}^{-1}$, calculado como la masa de catalizador en gramos dividiendo el caudal molar total en $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Los valores calculados en el apartado 4.1 de conversión y selectividad a productos reportados corresponden al estado estacionario de la reacción.

La conversión al igual que la selectividad a H₂, aumenta al incrementarse la temperatura y el tiempo espacial. Se puede apreciar que valores cercanos al 100% de conversión mantienen una selectividad de H₂ de 90%, el cual es considerablemente elevado teniendo en cuenta que el máximo alcanzado es de 88%.

Estudios previos [4-6 – 4-7] llevados a cabo con Ni soportado en alúmina, permitieron proponer el siguiente esquema de reacciones para el sistema Ni-W/Al₂O₃:



Sin embargo, bajo las condiciones operativas empleadas en este trabajo las reacciones (4-22) y (4-24) son mucho más rápidas que la reacción (4-21), lo cual explica la ausencia de etileno a la salida en todo el rango de tiempos espaciales utilizado en el estado estacionario. Del mismo modo, el consumo de acetaldehído a partir de la reacción (4-25). Debido a que el acetaldehído como el etileno son compuestos estrictamente intermediarios que no aparecen entre los productos de la reacción, en condiciones de estado estacionario. Las reacciones pueden representarse como:



Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

La máxima conversión, así como la correspondiente relación molar H₂O/Etanol varían con la temperatura. En particular, para una temperatura de 650°C, el máximo en la conversión se obtiene para la selectividad de alrededor de 80%.

En esta etapa se adaptaron expresiones sencillas tipo ley de la potencia, para la estimación de los parámetros cinéticos y se consideró la concentración del agua constante en el reactor [4-19].

Las ecuaciones de balance de masa para el sistema de reacciones en paralelo presentadas anteriormente y considerando un reactor de lecho fijo isotérmico son:

$$\frac{dy_{e\text{tan}ol}}{d\theta} = -r_1 - r_2 \quad (4-29)$$

$$\frac{dy_{CO_2}}{d\theta} = 2r_1 \quad (4-30)$$

$$\frac{dy_{CO_2}}{d\theta} = 2r_2 \quad (4-31)$$

$$\frac{dy_{H_2}}{d\theta} = 4r_1 + 6r_2 \quad (4-32)$$

$$r_1 = k_1^0 e^{\frac{-E_{A1}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{600} \right]} P_{e\text{tan}ol}^n \quad (4-33)$$

$$r_2 = k_2^0 e^{\frac{-E_{A2}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{600} \right]} P_{e\text{tan}ol}^m \quad (4-34)$$

Donde:

$$\Theta = w / F_{\text{Total molar}}$$

$$P_{\text{Etanol}} = P_T Y_{\text{Etanol}}$$

$$\text{Conversión} = (Y_{\text{Etanol alimentado}} - Y_{\text{Etanol salida}}) / Y_{\text{Etanol alimentado}}$$

Se estiman los parámetros cinéticos mediante la implementación del programa de cálculo por POLYMATH y MATLAB, los cuales se muestran en la tabla 6. Los valores de energía de activación obtenidos en este trabajo fueron comparados con los propuestos por otros autores (ver Tabla 4-10). Los trabajos que informan valores de parámetros cinéticos son escasos y todos ellos proponen una sola

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

reacción, excepto Sahoo y Col.[4-15]. Además, Salvo Vaiyda y Col [4-18] y Laborde [4-14], el resto trabajó a temperaturas sensiblemente inferiores. Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos en esta investigación, son coincidentes con los conseguidos por Laborde [4-14], Morgenstern y col.[4-16] y por Sahoo y col.[4-15].

Tabla 4-10 Constantes de equilibrio y energías de activación.

Parámetro	Promedio
k_1^0	4.74E-4
E_{a1}	1.283E+5
k_2^0	1.56E-4
E_{a2}	1.912+5

Tabla 4-11 Comparación de valores de Energía de activación.

Autores	Catalizador utilizado.	Ea (j/mol)	Intervalo de temperatura (°C)
Laborde [4-14]	10%Ni/Al ₂ O ₃	r ₁₁ : 1.129 E+5 r ₁₂ : 1.458 E+5	550-650
Akande y col. [4-11]	15%Ni/Al ₂ O ₃	4.41E+3	320-520
Sun y Col [4-17]	Ni/La ₂ O ₃	1.87E+4	130
Morgenstern y Col. [4-16]	Cu-Ni	1.49E+5	220-260
Vaiyda y Col. [4-18]	Ru/Al ₂ O ₃	r ₁₂ : 9.6E+4	600-700
Sahoo y Col. [4-15]	Co/Al ₂ O ₃	r ₁₁ : 1.29E+5	400-700
Tesis Paz 2009	10%Ni-W/Al ₂ O ₃	r ₁₁ : 1.283E+5 r ₁₂ : 1.912+5	500-600

Existe una amplia dispersión de los valores de los parámetros cinéticos informados. Probablemente esto se deba a que la velocidad de la reacción es muy elevada y el sistema reaccionante puede estar afectado por limitaciones a la transferencia de masa y calor, tanto en la película gaseosa como en el interior del catalizador.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Referencias.

- 4-1** Y. Lwin, W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, Z. Yaakob, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (1) (2000) 47–53.
- 4-2** J.N. Amor, *Appl. Catal. A* 176 (1999) 159–176.
- 4-3** Vieira Fajardo Humberto, Dias Probst Luis Fernando. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts. *Applied Catalysis A: General* 306 (2006) 134-141.
- 4-4** Fatsikostas AN, Verykios XE. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *J. Catal.* 225 (2004) 439-52.
- 4-5** Erdohelyi A., Rasko J., Kecskes T., Baan K. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. *Catal Today* 233 (2005) 464-477).
- 4-6** Comas J., Marino F., Laborde M., Amadeo N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chem Eng. J.* 98 (2004) 61-68.
- 4-7** Llorca J., Piscina PR., Dalmon JÁ, Sales J. Homs N. CO-free hydrogen from steam reforming of bioethanol. *Appl. Catal B* 43 (2003) 355-369.
- 4-8** Marino F., Baronetti G., Jobbagy M., Laborde M. Cu-Ni-K/ Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction. *Appl. Catal A* 238 (41-54).
- 4-9** Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today*, 11 (1991) 192-194. Llorca Jordi, Homs Narcís, Sales Joaquim and De la Piscina Pilar Ramírez. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. *Journal of Catalysis*. 209 (2002) 306-317.
- 4-10** Therdthianwong, A.; Sakulkoakiet, T.; Therdthianwong, S. Hydrogen Production by Catalytic Ethanol Steam Reforming. *ScienceAsia* 27 (2001) 193-198.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

- 4-11** Aboudheir A., Akande AJ., Dalai AK. Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al₂O₃. *Int. J. Hydrogen Energy*. 31 (2006) 752-761.
- 4-12** Cavallaro, S. Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts. *Energy Fuels* 14 (2000) 1195-1199.
- 4-13** Goula, M. A.; Kontou, S. K.; Tsiakaras, P. E. Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over a Commercial Pd/γ-Al₂O₃ Catalyst. *Appl. Catal., B* 49 (2004) 135-144.
- 4-14** Mas Verónica, Baronetti Graciela, Amadeo Norma, and Laborde Miguel. Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor: Kinetic study. *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 602-607.
- 4-15** D.R. Sahoo, S. Vajpai, S. Patel, K.K. Pant. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst. *Chem. Eng. J.* 125 (2007) 139-147.
- 4-16** D.A. Morgenstern, J.P. Fornango. Low-Temperature Reforming of Ethanol over Copper-Plated Raney Nickel: A New Route to Sustainable Hydrogen for Transportation. *Energy Fuels* 19 (2005) 1708-1716.
- 4-17** J. Sun, X.-P. Qiu, F. Wu, W.-T. Zhu. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 437 -445.
- 4-18** P.D. Vaidya, A. Rodrigues. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chem Eng. J.* 117 (2006) 39-49.
- 4-19** K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar, S.C. Dhingra. Steam Reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic Analysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. 21 (1996) 13-1

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES: Ni-W/CeO₂, Ni-W/Al₂O₃ y Ni-W/HT

Durante el desarrollo de esta tesis se utilizaron diversos métodos y técnicas de caracterización, aplicables a los catalizadores antes y después de la reacción. En el presente capítulo, se reportan los resultados y el análisis de las técnicas de caracterización empleadas a los catalizadores antes y después de la reacción del reformado de bioetanol con vapor.

5. Caracterización de los catalizadores.

➤ *Difracción de rayos-X (X-ray diffraction, XRD).*

La difracción de rayos-X es la técnica por excelencia para el estudio de materiales sólidos que presentan estado cristalino. Permite determinar las especies presentes en la muestra, así como la caracterización de los cristales y, en el caso de la difracción de polvo, determinar los tamaños de partícula.

La identificación de las fases presentes en las muestras se realizó utilizando las bases de datos del Joint Apéndi for Powder Diffraction Sources (JCPDS). El tamaño de partícula se determinó mediante la ecuación de Scherrer, que relaciona el diámetro de la partícula con el ancho del pico mas intenso del espectro de rayos X.

$$B_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \quad (5-1)$$

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Donde B es la anchura del pico, λ es la longitud de onda empleada, D es el diámetro de la partícula, k es un parámetro dependiente de la morfología y $\cos \theta$ es el valor para la difracción de la reflexión hkl considerada. Para estos cálculos se consideró el pico más intenso para cada caso y a k se le asignó un valor de 0.8

En el registro de los difractogramas de rayos X de las muestras antes y después de reacción, se utilizó un equipo Rigaku D-MAX 2200 operado y equipado, con un emisor de radiación Cu-K α ($\lambda = 0.15418$ nm) entre $2\theta = 20^\circ$ C y 100° C.

➤ **Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico simultáneos (TGA/DTA).**

El análisis termogravimétrico consiste en el calentamiento de una muestra en presencia de una corriente de gas, y se registran las variaciones de peso que experimenta en función de la temperatura. Se utiliza habitualmente en el estudio de descomposición y/o calcinación de materiales.

La descomposición del catalizador fue estudiada por termogravimetría en un equipo TGA 51 Shimadzu, bajo un flujo de N₂ de 50 ml/min, desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

➤ **Microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy, SEM*).**

La técnica SEM se basa en hacer incidir un haz de electrones muy fino sobre una muestra, y de aquí recogen los electrones retrodispersados o secundarios, que son convertidos en imágenes. Este fino haz de electrones va efectuando un barrido por toda la superficie de la muestra, conformando así imágenes tridimensionales que se registran en una placa fotográfica.

La microscopía electrónica de barrido y análisis elemental (EDS) de las muestras antes y después de la evaluación catalítica, fueron empleadas en un equipo Jeol JSM – 5335C.

➤ **Fisisorción de N₂: áreas superficiales y porosidad.**

La técnica de fisisorción de N₂ es la más utilizada en la determinación de superficies específicas de materiales porosos. Básicamente, la técnica consiste en la introducción de cantidades conocidas de N₂ sobre la muestra activada y limpia mediante un proceso de alto vacío. El proceso de adsorción se realiza a 77 K, introduciendo la muestra en baño de N₂ líquido. Así, se obtiene una isoterma de adsorción en la que se representa la cantidad de nitrógeno adsorbido frente a la presión relativa de N₂.

La teoría más extendida, y utilizada en este trabajo, es la isoterma BET, en la que según la ecuación:

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_o} \quad (5-2)$$

Se determina el V_m volumen de la monocapa, y conocida el área de la molécula sonda (en este caso N_2) se calcula el área superficial.

Las superficies específicas fueron determinadas por adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ por el método BET empleando un Micromeritics Accusorb 2100E.

5.1. Difracción de rAYOS-X: serie Ni-W/CeO₂, (CF-1).

En la Figura 5-1 se presentan los diagramas de difracción de rayos-X de las muestras antes y después de la reacción (A/R y D/R respectivamente).

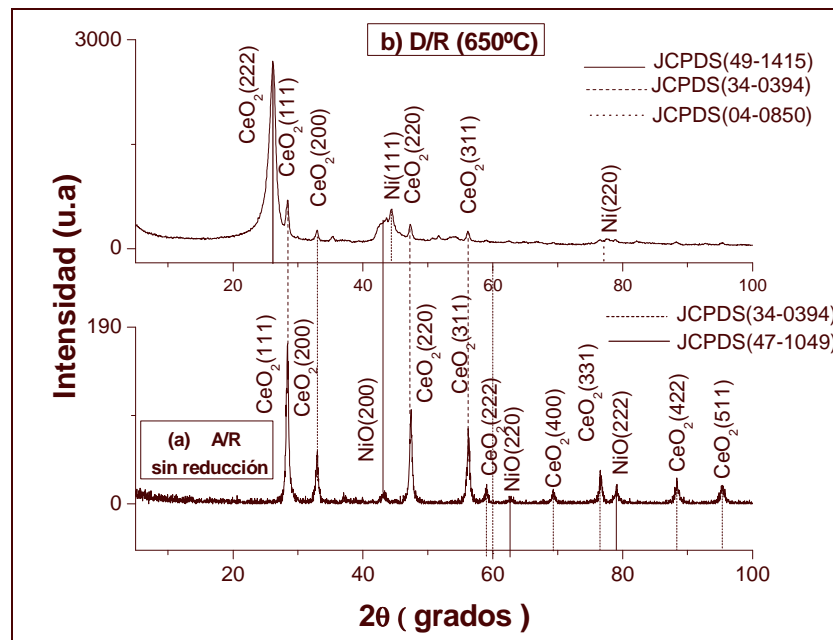


Figura 5-1. Patrones de difracción del análisis XRD de los catalizadores de la serie CF-1

El patrón de difracción del catalizador CF-1 se muestra en la Figura 5-1. En el inciso (a) los patrones de DRX, A/R y sin reducción mostraron algunos picos característicos del óxido de cerio JCPDS (34-0394): (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (422) y (511) el cual tiene una estructura cristalina denominada fluorita [5-1], también se tienen algunos picos de NiO JCPDS(47-1049): (200), (220) y (222). En (b) se muestra los picos correspondientes al catalizador D/R: los planos cristalinos (111) y (220) para Ni metálico JCPDS(04-0850) y (111), (200),

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

(220), (311) para CeO_2 JCPDS (34-0394) y (222) JCPDS(49-1415). Se observa que la intensidad de los picos se incrementa, obteniendo Ni metálico y CeO_2 . Esto nos indica que la muestra tienen una fuerte interacción metal soporte, inhibiendo de esta manera la sinterización de las partículas de Ni.

Para dichos catalizadores, se determinó el tamaño de los cristales de níquel por la técnica de ensanchamiento de los picos de difracción mediante la ecuación de Scherrer: Ni-W/ CeO_2 : plano (1,1,1):19.7 nm

En el caso de las muestras impregnadas A/R, se observan los picos correspondientes a las dos fases constitutivas, la del soporte (CeO_2) y la de la fase del óxido de níquel (NiO). Al analizar los difractogramas de las muestras D/R, se observan los picos más intensos del Ni metálico y las señales correspondientes al NiO desaparecen. Estos diagramas evidencian que durante el proceso catalítico se produce la reducción del óxido de níquel a níquel metálico.

Dado que el Ni metálico activa el proceso de deshidrogenación de la molécula de bioetanol, esto redundará en un mejor desempeño del catalizador en la reacción de reformación con vapor.

5.1.1 Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico simultáneos (TGA/DTA)

Se realizó el análisis térmico diferencial (DTA) y el análisis termogravimétrico (TGA) para los precursores de los catalizadores Ni-W/ CeO_2 y del soporte CeO_2 , los cuales experimentaron una reacción exotérmica entre los 98°C y 150°C que corresponde a la primera y segunda pérdida de masa del catalizador (1 y 2). La fase cristalina del óxido de cerio que está presente en todos los catalizadores, presento la fase de la fluorita y se detecto un cambio de fase en la reducción de los catalizadores durante la reacción de reformado. Como se mostró en DRX. En el punto 3 se observa que el catalizador no se mantiene estable a la temperatura de 450°C, pero en el punto 4, se observa que el catalizador alcanzará la máxima temperatura de trabajo, 700°C, donde se mantiene estable. La pérdida de masa total fue de 3% a la temperatura de 700°C.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

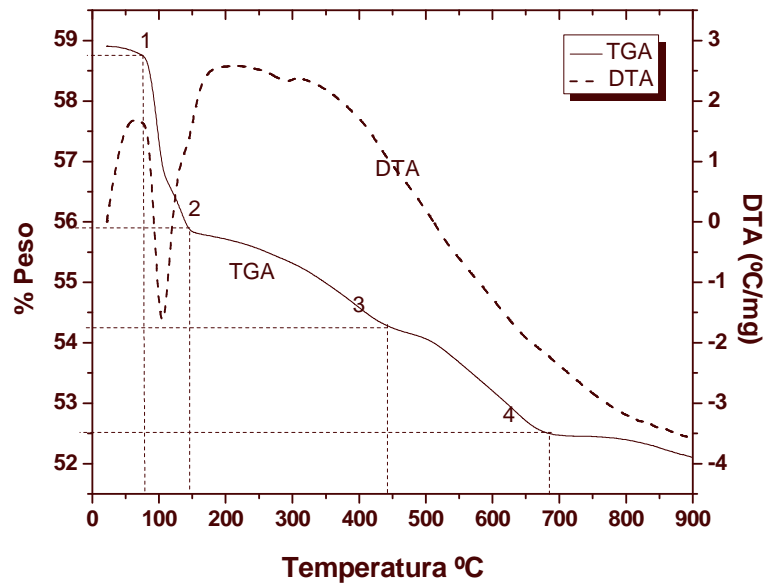


Figura 5-2 Análisis TGA y DTA del catalizador CF-1.

5.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM), del catalizador Ni-W/CeO₂ (CF-1).

La microscopía electrónica de barrido se utilizó para observar la morfología de los catalizadores antes y después de la reacción y para hacer un análisis cualitativo y cuantitativo elemental de los catalizadores. Las Figuras 5-3 y 5-4 presentan la morfología de las partículas obtenidas en cada caso (A/R y D/R, respectivamente). La primera está constituida por aglomerados de cristales relativamente regulares de unos 10 μm . En cambio, una vez sometida a la reacción de reformación se observan que los aglomerados disminuyen de tamaño, entre 1 a 5 μm .

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

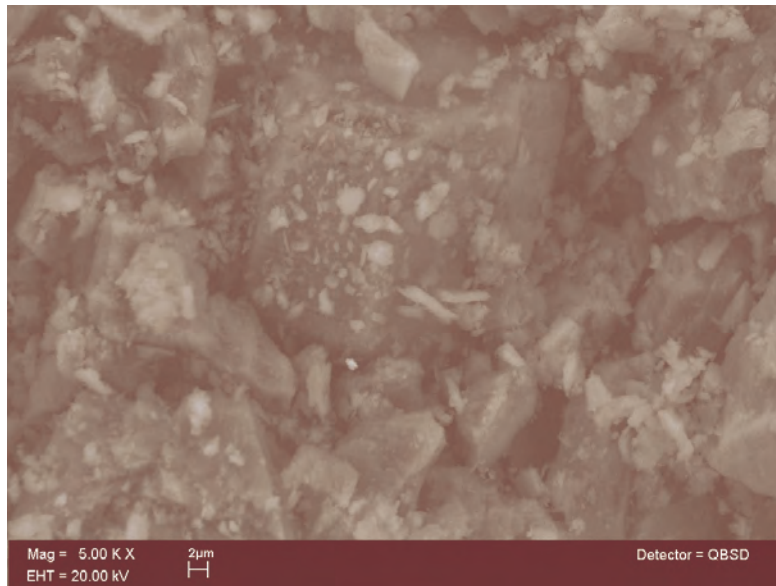


Figura 5-3. Imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido de la muestra CF-1 A/R (x5.00).

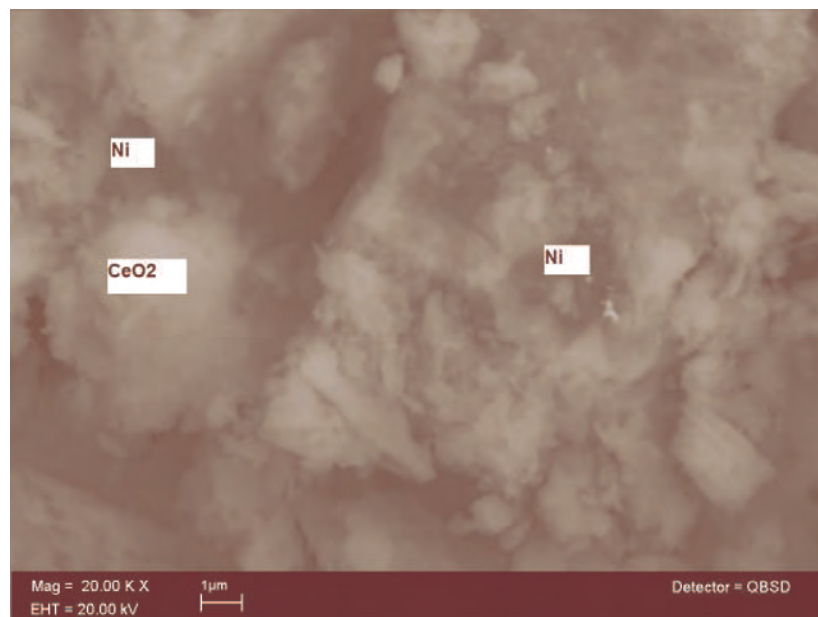


Figura 5-4. Imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido de la muestra CF-1 D/R (x20.00).

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

5.2 Difracción de rayos-X del catalizador: Ni-W/Al₂O₃ (AF1).

Los patrones de difracción de los catalizadores a base de Ni y W soportados en Al₂O₃ antes y después de la reacción, se presentan en las Figura 5-5. En el difractograma inciso (a) A/R, el catalizador presenta los picos de las fases de Al₂O₃ con planos (111), (311) y (400), (511) y (440) correspondientes a JCPDS(10-0425). Para el NiO (200), (220) y (311) de JCPDS(47-1049). No se detecta WO₂. Se observó que la muestra fue muy amorfa y no se pudieron determinar más planos correspondientes a las diferentes fases. En el difractograma de la figura 5.5 inciso (b), se muestran el patrón de difracción del catalizadores D/R, donde los picos se identifican para Al₂O₃ con planos coincidentes al catalizador A/R (311) y (440). Se observa claramente el efecto de la temperatura después de la reacción, ya que se tiene mayor intensidad en los picos identificados y por lo tanto, mayor cristalinidad. También se detectó la fase de (NiAl₂O₄) correspondiente a JCPDS(10-0339) con el plano (422), lo cual indica que la fase activa esta interactuando con el soporte. Asimismo se obtienen picos característicos de Ni metálico (111), (200) y (220), lo cual indica que bajo condiciones de la reacción de reformación (Temperaturas de: 400 a 650°C, el catalizador se reduce y desaparece el NiO. Se obtiene un pico muy intenso en (002) correspondiente a carbón, identificado como grafito JCPDS(41-1487).

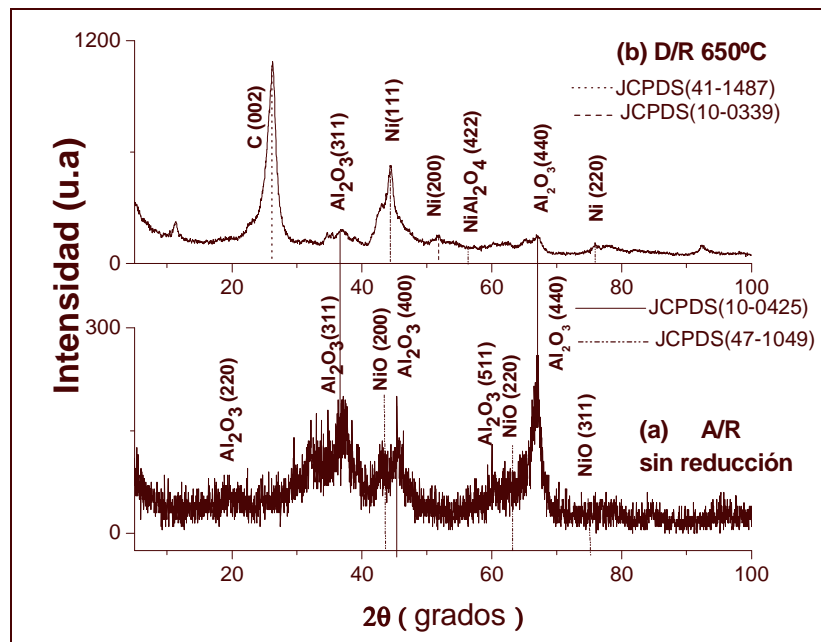


Figura 5-5. Patrones de difracción del análisis XRD de los catalizadores de la serie AF-1 a) A/R sin reducción y b) D/R.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Para dichos catalizadores, se determinó el tamaño de los cristales de níquel por la técnica de ensanchamiento de los picos de difracción mediante la ecuación de Scherrer: Ni-W/Al₂O₃: plano (111):12.8 nm.

5.2.1 Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico simultáneos (TGA/DTA) de Ni-W/Al₂O₃ (AF1).

El análisis térmico realizado al catalizador de Ni-W/Al₂O₃ se presenta en la figura 5.6. En ésta figura se marcaron los diferentes intervalos de temperatura donde ocurrieron pérdidas de peso. El primer intervalo analizado para todas las muestras fue entre 100 y 400 °C marcado como (1 y 2) que corresponden a menos del 1% de pérdida de masa del catalizador. En la etapa 2-3 se tiene una segunda pérdida de masa, en el intervalo de 400-680°C, la cual una parte corresponde a la transformación de γ -alúmina en Al₂O₄ y a la transformación en carbón. La pérdida total del catalizador fue de 2.1%.

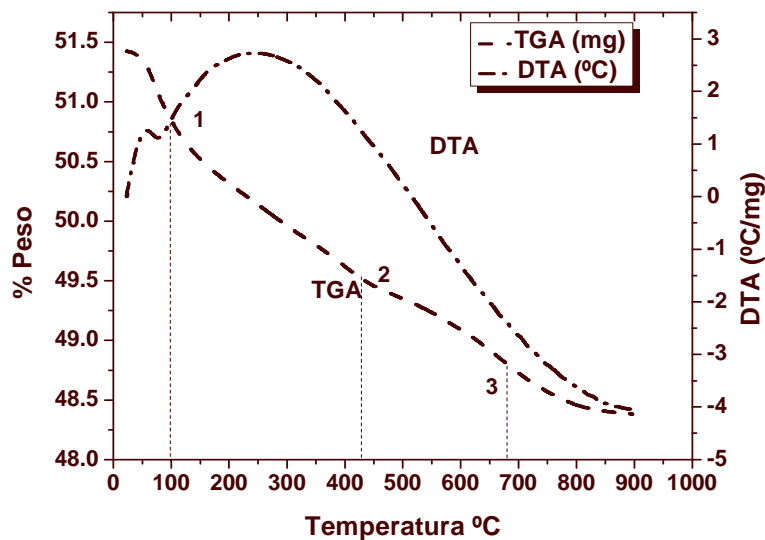


Figura 5-6 Análisis TGA y DTA del catalizador AF-1.

5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) del catalizador Ni-W/Al₂O₃ (AF1).

Las imágenes muestran partículas aglomeradas, con una morfología irregular y heterogeneidad en tamaño. Dicho tamaño, varía de acuerdo al contenido de Ni. Para la muestra AF-1 se tiene un tamaño aproximado de 10 a 100 μ m. (ver Figura 5-7), A/R, que corresponde a el catalizador sin ser sometido a la reacción. Para esta misma muestra después de la reacción (D/R), se observan estructuras de

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

filamentos de carbón, lo que no es evidente en los catalizadores Ni-W/CeO₂.
Figura 5-8, D/R.

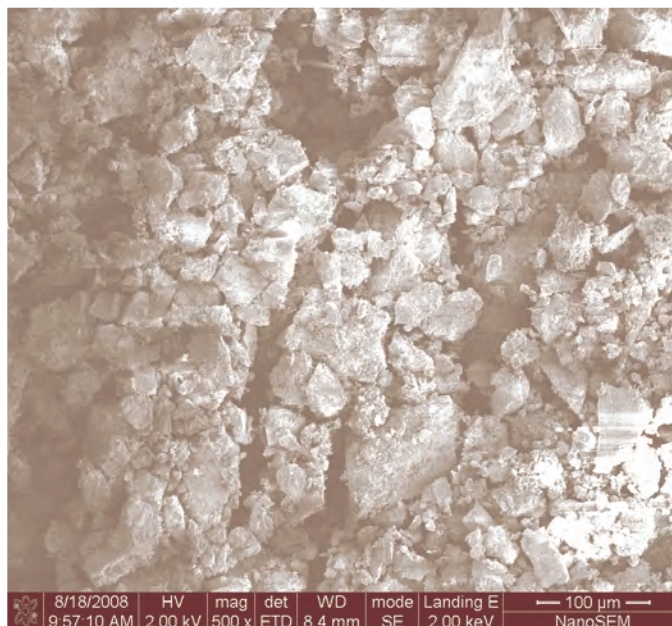


Figura 5-7. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido de la muestra AF-1 A/R (x 500).

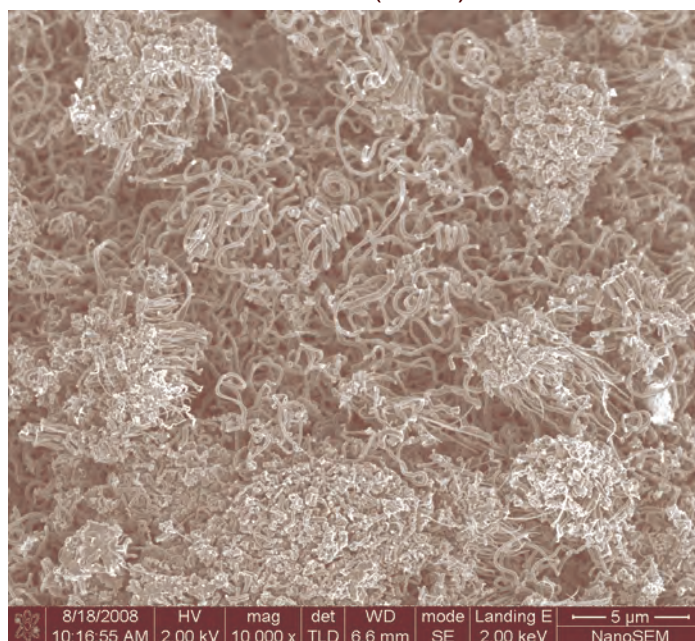


Figura 5-8. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido de la muestra AF-1 D/R (x 10 000).

Se realizó la caracterización por TEM de los catalizadores usados, los cuales mostraron fases de Ni con tamaños cristalinicos de 5-7 nm (Figura 5-9-a). En las Figuras 5-9b y 5-9c se presenta partículas de Ni con tamaños que varían desde

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

los 5 a los 30 nm, así como fibras huecas de carbón con diámetros variables, dependiendo del tamaño de la partícula metálica de Ni a partir de la que se formaron. Estas fibras carbonosas aparecieron en las micrografías TEM de todos los catalizadores Ni-W del soporte utilizado. Las partículas de Ni tienen una gran tendencia a formar filamentos carbonosos que son capaces de elevar las partículas metálicas alejándolas del soporte [5-2]. Sin embargo, teniendo en cuenta la gran cantidad de filamentos carbonosos, observados mediante TEM para las muestras Ni-W las cuales fueron muy estables durante la reacción, no se consideran estas formaciones motivo de desactivación en estos catalizadores, al menos en las primeras 24 h de reacción. Por tanto, podemos concluir que la principal causa de evolución de los productos con el tiempo de reacción está asociada a la formación de coque amorfo, que puede encapsular las partículas de Ni, conduciendo a una desactivación parcial de estas fases.

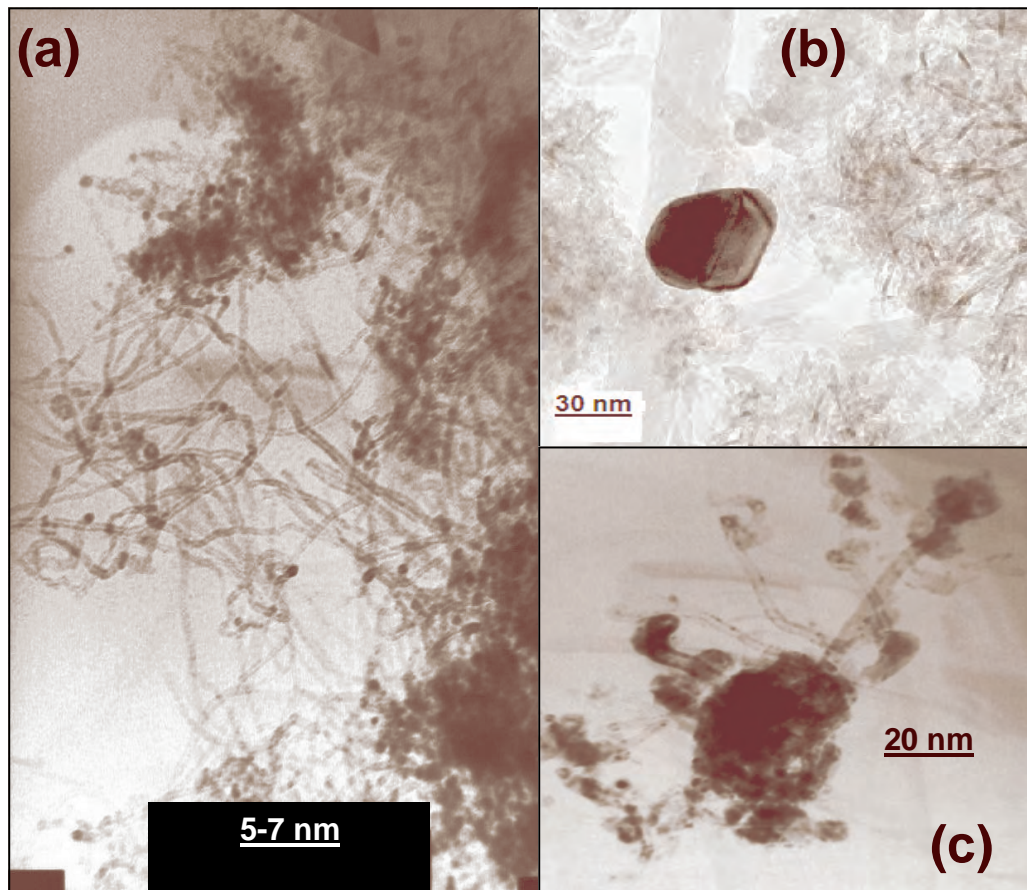


Figura 5-9. Transmitancia electrónica de barrido (TEM), su uso durante 20 h en el reformado de bioetanol con vapor. (a), fibras huecas de carbono creciendo a partir de la superficie del catalizador. (b) Tamaño de partículas de Ni, (c) partículas de Ni de distintos tamaños rodeadas por depósitos carbonosos.

5.3 Difracción de rayos-X del catalizador: Ni-W/HT, (HF1).

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

En el difractograma de la Figura 5-9 inciso (a) se observan los picos característicos del compuesto tipo hidrotalcita con índices de los planos de (003), (006), (101), (015), (018), (0110) y (113) correspondientes a la HT JCPDS (35-0964). En el inciso (b) después D/R, se tienen los picos correspondientes de Ni, con los planos (010), (011) y (103), con PDF (45-1027), la espinela $MgAl_2O_4$ con planos (220) y (404) con PDF (21-1152) y HT (004), (113) y (116) PDF(35-0964). La hidrotalcita calcinada tiene la capacidad de reconstruir la estructura inicial laminar cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas que contengan al anión inicial u otro diferente, llamado a este proceso un efecto memoria típico de las hidrotalcitas y esto se observó al reactivar el catalizador.

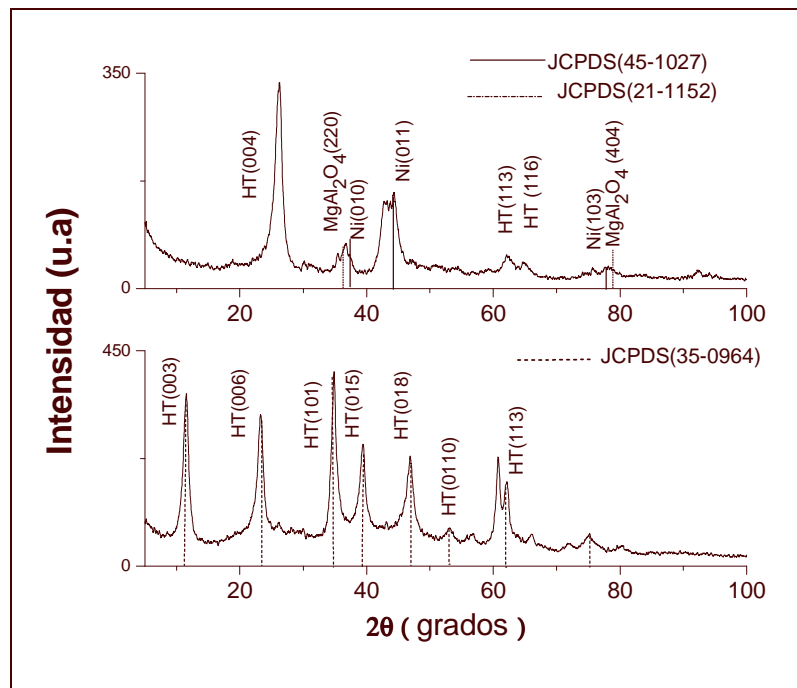


Figura 5-9. Patrones de difracción del análisis XRD de los catalizadores de la serie HF-1

5.3.1 Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico simultáneos (TG/DTA) del catalizador: Ni-W/HT (HF1)

Los termogramas correspondientes a las hidrotalcitas por coprecipitación obtenidas a partir de las sales metálicas de los nitratos de Mg, Al y Ni-W son presentados en la Figura 5- 10.

La muestra HT-1 presentó tres picos, siendo dos de ellos de transición endotérmica y uno de tipo exotérmico, este último localizado a los 205°C. El primero de los picos de tipo endotérmico se presenta a los 74.5°C, y un segundo localizado a 164.7°C, con una pérdida asociada de peso del 17.24% en el intervalo de 26 a 185°C. Así como una segunda pérdida correspondiente al 21.76% en peso

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

entre 186 y 455°C. Finalmente existe una pérdida notable de peso del 3.41%, a partir de los 455 y 905°C.

Después de estas temperaturas se observan que las pérdidas de peso o las modificaciones estructurales sufren un cambio poco notable debido a la estabilidad del material en este rango de temperaturas.

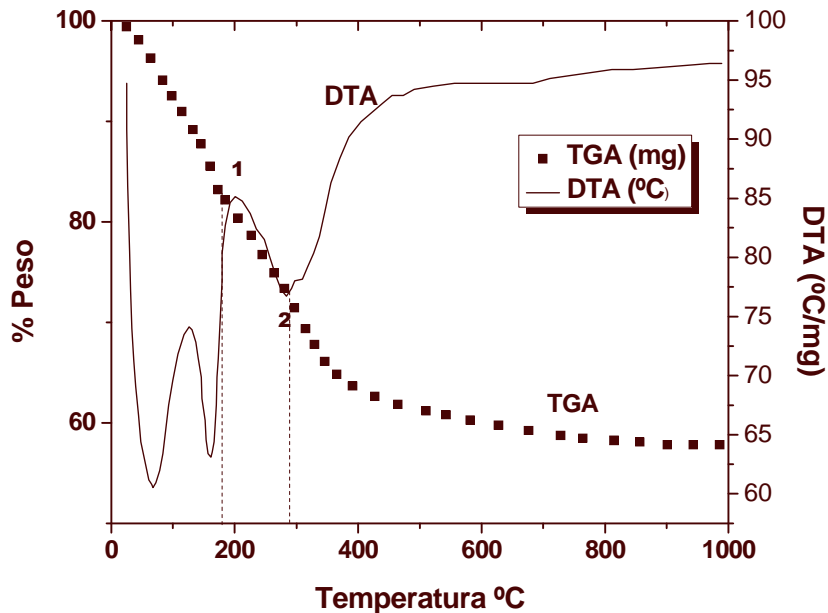


Figura 5-10 Análisis TGA y DTA del catalizador HF-1.

5.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) para el catalizador: Ni-W/HT (HF1).

Para las muestras de la serie de Ni-W/HT, las imágenes obtenidas de SEM, revelan partículas con morfología irregular y heterogeneidad en tamaño. Aproximadamente entre 50 a 300 μm . Figura 5-11.

Las partículas muestran facetas en algunas caras con superficie lisa y otras caras presentan porosidad constituidas por capas, observándose una distancia entre capas de aproximadamente 2.8 μm con una estructura tipo laminar.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

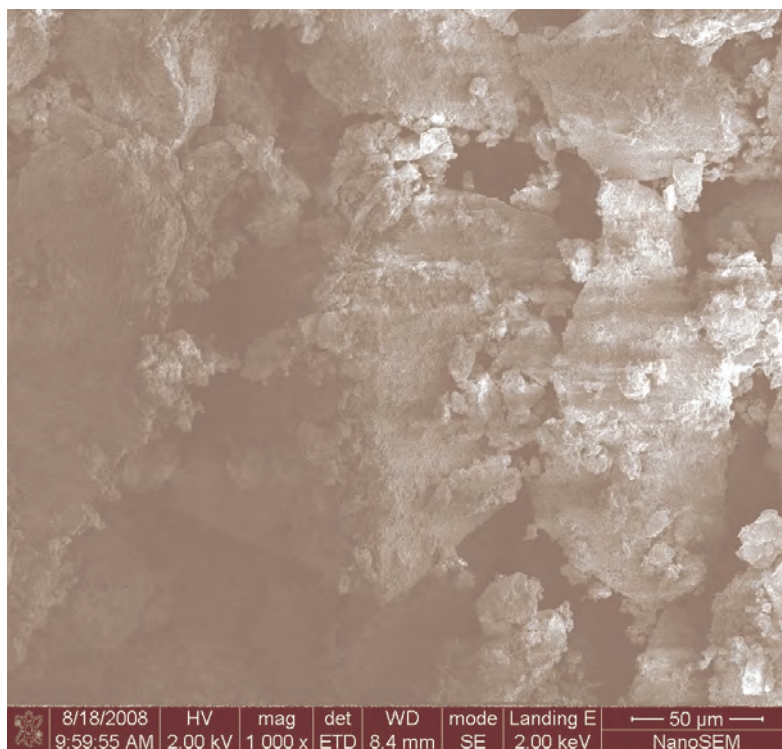


Figura 5-11. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido de la muestra HF-1 D/R (x 1000).

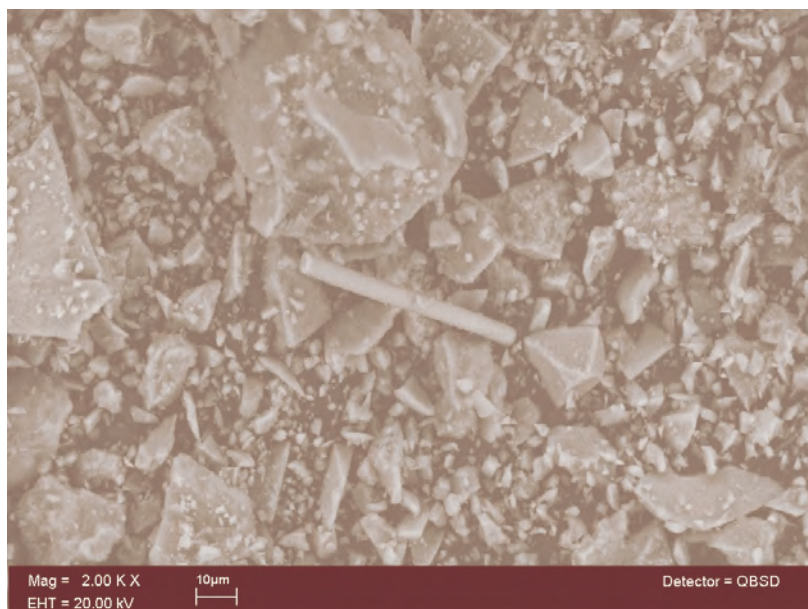


Figura 5-12. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido de la muestra HF-1 D/R (x2.00).

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

5. 4 Análisis elemental (EDS) de las series: Ni-W/CeO₂, Ni-W/ γ - Al₂O₃ y Ni-W/HT.

Siguiendo los procedimientos descritos en el capítulo 3, se prepararon tres series de catalizadores con diferentes contenidos de níquel, un contenido constante de tungsteno y diferentes soportes. Las características de esta serie de catalizadores se dan en la Tabla 5-1. La relación atómica Ni/(Ni +W) no es la misma para todos los catalizadores y son: 1, 0.97, 0.98, 0.99 respectivamente para la serie de CeO₂, debido a que se tienen diferentes porcentajes de Ni.

Tabla 5-1 Composición de las diferentes series de catalizadores.

Composición de los catalizadores Ni(x)-W/CeO₂					
Catalizador	Composición nominal, %			Átomos/nm ²	
	W	WO ₃	NiO	W	Ni
CF-0	0	0	3.19	0	1.80
CF-1	1	10.9	10	0.8	5.66
CF-2	1	10.9	15	0.8	8.46
CF-3	1	10.9	30	0.8	17.12
Composición de los catalizadores Ni(x)-W/Al₂O₃					
Catalizador	Composición nominal, %			Átomos/nm ²	
	W	WO ₃	NiO	W	Ni
AF-4	0	0	3.19	0	1.79
AF-5	1	10.9	10	0.8	5.65
AF-6	1	10.9	15	0.8	8.47
AF-7	1	10.9	30	0.8	16.94
Composición de los catalizadores Ni(x)-W/HT					
Catalizador	Composición nominal, %			Átomos/nm ²	
	W	WO ₃	NiO	W	Ni
HF-8	0	0	3.19	0	1.80
HF-9	1	10.9	10	0.8	5.68
HF-10	1	10.9	15	0.8	8.45
HF-11	1	10.9	30	0.8	17.11

Los valores de las dos últimas columnas de la Tabla 5-1 están calculados sobre la base de que la cantidad real de óxido de cerio, alúmina e hidrotalcita utilizadas, disminuye con el aumento del contenido de Ni y en base a la composición química realizada por EDX.

Mediante el análisis de EDS se observa que la cantidad de W, se encuentra en menores cantidades a las utilizadas para su preparación, provocando una alta dispersión sobre los soportes, considerándose por este hecho que la fase activa tiene una alta estabilización.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

5.5 Superficie específica para los catalizadores: Ni-W/CeO₂, Ni-W/Al₂O₃ y Ni-W/HT.

De acuerdo con la clasificación de isothermas de fisisorción designadas por la IUPAC (Internacional Union of pure and Applied Chemistry) [5-3], las isothermas de adsorción-desorción mostradas en la Figura 5-13 para (a)CF-1, (b)AF-1 y (c)HF-1 respectivamente, se observa que pertenecen a las isothermas del tipo IV cuyas dos principales características son: la histéresis atribuida a la condensación capilar en mesoporos y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. Las isothermas del tipo IV se encuentran en muchos adsorbentes mesoporosos (con diámetros de poros entre 2 y 5 nm.)

Por otro lado, la histéresis que aparece en la zona de multicapa de la isoterma se asocia con la condensación capilar en estructuras mesoporosas. En este sentido los tipos de histéresis pueden representar a una amplia variedad de formas de poros. La forma H2 es a la que pertenecen estos tipos de histéresis obtenidos. El tipo H2 es muy difícil de interpretar; anteriormente se atribuía a una diferencia en el mecanismo de los procesos de condensación y evaporación que tiene lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (conocidos frecuentemente como poros en “cuello de botella”), pero ahora se reconoce que esto es una visión demasiado simplificada y que han de considerarse en cuenta los efectos de interconexión en la red de los poros.

El método de Branauer-Emmett-Teller (BET) de adsorción de gases se ha convertido en el procedimiento estándar más ampliamente usado para determinar el área de los materiales finamente divididos y porosos. En la Tabla 5-2 se reportan las áreas y el diámetro promedio de poro de las muestras de los diferentes catalizadores antes de reacción (A/R) y después de reacción (D/R) a 500 °C.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

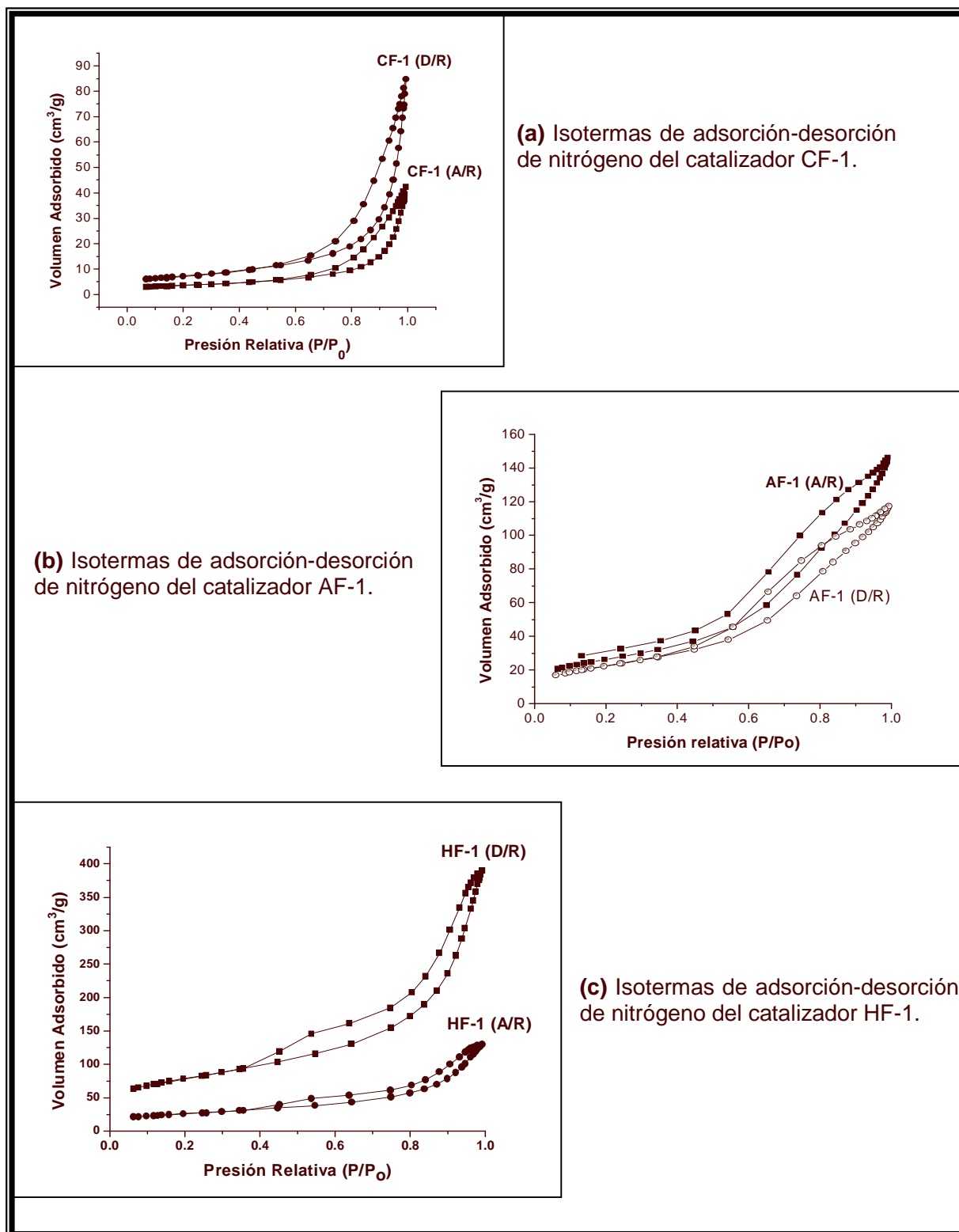


Figura 5.13 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores CF-1, AF-1 y HF-1, antes y después de reacción (A/R y D/R).

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

5.5.1 Análisis de BET de los catalizadores: Ni-W/CeO₂ (CF-1), Ni-W/ γ - Al₂O₃ (AF-1) y Ni-W/HT (HF-1).

En la Tabla 5-2 se muestran los valores del área específica, volumen de poro y tamaño de poro de los catalizadores CF, AF y HF, A/R y en la Tabla 5-3 D/R.

Se detectó en las muestras para CF, que el efecto de la temperatura sobre el catalizador después de la reacción, consistió en una disminución de las áreas BET para las muestras de 23.65 a 11.85% para CF-1 y 22.56 a 17.54 para CF-2. Esta disminución en el área se atribuye a que presenta sinterización, por lo cual muestra aglomeración de partículas, disminuye el volumen de poro y aumenta el tamaño de poro.

Para la muestra AF-1 y AF3 se observó que después de la reacción las áreas BET disminuyen de 94.43 y 81.71 m²/g a 82.45 y 76.45 m²/g respectivamente, al aumentar la temperatura. En este caso la disminución del área se atribuyó a que presenta sinterización, lo cual indica que hay aglomeración de partículas, aumentando el tamaño de cristal, disminuye el área y aumenta el diámetro de poro.

Con respecto a las muestras HF-1 se tiene que después de la reacción las áreas BET disminuyen de 216.57 (A/R) y 165.59 m²/g (D/R) a 185.38 y 135.87 m²/g respectivamente al incrementarse la temperatura. La disminución del área se atribuye a que presentan cambios significativos con el tratamiento térmico y muestran aglomeración de partículas, por lo que aumenta el tamaño de cristal, disminuye el área y disminuye el volumen de poro.

Tabla 5-2. Área específica, volumen de poro, tamaño de poro de los catalizadores no reducidos.

Catalizador	Área específica (m ² /g _{cat})	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
CF-1	23.65	0.1134	135.7183
CF-2	22.56	0.1571	143.7654
AF-1	94.42	0.2296	77.6180
AF-3	81.71	0.1758	71.6180
HF-1	216.57	0.3577	50.6789
HF-2	165.59	0.3844	39.4567

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Tabla 5-4. Área específica, volumen de poro, tamaño de poro de los catalizadores utilizados en la reacción de reformado de bioetanol con vapor.

Catalizador	Área específica (m ² /g _{cat})	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
CF-1	11.85	0.0567	177.2675
CF-2	17.54	0.0785	185.0897
AF-1	82.45	0.2191	92.8599
AF-3	76.45	0.1564	86.0751
HF-1	185.38	0.1758	62.7634
HF-2	135.87	0.1978	59.4325

Al establecer el área específica de los catalizadores de CF, AF y HF en función del contenido de Ni-W (Figura 5-14) y Tabla 5-5 se observa que el porcentaje de Ni, afecta de forma de manera particular a las series. La única diferencia es que los catalizadores de CF-1 tienen áreas específicas menores que los de AF-1 y HT-1.

Tabla 5.5 Comparación de la superficie específica de los catalizadores.

%Ni	Área específica, m ² /g		
	Ni-W/CeO ₂	Ni-W/Al ₂ O ₃	Ni-W/HT
0	25.75	149	234.78
10	23.65	94.42	216.57
15	22.56	90.64	165.59
30	17.89	81.71	128.45

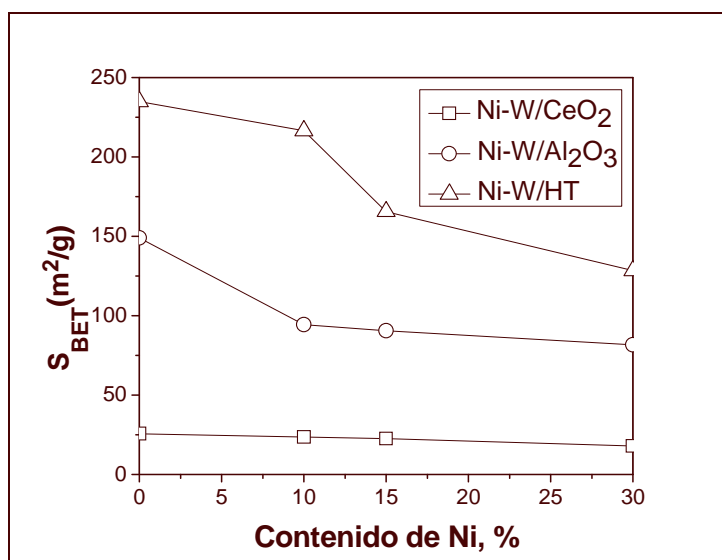


Figura 5-14 Variación del área específica con el 1%W. (o) Ni-W/CeO₂; () Ni-W/Al₂O₃ y (Δ) Ni-W/HT.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Con el fin de examinar más detalladamente el efecto del Ni-W sobre la textura de los catalizadores, se determinaron las isothermas de adsorción de nitrógeno para los catalizadores CF-1, AF-1 y HF-1. De los datos obtenidos se observa que el volumen de poro total ($0.0567 \text{ m}^3/\text{g}$ para 10% Ni y $0.0785 \text{ m}^3/\text{g}$ para 15% Ni), así como el diámetro promedio de poro (177.2675 \AA para 10% Ni y 185.0897 \AA para 15% Ni) aumenta con la incorporación de porcentajes diferente de Ni. Así mismo para los catalizadores de AF y HF.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Referencias.

- 5-1.** Pengpanich S. Meeyoo V., Rirksomboon T. Methane partial oxidation over Ni/CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts. Catal. Today (2004) 93-105.
- 5-2.** Comas José, Mariño Fernando, Laborde Miguel, Amadeo Norma. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. Chemical Engineering Journal, 98 (2004) 61-68.
- 5-3.** Burwell R.L. Terminology in Heterogeneous Catalysis, IUPAC, part II of Appendix II, Pure Appl. Chem. 45-(1976) 71-86.

CAPITULO 6

Conclusiones de los catalizadores de Ni-W

♣ *Efecto del Ni-W sobre la estructura de los catalizadores Ni-W/CeO₂ (CF-1).*

El tamaño de los cristales en los catalizadores Ni-W/CeO₂ (CF-1) se determinó mediante la ecuación de Scherrer, calculando la anchura a la mitad de la altura, del pico (111) del CF-1. Los resultados de las muestras de DRX, sin reducción, mostraron la formación de CeO₂ en su estructura típica cúbica fluorita, con un tamaño de cristal de 26.0 nm y la presencia de la fase de NiO (cúbica).

Por otra parte, los difractogramas de rayos X, D/R no revelaron la presencia de fases cristalinas de NiO y/o WO₃ en los catalizadores en su estado oxidado, indicándonos que tanto el Ni como el W se encuentran relativamente dispersos sobre el soporte, o bajo la forma de fases amorfas y/o en cristalitas menores de 7 nm, determinados por SEM y TEM.

Mediante difracción de rayos X no se encontró que existieran W de forma aislada, ni tampoco en forma de aleación con níquel, por lo cual se sugiere que el W se encuentra altamente disperso, o bien que la cantidad presente de estos metales (relación Ni/W = 10, 15 o 30) no es la adecuada para la formación de aleaciones.

Los catalizadores soportados D/R presentaron un tamaño de partícula de 19.7 nm, lo cual se determinó por XRD por la ec. de Scherrer.

♣ *Efecto del Ni-W sobre la estructura del catalizador Ni-W /Al₂O₃. (AF-1)*

Los difractogramas de rayos X sin reducción, mostraron la formación de la γ -Al₂O₃ (cúbica, tamaño de cristal de 28.8nm para la reflexión (222))

D/R el difractograma DRX muestra la formación de Al₂O₃, Ni (metálico) y la formación de la fase NiAl₂O₄ (cúbica). El tamaño de partícula del catalizador, después de la reacción fue de 11.6nm.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Un cambio de morfología en este catalizador fue claramente evidenciado por la formación de filamentos de carbono como se mostró en la Figura 5.9 mediante TEM; lo cual confirma el tamaño de partícula tan pequeño después de la reacción.

♣ *Efecto del Ni-W sobre la estructura del catalizador Ni-W/HT (HF-1)*

Con respecto al catalizador soportado sobre hidrotalcita, se confirmó la impregnación del metal sobre el soporte, denotándose así la presencia de la fase tipo hidrotalcita. (ficha 35-0964 de la JCPDS).

Los tamaños de cristal se calcularon utilizando la ecuación de Scherrer para la reflexión (004), aunque para el caso de las hidrotalcitas en la anchura de los picos tienen una influencia importante otros efectos tales como la orientación y el desorden en el apilamiento de las capas.

El tamaño de partícula D/R fue de: 135nm.

También se obtuvo la fase de la espínela $MgAl_2O_4$ que es característica que se presente, característico de una hidrotalcita formada arriba de los 600°C.

♣ *Efecto del %Ni-W en la Reformación de Bioetanol con vapor. (Solamente se varió el porcentaje de Ni, y el contenido de W se mantuvo constante (1%) para todas las series de catalizadores.*

El efecto del Ni-W se manifiesta en algunos cambios significativos en la distribución interna de los productos, como se ha visto en los apartados 4.3.1, 4.3.2 y 4.3.3 al analizarlas separadamente. En cuanto a la reacción de reformación, cabe destacar que el aumento en actividad va acompañado de un cambio en la selectividad a H_2 inicial que disminuye al aumentar el contenido de Ni-W, para el caso de CF, como se observó en la Figura 4.4-a.

Se encontró que con el 15%Ni-W/ CeO_2 se tiene la mayor selectividad a H_2 igual a 66.78%, para la temperatura de reacción de 500°C.

Todo lo contrario pasa en los catalizadores AF, donde al aumentar el contenido de Ni-W, da como resultado un incremento en la selectividad a H_2 , para lo cual se reportan selectividades a H_2 iguales a 78.89% y a la temperatura de reacción de 500°C, así también para 30%Ni-W/ Al_2O_3 .

Los catalizadores de HF mostraron un comportamiento variado, ya que para 10%Ni-W/HT a 500°C se tiene la mayor selectividad en esta serie de catalizadores, correspondiente a 75% de selectividad para H_2 .

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

- ♣ El efecto del tiempo de contacto en las reacciones del reformado de bioetanol con vapor.

Como se mostró en las secciones 4.3.1, 4.3.2 y 4.3.3, las variaciones con respecto al tiempo de contacto, la conversión de bioetanol y la selectividad, presentan un comportamiento muy similar, para las tres series de catalizadores estudiados.

Al aumentar el tiempo de contacto en el rango de 0.5 a 3.0 g hr/mol, se incrementa la conversión a bioetanol o la selectividad a H₂. Para las tres series de catalizadores.

- ♣ Variación de la temperatura en las reacciones de reformado de bioetanol con vapor.

Se observó un comportamiento constante en los 3 sistemas de catalizadores al incrementar la temperatura en el reformado de bioetanol con vapor y un tiempo de contacto de 1.65 ghr/mol. Resaltando que a la temperatura de 300°C -450°C, se forman los productos intermediarios: acetaldehído y etileno. Desapareciendo a partir de los 500°C.

- ♣ Desactivación: La resistencia a la desactivación mostró que el catalizador soportado en hidrotalcita, fue el que mostró un periodo de actividad catalítica estable durante un periodo de 20 horas en función del tiempo de reacción a 500°C, como se presentó en la sección 4.7. Asimismo se observó que los catalizadores soportados en CeO₂ y Al₂O₃, mostraron periodos de actividad catalítica estables de 12 y 9 horas respectivamente. Teniendo una desactivación de menos del 6% para los dos catalizadores (CF-1 y AF-1).

Tomando en cuenta las causas de la desactivación de los catalizadores (formación de carbón y/o sinterización de las partículas metálicas) se encontró que se forman filamentos de carbón para los catalizadores de Ni-W/Al₂O₃.

La aparición de C₂H₄ con el tiempo en la reacción indica una desactivación parcial de las partículas metálicas.

Se concluye que la principal causa de esta desactivación esta asociada a la formación de coque amorfo, que puede encapsular las partículas de Ni.

- ♣ Parámetros Cinéticos.

La reacción de reformado de bioetanol con vapor se desarrolló satisfactoriamente para los tres sistemas catalíticos. El catalizador soportado con hidrotalcita mostró que es un potencial material para este proceso.

El modelo de reacciones en paralelo se ajustó adecuadamente a los datos experimentales en todo el rango de temperatura estudiado. La ecuación de

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

velocidad tiene en cuenta la etapa de reacción reversible del reformado con CO_2 e implica que la reacción directa es de primer orden respecto de metano y de CO_2 , y además muestra un efecto inhibitor del CO. Los parámetros cinéticos determinados son estadísticamente significativos y comparables a los reportados en la literatura.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

CAPITULO 7

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS SERIE Pt-W/ Al₂O₃.

7. Serie Pt-W/Al₂O₃ denominada PF.

En este capítulo se presenta la evaluación catalítica de los catalizadores de Pt-W/Al₂O₃, donde se varió el contenido de (W) de 0.5, 1 y 2% y manteniendo constante el contenido Platino (Pt) de 0.375%. Estos catalizadores fueron proporcionados por Contreras Larios [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]. Se caracterizaron por DRX, SEM y BET antes y después de la reacción.

Por lo que, con los catalizadores sintetizados de Ni-W/ CeO₂, Ni-W/Al₂O₃ y Ni-W/HT, presentados en el capítulo 4, se realizará una comparación catalítica entre estos diferentes catalizadores. Ya que además los catalizadores del capítulo 4 mantuvieron constante el porcentaje de tungsteno y variaron el contenido de níquel.

7.1 Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante.

Los resultados obtenidos de conversión total de bioetanol y selectividades a los distintos productos, en función del tiempo de reacción, se exponen en la Tabla 7-1.

En la **Figura 7-1** se presenta la variación de la conversión total de bioetanol con el tiempo de contacto. Se observa que conforme se incrementa el tiempo de contacto, la conversión a bioetanol y la selectividad a hidrógeno aumentan de manera logarítmica.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Tabla 7-1:

Peso del catalizador: 0.750g; Relación molar H₂O/ bioetanol: 4/1; Temperatura de reacción: 500°C, Presión total: 29.6077 atm.

Catalizador	W/F g.hr / mol	Nº Exp.	X _T %	Select.
PF-1	3.91	2	100	84.56
	3.65	2	100	80.12
	2.53	3	96.30	78.07
	2.13	2	94.89	69.32
	1.85	3	94.76	65.48
	1.44	3	88.68	65.32
	1.07	2	88.45	63.42
	0.58	3	88.34	63.38
	0.25	3	88.28	53.27
	0	-	0	0
PF-2	3.92	3	100	82.57
	3.59	2	100	80.32
	2.52	2	96.83	78.69
	2.01	3	94.36	77.44
	1.66	2	92.56	68.48
	1.45	2	85.75	65.79
	0.75	3	85.32	65.54
	0.66	2	85.11	65.48
	0.34	3	85.11	65.48
	0	-	0	0
PF-3	3.56	2	100	83.56
	2.66	2	95.45	79.52
	2.34	3	95.30	78.60
	2.16	3	95.75	79.72
	1.54	2	90.10	78.69
	1.08	3	87.66	65.58
	0.87	2	87.48	65.86
	0.62	2	87.27	65.58
	0.37	3	88.27	65.58
	0	-	0	0

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

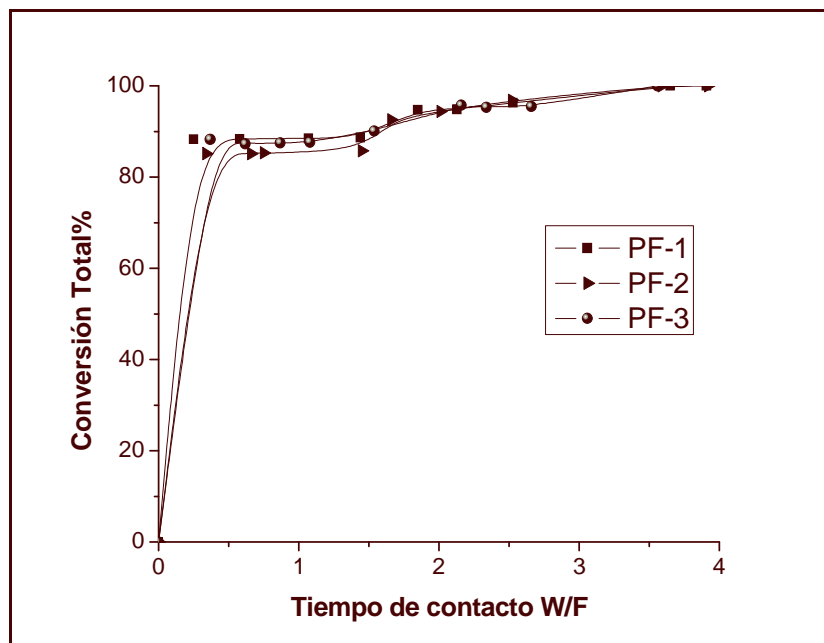


Figura 7-1 Variación de la conversión total de bioetanol con el tiempo de contacto para los catalizadores de la serie PF.

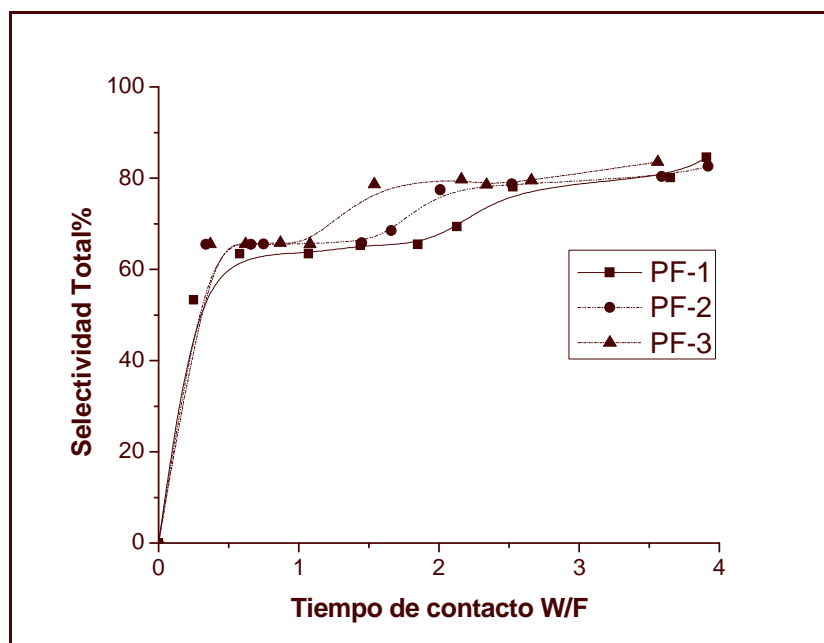


Figura 7-2 Variación de la selectividad a H₂ con el tiempo de contacto para los catalizadores de la serie PF.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

7.1.2 Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante.

Los ensayos se han efectuado a un tiempo de contacto $W/F = 1.65$ g.hr/mol y varias temperaturas de reacción: 300-650°C. Los resultados de conversión total de bioetanol y selectividad para H_2 , a las diferentes temperaturas de reacción y para todos los productos de reacción de la serie PF, se presentan en la Tabla 7-2.

En la **Figura 7-3** se muestra la conversión total en función de la temperatura de reacción; y en la **Figura 7-4** se ha representado la selectividad a productos en función de la temperatura de reacción. Se observa que tanto la conversión total como la selectividad a H_2 aumentan con la temperatura, para todos los catalizadores. Por otra parte para esta serie de catalizadores, se tiene que para el catalizador 0.375%Pt-0.5%W/ Al_2O_3 denominado (PF-1), la formación de productos intermediarios es sólo hasta la temperatura de 500°C, y no se produce monóxido de carbono, se forma el producto intermediario C_2H_4 y es debido al tipo de reacción que se forman al interactuar platino con soportes tipo alúmina (y esto es por los sitios ácidos de la alúmina y los sitios de hidrogenación) [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]. También se obtiene una alta selectividad a hidrógeno en el rango de temperaturas de 500 y 650°C se tienen $SH_2 = 82.25$ y 92.67% respectivamente. Asimismo se tiene un incremento de la selectividad a bióxido de carbono conforme aumenta la temperatura en el rango de 450 a 550°C de 2.11 y 7.52% respectivamente. Después decrece debido a que la selectividad a H_2 aumenta y se mantiene constante durante 20hrs de reacción.

Para el catalizador 0.375%Pt-1%W/ Al_2O_3 denominado (PF-2), se encontró que se forman dos productos intermediarios hasta una temperatura de 500°C: CH_3CHO y C_2H_4 ; a esta temperatura la selectividad a hidrógeno fue de 79.68%. Para este catalizador se obtienen CO_2 , CH_4 y CO . El CO_2 tiende a incrementarse y el CO disminuye conforme aumenta la temperatura. La selectividad máxima a H_2 fue de 92.03% a la temperatura de 600°C, durante 20hrs de reacción, teniendo una disminución muy pequeña con respecto a la selectividad a hidrógeno.

Por último el catalizador 0.375%Pt-2%W/ Al_2O_3 denominado (PF-3), mostró un comportamiento muy similar al PF-2, teniendo selectividades a H_2 en el intervalo de 500-650°C de 88.89% y 91.57 respectivamente. Y mostró la mayor selectividad a CO_2 de 8.54%.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Tabla 7-2: Conversión y selectividad del catalizador Pt-W/Al₂O₃

Peso del catalizador 0.750g, Relación molar H₂O /Bioetanol =4/1

Tiempo de contacto:1.65g.hr/mol, Presión total: 29.6077 atm

Catalizador	Temperatura T(°C)	C _{EiOH} %	S _{CH₃CHO} (%)	S _{C₂H₄} (%)	S _{H₂} (%)	S _{CH₄} (%)	S _{CO₂} (%)	S _{CO} (%)
PF-1	300	14.53	-	100	-	-	-	-
	400	48.65	-	71.43	28.57	-	-	-
	450	100	-	26.48	68.44	2.97	2.11	-
	500	100	-	6.63	82.25	4.85	6.27	-
	550	100	-	-	86.79	5.69	7.52	-
	600	100	-	-	92.64	1.12	6.24	-
	650	100	-	-	92.67	1.87	4.52	-
PF-2	300	16.87	-	100	-	-	-	-
	400	67.78	-	75.33	24.67	-	-	-
	450	100	4.12	28.72	64.30	2.86	-	-
	500	100	1.98	6.23	81.68	2.97	2.14	3.14
	550	100	-	-	88.76	3.56	5.78	1.90
	600	100	-	-	92.03	-	6.12	1.85
	650	100	-	-	91.85	-	6.48	1.67
PF-3	300	18.45	-	100	-	-	-	-
	400	69.57	-	72.55	27.45	-	-	-
	450	100	3.83	25.56	65.75	4.37	-	-
	500	100	-	4.80	88.89	1.74	2.0	2.57
	550	100	-	-	90.78	1.70	5.03	2.49
	600	100	-	-	91.57	1.09	5.83	1.51
	650	100	-	-	90.85	-	8.54	0.61

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

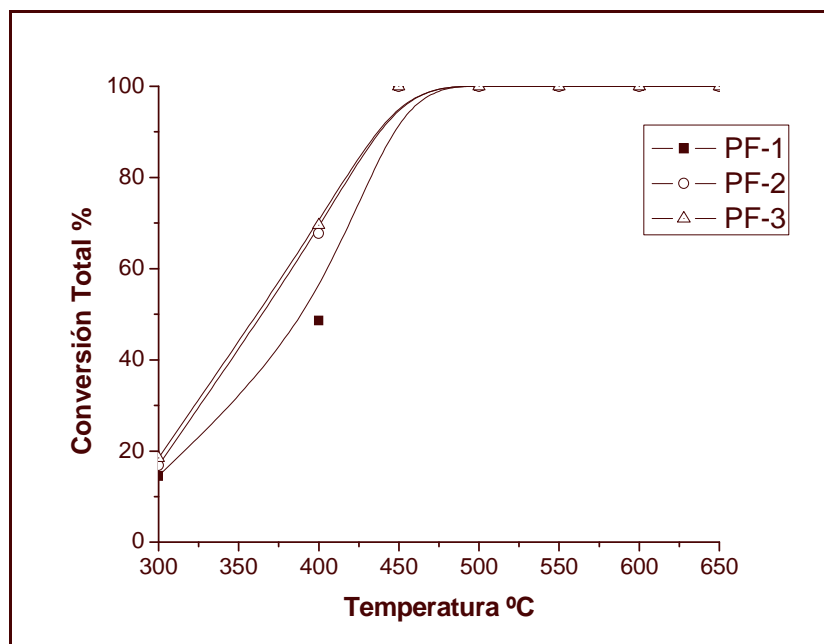


Figura 7-3 Variación de la conversión total de bioetanol con la temperatura a un W/F 1.65 g.h/mol, para la serie PF.

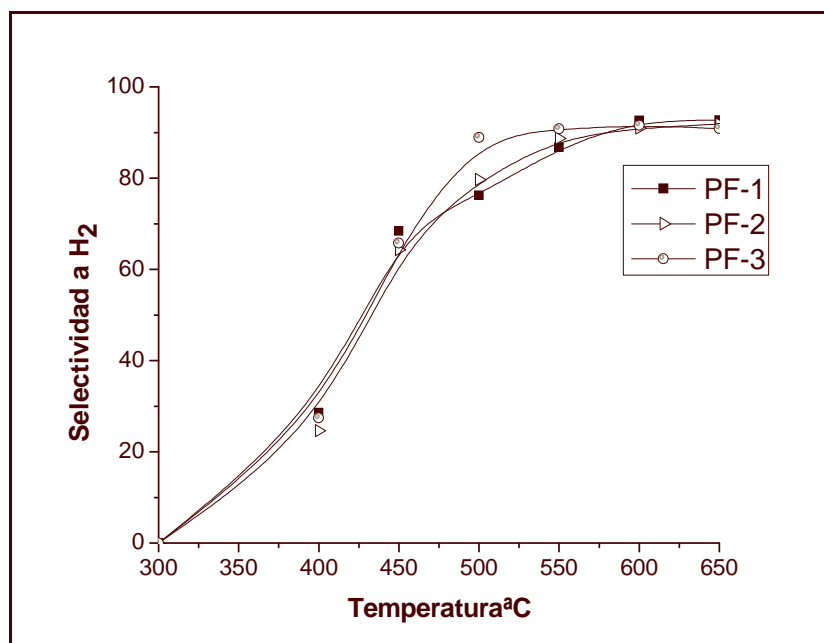


Figura 7-4 Variación de la selectividad a H₂ con la temperatura a un W/F 1.65 g.h/mol, para la serie PF.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

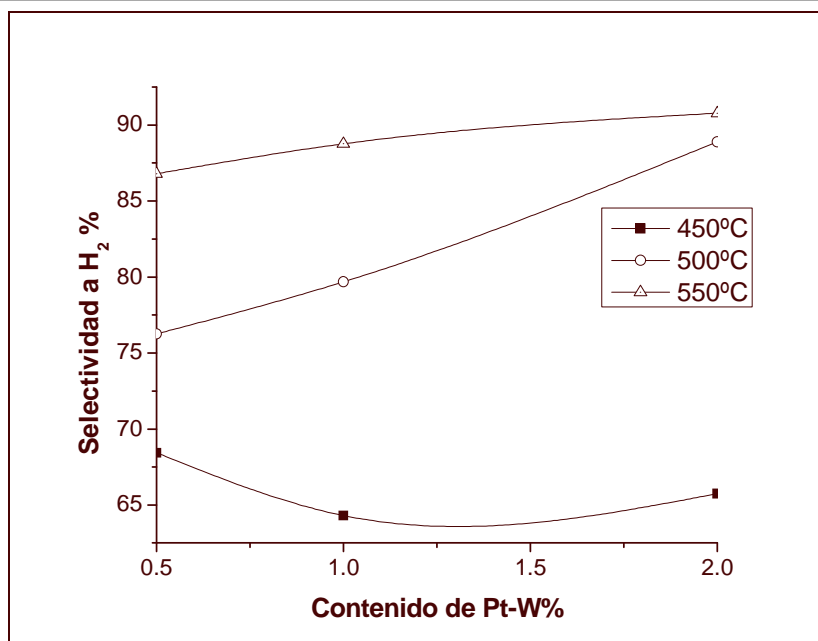


Figura 7-5 Variación de la Selectividad a productos de reformación (referida a H₂) con el contenido de Pt-W. 450°C, 500°C y 550°C, para PF.

En la Figura 7-5 se puede observar que a la temperatura de 450°C la selectividad a H₂ varía con respecto al contenido de tungsteno, mostrando que el máximo es para el de 0.5%W. Para la temperatura de 500°C se tiene un incremento de selectividad a H₂, directamente proporcional al contenido de tungsteno. Asimismo para la temperatura de 550°C.

7.2 Posibles reacciones para el reformado de bioetanol con vapor para PF.

Los únicos productos de reacción a 500°C, para los catalizadores PF-1 fueron: H₂, CO₂ y CH₄. A esta temperatura se mantiene el sistema estable durante 20 h de reacción, donde se presentan cambios en la distribución de productos con alta selectividad a H₂. Como se ve en la Figura 7-6.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

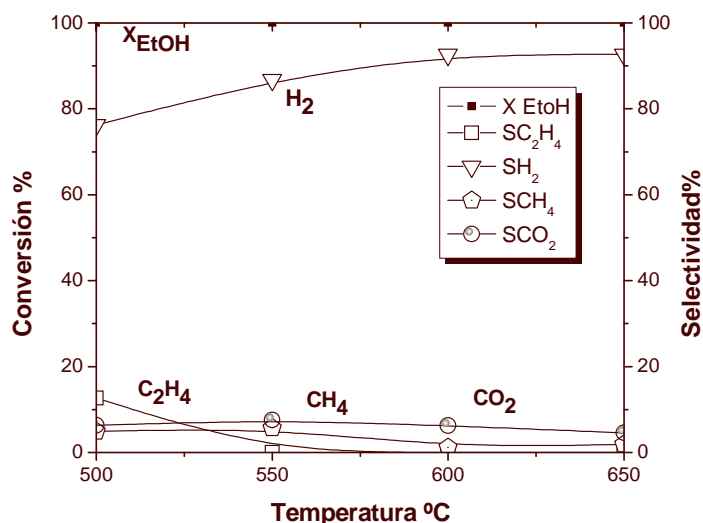


Figura 7-6 Efecto de la temperatura en la conversión de los reactivos y selectividad de los productos del catalizador AF-1. Agua/ Bioetanol 4.1.

El reformado de bioetanol ocurre en la temperatura de 450°C, con un porcentaje de etileno de 26.48%. La deshidratación del bioetanol se lleva a cabo a la temperatura de reacción de 400°C, donde no se ha dado el reformado de bioetanol, como se muestra a continuación:



Este resultado se sustenta por el carácter ácido del soporte, en la alúmina comercial sólo se presentan sitios ácidos de Lewis, lo cual favorece la reacción para la deshidratación.

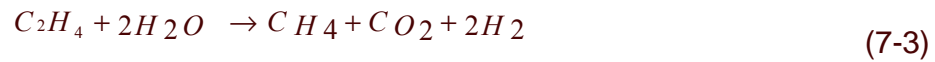
De acuerdo con el análisis de los productos a 450°C, se tiene que las selectividades de C₂H₄, H₂, CH₄ y CO₂ son de: 12.63, 76.25, 4.85 y 6.27% respectivamente como se vio en la Tabla 7-2. Del análisis de la distribución de los productos las reacciones predominantes son:



En presencia del Pt, el catalizador es más activo, este sitio activo puede ser el responsable de la ruptura del enlace C-C y C-H en el bioetanol para producir H₂, CH₄, CO₂ (7-1,7-2).

La producción de etileno disminuye conforme aumenta la temperatura y la selectividad del H₂ aumenta.

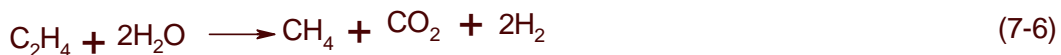
Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.



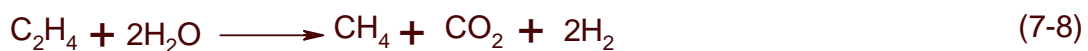
Para este catalizador (PF-1) sólo se tuvo el etileno como producto intermediario, desapareciendo a partir de los 500°C. Para el cálculo de las variables cinéticas, estas ecuaciones nos permiten utilizar una serie de ecuaciones en paralelo y hacer varias suposiciones como se mostrará en el apartado siguiente.

7.3 Estudio Cinético.

En el apartado 4 se describieron consideraciones para el estudio cinético, que aquí se retoman. Por ello sólo se reportan las ecuaciones generadas para el cálculo de las constantes de equilibrio y la energía de activación para el catalizador de Pt-W/Al₂O₃.



Sin embargo, bajo las condiciones operativas empleadas en este trabajo las reacciones (7-5) y (7-6) son mucho más rápidas que la reacción (7-4), lo cual explica la ausencia de etileno a la salida en todo el rango de tiempos espaciales utilizado en el estado estacionario. Debido a que el etileno es un compuesto estrictamente intermediario que no aparece entre los productos de la reacción, en condiciones de estado estacionario. Las reacciones pueden representarse como:



En la determinación de los parámetros para las diferentes ecuaciones de velocidad correspondientes a los respectivos modelos cinéticos, se usaron 9 corridas y 30 experimentos, que produjeron cada uno, 4 respuestas; conversión total de bioetanol, X_{EtOH} , selectividad a hidrógeno S_{H_2} , selectividad a metano S_{CH_4} y selectividad a bióxido de carbono S_{CO_2} . En los apartados 7.1 y 7.1.2 se muestran algunos de los resultados de conversiones y selectividades experimentales obtenidas para distintas condiciones de operación, y utilizando las ecuaciones del

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

apartado 4, los resultados estimados por el modelo tipo Ley de la Potencia en paralelo se ajustaron satisfactoriamente a los datos.

Se estiman los parámetros cinéticos mediante la implementación del programa de cálculo por POLYMATH y MATLAB, los cuales se muestran en la tabla 7-3. Los valores de energía de activación obtenidos en este trabajo fueron comparados con los obtenidos por otros autores (ver Tabla 7-4).

Tabla 7-3 Constantes de equilibrio y energías de activación.

Parámetro	Promedio
k_1^0	4.124E-4
E_{a1}	1.223E+5
k_2^0	1.465E-4
E_{a2}	1.546+5

Para poder hacer una comparación, se tomaron en cuenta: el tipo de reactor, las condiciones de operación del reactor, el metal y el tipo de soportes. En la tabla 7-4 se presentan los trabajos recopilados con las mismas condiciones o parecidas de trabajo.

Tabla 7-4 Comparación de valores de Energía de activación.

Autores	Catalizador utilizado.	Ea (j/mol)	Rango de temperatura (°C)
Laborde [4-14]	Ni/Al ₂ O ₃	r ₁₁ : 1.129 E+5 r ₁₂ : 1.458 E+5	550-650
Akande y col. [4-11]	Ni/Al ₂ O ₃	4.41E+3	320-520
Sun y Col [4-17]	Ni/La ₂ O ₃	1.87E+4	130
Morgenstern y Col. [4-16]	Cu-Ni	1.49E+5	220-260
Vaiyda y Col. [4-18]	Ru/Al ₂ O ₃	r ₁₂ : 9.6E+4	600-700
Sahoo y Col. [4-15]	Co/Al ₂ O ₃	r ₁₁ : 1.29E+5	400-700
En este trabajo, 2009	Pt-W/Al ₂ O ₃	r ₁₁ : 1.223E+4 r ₁₂ : 1.546+4	500-600

7.4 Difracción de RAYOS-X: Serie Pt-W/Al₂O₃, (PF-1).

El análisis de la estructura cristalina del catalizador de Pt-W/Al₂O₃ denominado (PF-1) por difracción de rayos-X (XRD) se muestra en la Figura 7-7. El catalizador (a) sin reacción presentan picos de XRD correspondientes a los planos de (111), (311), (400) y (440) de la alúmina, PDF(10-0425) y no se identifican planos

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

correspondientes al platino y óxido de tungsteno. En el (b) después de reacción a 650°C, la intensidad de los picos aumento en los espectros de difracción, los planos correspondientes a la alúmina resultaron ser los mismos; se identificó el Pt con los planos (111), (220) y (222) de la ficha PDF(04-0802). Se identifico el pico correspondiente al C con el plano (002) PDF(26-1080).

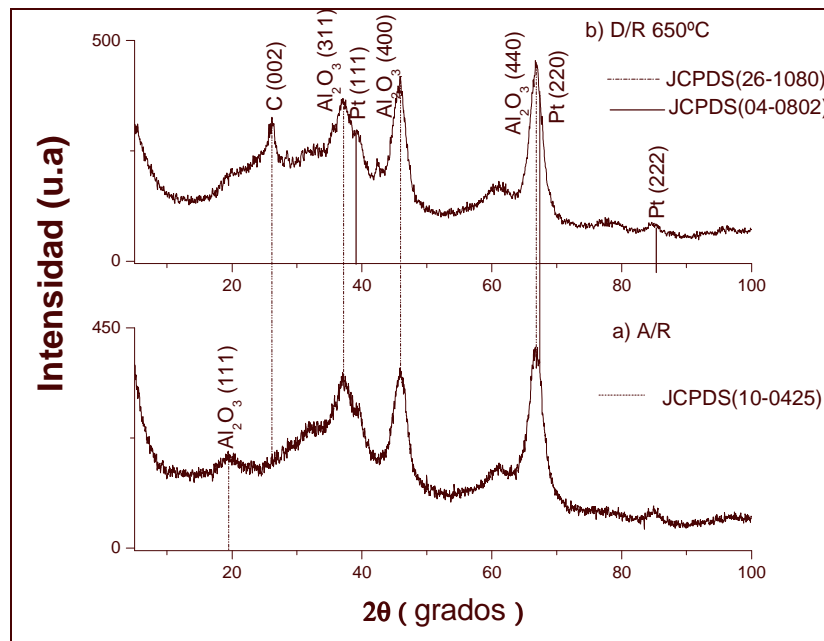


Figura 7-7 Patrones de difracción del análisis XRD de los catalizadores de la serie PF-1

No tuvo lugar ninguna transformación de fase cristalina en el soporte de gama alúmina durante la preparación y uso del catalizador. Además, se determinó el tamaño de cristal del catalizador, para el plano (1,1,1) con la ecuación de Scherrer. Tal tamaño fue de 30 nm.

7.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM), del catalizador Pt-W/Al₂O₃ (PF-1).

La microscopía electrónica de barrido se utilizó para observar la morfología de los catalizadores antes y después de la reacción, donde se encontraron dos distribuciones de partículas. Las Figuras 7-8 y 7-9 comparan la morfología de las partículas obtenidas en cada caso (A/R y D/R), respectivamente.

En la Figura 7 se obtuvieron partículas en forma de poliedros los cuales podrían haberse formado por un proceso de sinterización durante la calcinación, el tamaños fue de aproximadamente 100 μm , para el casos A/R.

En la Figura 8(a) se detectaron zonas, como la marcada con líneas punteadas, que al ser llevada a 30000X, permitió identificar la formación de filamentos de carbón, con un tamaño de 2 μm .

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

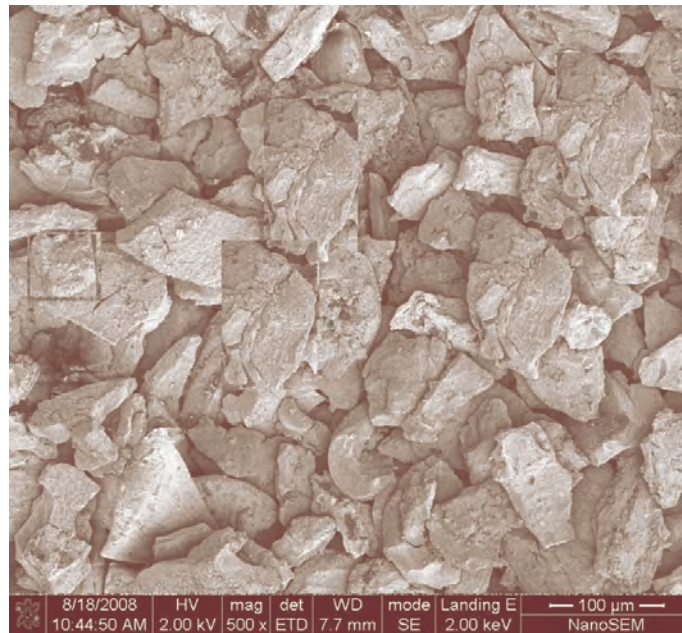


Figura 7. Imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido de la muestra PF-1 A/R (x 500).

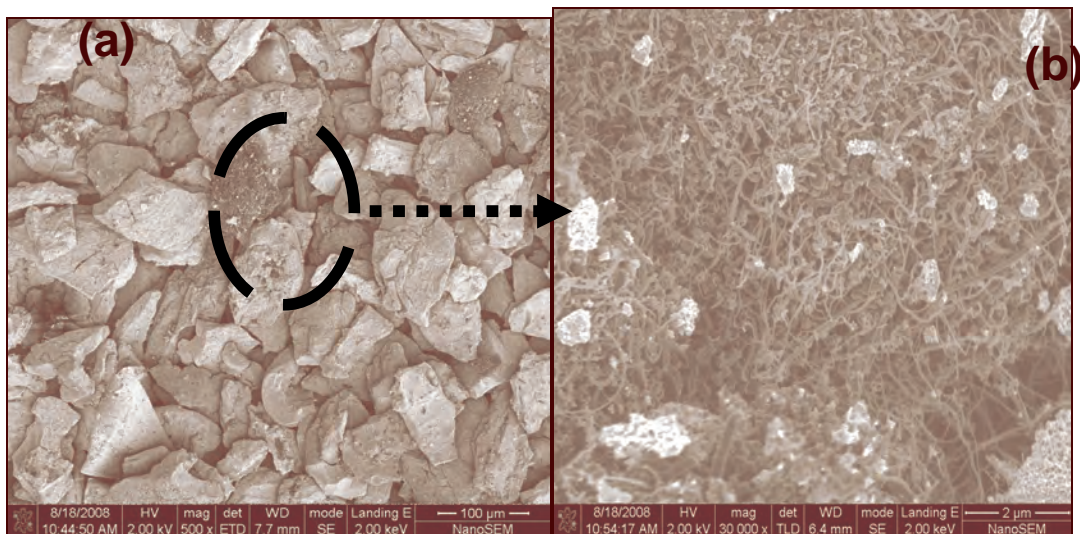


Figura 8. Imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido de la muestra PF-1 D/R (a) 500X y (b) 30000X.

7.4.2 Propiedades texturales de Pt-W/Al₂O₃.

De acuerdo al trabajo de Contreras Larios [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.], se reportan los siguientes valores de área BET antes de reacción; donde se observó claramente que el área BET disminuye al ir incrementando el contenido de W. El volumen de poro también disminuye y este mismo

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

comportamiento ya ha sido reportado usando la alúmina de baja área [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]. En la Tabla 7-5 se presentan los valores del área BET antes y después de la reacción.

Catalizador	Área S_{BET} [m ² /g _{cat}]		Volumen de Poro [m ³ /g _{cat}]	
	*A/R	D/R	*A/R	D/R
PF	299	-	0.54	-
PF-1	298	254	0.54	0.50
PF-2	238	195	0.44	0.41
PF-3	230	190	0.39	0.35

* Los valores antes de reacción fueron proporcionados por el trabajo de Contreras y Larios [7-3]

Para las series de los catalizadores Pt-W/Al₂O₃, se observó que después de la reacción las áreas BET disminuyen de 298, 238 y 230 m²/g a 254, 195 y 190 m²/g respectivamente, al aumentar la temperatura. En este caso la disminución del área se atribuyó a que presentó un porcentaje bajo de sinterización, lo cual conduce a tener un tamaño de cristal grande, también disminuye el área y aumenta el diámetro de poro.

7.5 Conclusiones del capítulo.

El comportamiento catalítico de la serie de los catalizadores de Pt-W/Al₂O₃, nos mostró que el catalizador con 0.5% de tungsteno arrojó los mejores resultados de selectividad a: H₂ = 82.25%, CH₄ = 4.85% y CO₂ = 6.27% a la temperatura de reacción de 500°C. Así como la máxima selectividad a H₂ = 92.67% a 650°C.

La reacción de reformado de bioetanol con vapor se desarrolló satisfactoriamente, con una desactivación de menos del 5%, usando una serie de catalizadores de platino y tungsteno sobre un soporte de gama alúmina producido mediante una técnica de sol-gel.

El catalizador con un contenido de 0.5 tungsteno mostró la más alta selectividad y tuvo una estabilidad de actividad constante por 12 horas continuas, después presentó una caída de menos del 5%, y se mantuvo estable por el resto de la prueba. El modelo de reacciones en paralelo se ajustó adecuadamente a los datos experimentales en todo el intervalo de temperatura estudiado. La ecuación de velocidad tiene en cuenta la etapa de reacción reversible del reformado con CO₂ e implica que la reacción directa es de primer orden respecto de metano y de CO₂, y además muestra un efecto inhibitor del CO. Los parámetros cinéticos determinados son estadísticamente significativos y comparables a los reportados en la literatura.

Capítulo 8

Comparación entre los sistemas catalíticos.

En el presente capítulo se presentan las comparaciones entre los diferentes catalizadores: Ni-W/CeO₂, Ni-W/Al₂O₃, Ni-W/HT y Pt-W/Al₂O₃; en la reacción de reformado de bioetanol con vapor.

8.1 Comparación catalítica entre los catalizadores de Ni y Pt soportados.

En la Tabla 8-1 se muestra la comparación catalítica entre los catalizadores de Ni y Pt soportados, correspondientes a la máxima temperatura de trabajo 650°C.

Tabla 8-1 Comparación catalítica entre los catalizadores de Ni y Pt a 650°C

Catalizador	Temperatura T(°C)	X _{EtOH} (%)	S _{CH₃CHO} (%)	S _{C₂H₄} (%)	S _{H₂} (%)	S _{CH₄} (%)	S _{CO₂} (%)	S _{CO} (%)
CF-2	650	100	-	4.88	75.61	5.35	14.05	4.99
AF-3	650	100	-	-	91.85	1.64	3.54	2.97
HF-1	650	100	-	-	76.36	-	23.18	-
PF-1	650	100	-	-	92.67	1.87	4.52	-

Como se puede observar en la Figura 8-1, el comportamiento de los catalizadores de Ni y Pt con respecto a la selectividad a hidrógeno, mostraron altas selectividades a la temperatura máxima de trabajo (650°C). Así mismo, los catalizadores de Pt-W/Al₂O₃ y Ni-W/HT no reportaron valores de S_{CO} y para el catalizador de HT no se detectaron valores de S_{CH₄}.

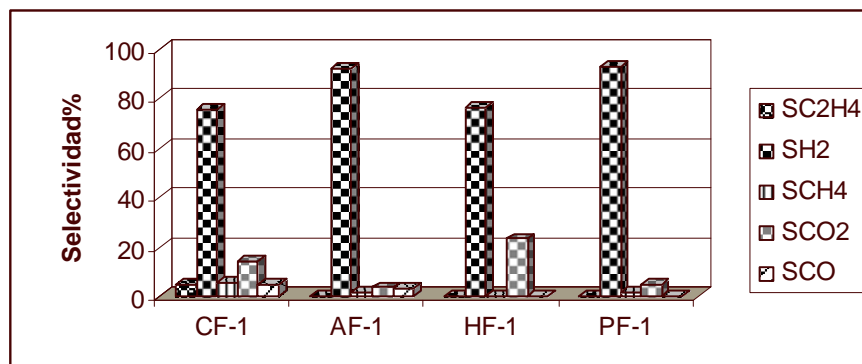


Figura 8-1 Comparación entre los catalizadores de Ni y Pt soportados.

De acuerdo a los resultados de la caracterización de los materiales, se observó que tanto los catalizadores de Ni y Pt soportado con alúmina tienden a formar filamentos de carbón, y esto como ya se mencionó en los apartados 4 y 5, es por la formación de productos intermedios como el acetaldehído y el etileno en la reacción del reformado de bioetanol.

Sin embargo a pesar de la formación de filamentos de carbón, la actividad catalítica disminuyó un 6 o 5%. Y esto podría explicarse porque se forman filamentos de carbón con un tamaño aproximado de 5-20 nm. Y para los catalizadores de Pt sólo se forman en pequeñas zonas como se pudo observar en las imágenes de SEM del apartado 7.4.1.

Resulta evidente que para la aplicación industrial de este tipo de catalizadores es necesario que los valores de conversión, selectividad y estabilidad mostrados se mantengan en condiciones concentradas (H_2+CO_2 puros), así como en periodos de funcionamiento más largos (días/semanas). Asimismo, debe disminuirse la formación del carbono filamentos, ya que aunque aparentemente no produce una fuerte desactivación del catalizador si podría originar fenómenos de pérdidas de presión o la obturación del reactor. Los resultados de este tipo de estudios son una propuesta para trabajos futuros.

CONCLUSIONES FINALES.

Se han preparado diversos catalizadores Ni-W/CeO₂, Ni-W/Al₂O₃ y Ni-W/Ht con cargas metálicas de Ni entre el 10- 30% mediante el método de precipitación incipiente para los dos primeros y por coprecipitación para el tercer catalizador.

El método de precipitación ha demostrado ser una alternativa atractiva para la preparación de catalizadores sólidos en un amplio intervalo de cargas, dando lugar a tamaño de partículas de tamaño medio, con una notable uniformidad en su tamaño y dispersión sobre el soporte.

Así mismo el método de coprecipitación demostró ser una opción muy viable para la preparación de hidrotalcitas, dando lugar a superficies de área grandes y tamaños de partículas medias, con una considerable homogeneidad en su tamaño y dispersión del soporte. Este método tiene como principales características su simplicidad, control de la estequiometría y viabilidad económica para un posible escalado industrial.

Los catalizadores preparados presentaron para Ni-W/CeO₂ dos fases bien definidas antes de la reacción: NiO y CeO₂; después de la reacción níquel metálico y óxido de cerio. Los catalizadores presentaron una reducción de superficie de área, tras la reacción de reformación; una superficie específica que puede considerarse notable para el tipo de material y la temperatura de reacción de 500-650°C.

Para los catalizadores de Ni-W/Al₂O₃, también se tienen dos fases bien definidas, antes de la reacción: NiO y Al₂O₃; después de la reacción se forma níquel metálico y la alúmina. Estos catalizadores también presentaron una reducción de superficie de área tras la reacción de reformación.

Por último los catalizadores de Ni-W/HT presentaron la fase de la hidrotalcita y la de Ni-W/HT y formándose después de reacción también la de MgAl₂O₄.

Todos los catalizadores se evaluaron para la reacción de reformado de bioetanol con vapor, empleando una relación de H₂O/Bioetanol 4/1. Los cuales presentaron una conversión próxima a las máximas esperables, (aprox 100%), siendo las relaciones de valores próximos a los calculados de acuerdo a las condiciones de equilibrio (apéndice 3).

Los catalizadores presentan, en general, una buena estabilidad en cuanto a su grado de conversión y selectividad. Esta estabilidad se mantuvo por 20h de continuo, probando los catalizadores tres veces en el transcurso de la experimentación, a 500 y 650°C. Sin embargo, se detectó la formación de carbón de tipo fibroso (nanofibras) en los

catalizadores de Ni-W/Al₂O₃ y Pt-W/Al₂O₃, tras un periodo de trabajo prolongado, lo que podría ser un inconveniente por la caída de presión que podría originarse en el reactor e incluso el bloqueo del mismo.

Señalando que los catalizadores que no presentaron nanofibras de carbón son los soportados con hidrotalcitas, además de que estos catalizadores se reactivaron y continuaron manteniendo su actividad, sin presentar desactivación en ningún momento.

El modelo de reacciones en paralelo se ajustó adecuadamente a los datos experimentales en todo el rango de temperatura estudiado. Los parámetros cinéticos determinados son estadísticamente significativos y comparables a los reportados en la literatura.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

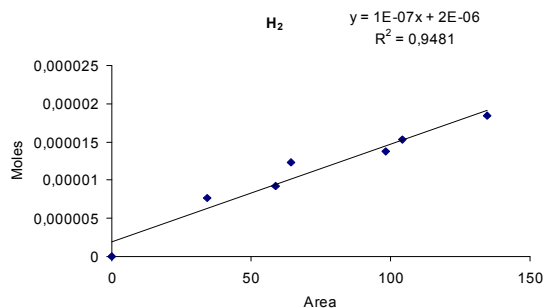
APENDICE 1: CURVAS DE CALIBRACIÓN

Detector de Conductividad Térmica (TCD)

Para la experimentación se realizó la calibración inyectando una mezcla de gas estándar MATHESON TRI-GAS INC con los siguientes componentes y concentraciones:

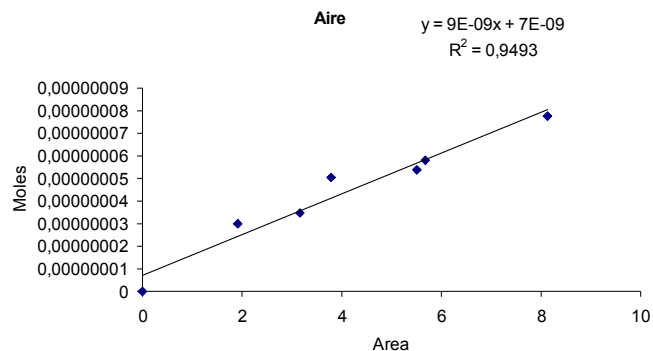
Componente	Concentración
H₂	1.002%
Aire	0.998%
CO	0.998%
CH₄	1.016%
CO₂	1.004%
N₂	Balance

Hidrógeno	
Área	Moles
34,115	7,63E-06
58,87	9,23E-06
64,253	1,23E-05
98,327	1,37E-05
104,3	1,53E-05
134,65	1,84E-05

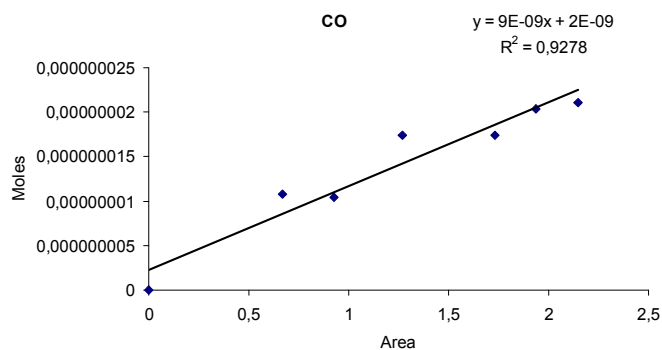


Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

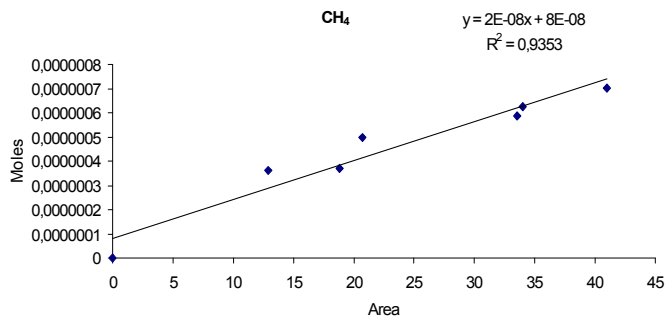
Aire	
Área	Moles
1,92	2,99E-08
3,16	3,45E-08
3,79	5,06E-08
5,5	5,36E-08
5,68	5,81E-08
8,14	7,76E-08



Monóxido de Carbono	
Área	Moles
0,67	1,08E-08
0,93	1,05E-08
1,27	1,75E-08
1,73	1,74E-08
1,94	2,04E-08
2,15	2,11E-08

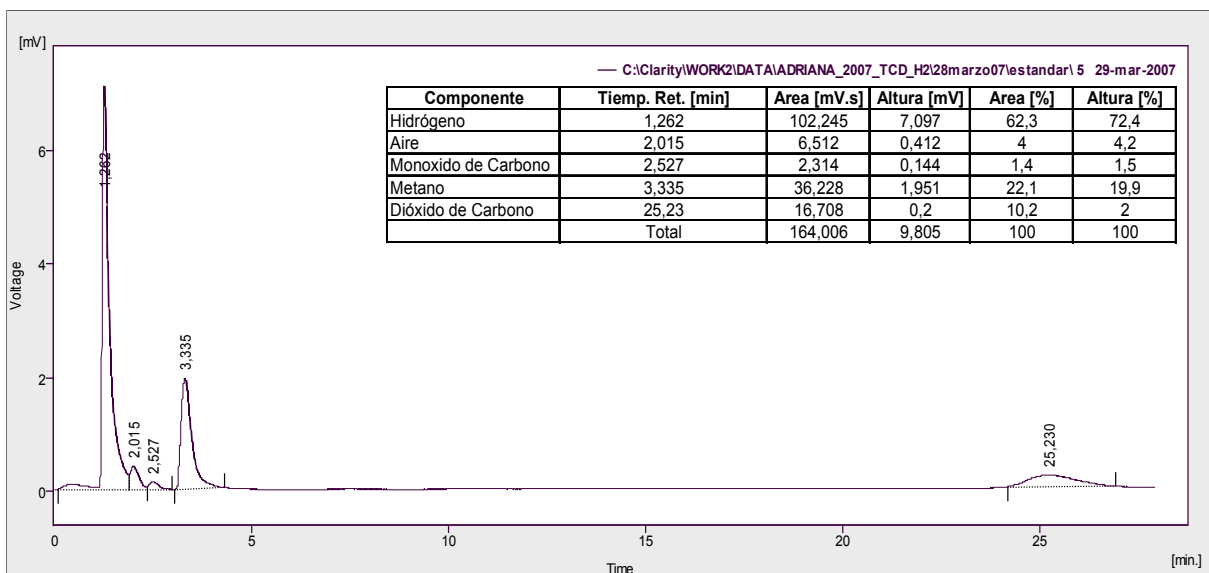
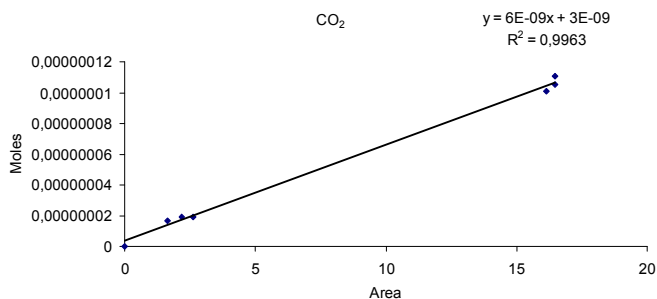


CH ₄	
Área	Moles
12,91	3,63E-07
18,84	3,71E-07
20,71	4,98E-07
33,51	5,88E-07
34,02	6,27E-07
40,97	7,04E-07



Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

CO ₂	
Área	Moles
1,623	1,66E-08
2,619	1,88E-08
2,183	1,91E-08
16,47	1,05E-07
16,48	1,11E-07
16,14	1,01E-07



Cromatograma estándar de 500 µl.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

APENDICE 2: Calculo para determinar la temperatura de vapor de agua experimental.

La base de cálculo agua/etanol es 4/1:

Calculo de la temperatura de vapor de agua para alcanzar la relación molar de 4, tomando como referencia la presión de vapor del etanol a temperatura ambiente por medio de la ecuación de Antoine:

$$\ln \frac{P_s}{P_c} = A - \frac{B}{C + T}$$

Donde:

- P_s Presión de saturación del compuesto, etanol o agua. (psi)
- P_c Presión Critica del compuesto (psi)
- A, B y C Constantes de la ecuación de Antoine
- T Temperatura en °F

Tabla: Constantes de Antoine.

Constantes	Agua	Etanol
A	6.53247	7.43437
B	7173.79	6162.36
C	389.4747	359.3826
P_c	3206.7	925.3

G. V. Reklaitis. Balances de Materia y energía. Edit. Mc Graw Hill. Pag. 619-624

Presión de saturación C_2H_5OH

$$\frac{P_s}{P_c} = e^{\left[7.43437 - \frac{6162.36}{359.3826 + 73.4}\right]} = 0.001108711$$

$$P_s = 0.001108711 * 925.3 = 1.0259 \text{ psi}$$

Presión de saturación del H_2O

Relación molar $H_2O / C_2H_5OH = 4$

$$4 = \frac{y_{agua}}{y_{EtOH}} = \frac{P_{S_{agua}}}{P_{S_{EtOH}}} \quad \text{Por lo tanto:}$$

$$P_{S_{agua}} = 4 * 1.0259 = 4.104 \text{ psi}$$

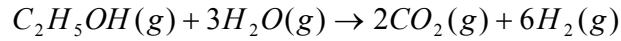
Despejando la temperatura:

$$T = \frac{B}{A - \ln \frac{P_s}{P_c}} - C; \quad T = \frac{7173.79}{6.53247 - \ln \frac{4.104}{3206.7}} - 389.4747 = 68^\circ C$$

Por lo tanto, la temperatura que debe tener el agua para alcanzar la relación molar de 4/1 es de **68 °C.**

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

APENDICE 3: ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA REACCIÓN DE REFORMADO DE BIOETANOL, LLEVADA A CABO A 650°C.



$$\nu = \sum \nu_i = 2 + 6 - 1 - 3 = 4$$

Las fracciones mol y_i de las especies presentes están relacionadas con el grado de reacción “ ε ” por

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + n_i \varepsilon}{n_0 + \nu \varepsilon} \quad (1)$$

Suponemos que el número de moles del etanol y el agua son

$$n_{C_2H_5OH} = 1$$

$$n_{H_2O} = 3$$

Los moles existentes inicialmente [19]

$$n_0 = 1 + 3 = 4$$

$$y_{C_2H_5OH} = \frac{1 - \varepsilon}{4 + 4\varepsilon} \quad (a)$$

$$y_{H_2O} = \frac{4 - \varepsilon}{4 + 4\varepsilon} \quad (b)$$

$$y_{H_2} = \frac{6\varepsilon}{4 + 4\varepsilon} \quad (c)$$

$$y_{CO_2} = \frac{2\varepsilon}{4 + 4\varepsilon} \quad (d)$$

Ecuación de equilibrio:

$$\ln k \equiv -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (2)$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (3)$$

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

La primera y la segunda integral estan dadas por las siguientes ecuaciones

$$\int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A \ln \tau + \left[\Delta B T_o + \left(\Delta C T_o^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_o^2} \right) \left(\frac{\tau+1}{2} \right) \right] (\tau-1) \quad (4)$$

$$\int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT = (\Delta A) T_o (\tau-1) + \frac{\Delta B}{2} T_o^2 (\tau^2-1) + \frac{\Delta C}{3} T_o^3 (\tau^3-1) + \frac{\Delta D}{T_o} \left(\frac{\tau-1}{\tau} \right) \quad (5)$$

$$\frac{\Delta H^o}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta A) T + \frac{\Delta B}{2} T^2 + \frac{\Delta C}{3} T^3 - \frac{\Delta D}{T} \quad (6)$$

$$\ln k = \frac{-J}{RT} + \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \quad (7)$$

Tabla 3.1. Capacidades caloríficas de gases en el estado de ideal

Constantes	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	CO ₂	H ₂
A	3,518	3,470	5.457	3.249
B	20.001X10-3	1.450 X10-3	1.045 X10-3	0.422 X10-3
C	-6.002X10-6	0	0	0
D	0	0.121X105	-1.157X105	0.083X105

Tabla 3.2. Entalpías estándar y energías de Apénd de formación a 298.15 K

Especies Químicas	ΔH° ₂₉₈	ΔG° ₂₉₈
C ₂ H ₅ OH	-235100	-168490
H ₂ O	-241818	-228572
CO ₂	-393509	-394359
H ₂	0	0

Con los datos de capacidad calorífica de la tabla Tabla 3.1 se tiene:

$$\begin{aligned} \Delta A &= 16.48 \\ \Delta B &= -0.019729 \\ \Delta C &= 0.000006002 \\ \Delta D &= -217900 \end{aligned}$$

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

La evaluación de las constantes J e I aplicando las ecuaciones (3) y (4) a 298.15 K, tomando los valores ΔH°_{298} y ΔG°_{298} para la reacción, y estos se encuentran a partir de los calores de formación y la energía libre de Apénd.

$$\begin{array}{lll} \Delta H^\circ_f & 173536 & \text{J/mol} \\ \Delta G^\circ_f & 65488 & \text{J/mol} \end{array}$$

Aplicando la ecuación (2) a 298.15 K, tenemos:

$$\ln k = -26.4190315$$

Al sustituir los valores conocidos en la ecuación (3) para T = 298.15, se obtiene:

$$\frac{J}{R} = 16052.25694$$

Sustituyendo los valores conocidos en la ecuación (4) para T = 298.15 K, se obtiene:

$$I = -62.39808923$$

Por tanto, la expresión general para la k es:

$$\ln k = \frac{-16052.48}{T} + 16.477 \ln T - 0.00986T + 1e^{-6}T^2 - 0.1427 - 62.39808923$$

La aplicación de esta ecuación para T = 600 °C = 873.15 K nos da

$$k = 22.8284$$

Con base en la ecuación se sabe que:

$$k = \frac{y_{CO_2}^2 y_{H_2}^6}{y_{H_2O}^3 y_{OH}} \quad (5)$$

Sustituyendo las ecuaciones (a, b, c, d) en (5) y resolviendo el sistema de ecuaciones tenemos:

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

$$\varepsilon = 0.9590$$

Por lo tanto las conversiones para dicha reacción a 500°C son:

$$y_{C_2H_5OH} = 0.00523$$

$$y_{H_2O} = 0.0157$$

$$y_{H_2} = 0.7343$$

$$y_{CO_2} = 0.2447$$

Realizando el mismo procedimiento anteriormente descrito para un intervalo de temperaturas de 100 a 700°C, se muestran las gráficas de Temperatura vs. Conversión y Temperatura vs. K las cuales describen el comportamiento de la reacción de dichas condiciones de operación.

Tabla 3.3. *Selectividad a diferentes temperaturas para la reacción de bioetanol – agua.

T°C	ε	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	H ₂	CO ₂
100	0.1262	0.1940	0.5819	0.1681	0.0560
200	0.4463	0.0957	0.2871	0.4629	0.1543
300	0.7694	0.0326	0.0978	0.6522	0.2174
400	0.9106	0.0117	0.0351	0.7149	0.2383
500	0.9590	0.0052	0.0157	0.7343	0.2448
600	0.9774	0.0029	0.0086	0.7414	0.2471
700	0.9855	0.0018	0.0055	0.7445	0.2482

*Base moles de productos.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

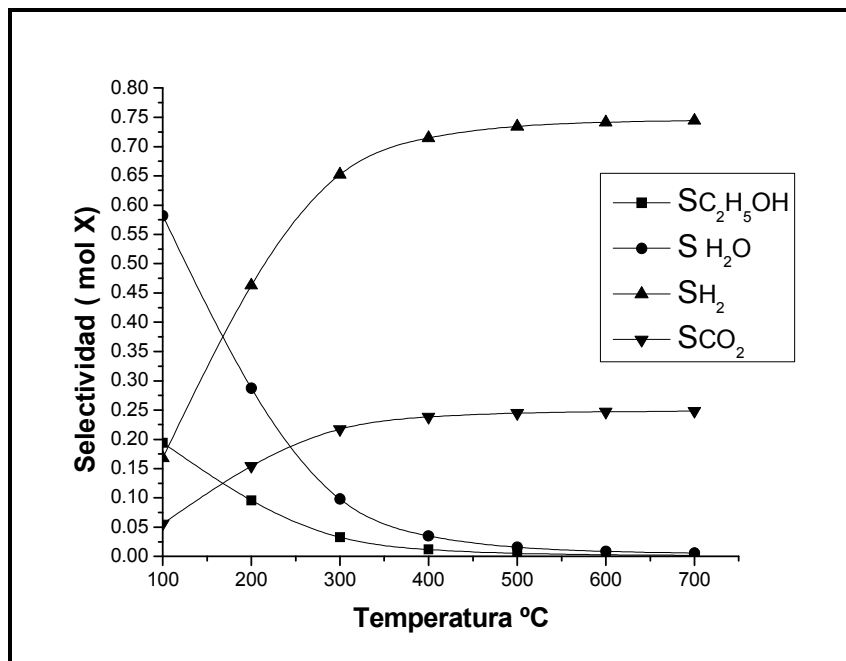


Figura A-2 Descripción del comportamiento de la reacción del Reformado de bioetanol con vapor Termodinámicamente.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Apéndice 4: DESACTIVACIÓN

Los primeros estudios se realizaron a priori ya que su resultado final condicionaría el resto de las corridas experimentales.

Se realizaron experimentos utilizando los tres catalizadores y se propuso trabajar por 20 horas de reacción para ver si en este período de tiempo había algún indicio de desactivación.

Si no hay desactivación en la gráfica se observará que la conversión no varía con el tiempo, pues el reactor de lecho fijo trabaja en continuo y su actividad debe ser la misma durante todo el proceso. Si hubiera desactivación se observaría un descenso de la conversión respecto al tiempo, ya que por algún mecanismo de desactivación podría provocar un descenso en la actividad.

A continuación se muestran los datos de las corridas en la Tabla A-4 y el gráfico donde se muestra la conversión frente al tiempo.

Tabla A-4
Estudio de la desactivación de los catalizadores de Ni.

Corrida 3/3 RV, 10%Ni-W/CeO₂, 0.765g, 500°C								
Tiempo (horas)	1	3	6	9	12	15	17	20
SH ₂	65.78	65.78	62.56	65.79	65.78	61.34	64.87	64.87
%Conversión	100	100	98.9	100	100	95.28	95.28	95.28
Corrida 2/3 RV, 10%Ni-W/Al₂O₃, 0.765, 500°C.								
Tiempo (horas)	1	3	6	9	12	15	17	20
SH ₂	65.78	65.78	64.25	65.78	63.88	63.04	62.54	62.54
%Conversión	100	100	96.4	100	94.45	89.76	87.7	87.7
Corrida 3/3 RV, 10%Ni-W/HT, 0.765g, 500°C.								
Tiempo (horas)	1	3	6	9	12	15	17	20
SH ₂	75	75	75	75	75	75	75	75
%Conversión	100	100	100	100	100	100	100	100

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

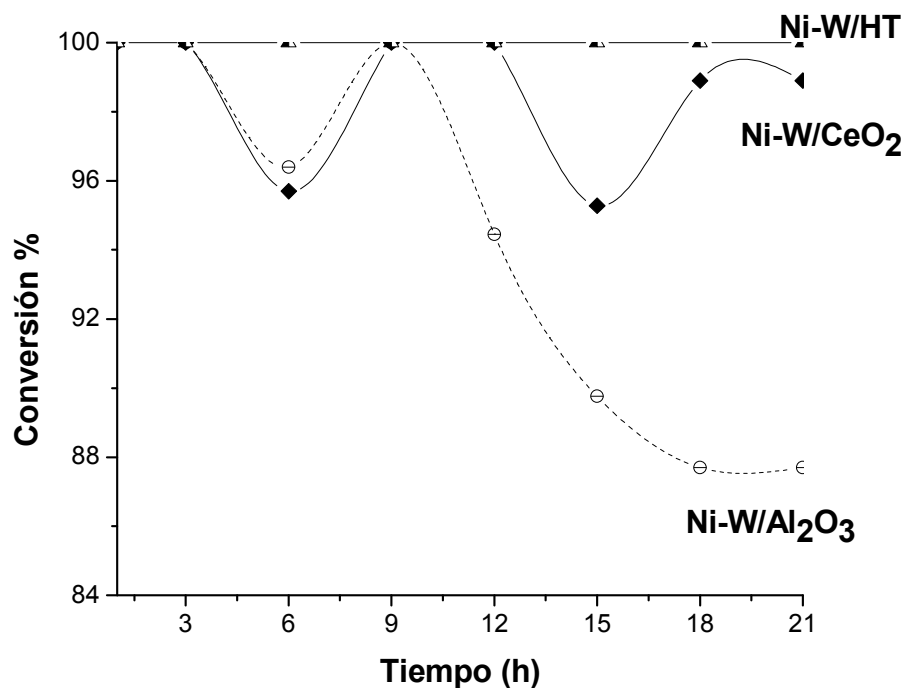


Figura A4-1. Desactivación de los catalizadores de la serie de Ni-W/ soportados a 20h de reacción continua en RV.

Observando el gráfico podemos decir que en este período de tiempo para el catalizador Ni-W/HT no se observa desactivación alguna, ya que la conversión permanece constante durante el tiempo de reacción. Para el catalizador Ni-W/CeO₂ se observa una caída a 6h de reacción, otra caída a 15 h y por último permanece constante a 21 h de reacción con una conversión final de 98.9%. Asimismo el catalizador que mostró una desactivación más considerable fue el catalizador Ni-W/Al₂O₃, el cual a partir de 12hrs empieza a descender su conversión hasta estabilizarse a 21 h con una conversión de 87.7%.

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

Tabla A-5:

Estudio de la desactivación de los catalizadores de Pt.

Corrida 2/3 RV, 0.375%Ni-0.5%W/CeO₂, 0.765g, 500°C

Tiempo (horas)	1	3	6	9	12	15	17	20
SH ₂	82.25	82.25	82.25	82.25	82.25	77.57	77.57	77.57
%Conversión	100	100	100	100	100	94.45	94.45	94.45

Corrida 3/3 RV, 0.375%Ni-1%W/Al₂O₃, 0.865, 500°C.

Tiempo (horas)	1	3	6	9	12	15	17	20
SH ₂	81.68	81.68	81.68	81.68	78.85	76.17	74.38	74.38
%Conversión	100	100	100	100	94.55	92.65	91.74	91.74

Corrida 3/3 RV, 0.375%Ni-2%W/HT, 0.965g, 500°C.

Tiempo (horas)	1	3	6	9	12	15	17	20
SH ₂	88.89	88.89	88.89	84.67	82.59	82.46	82.59	82.59
%Conversión	100	100	100	94.48	93.56	93.45	93.45	93.45

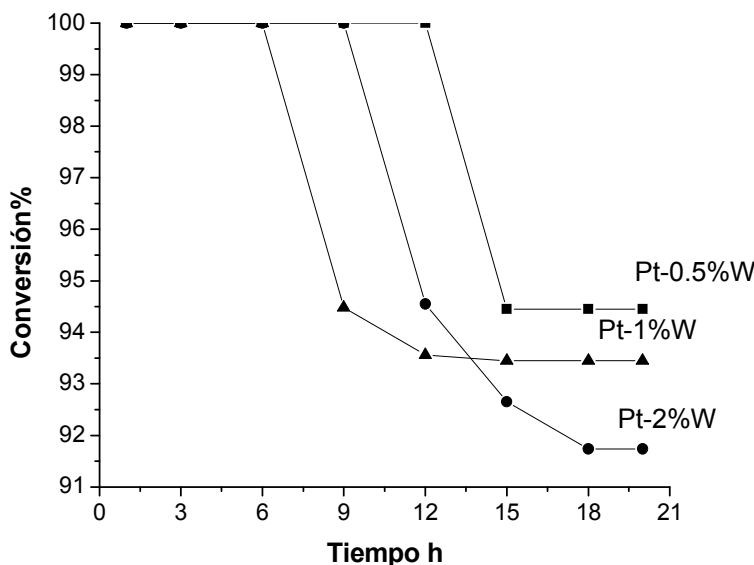


Figura A4-2. Desactivación de los catalizadores Pt-W/Al₂O₃ a 20h de reacción continua en RV.

Para estos catalizadores se obtuvo que el mejor catalizador fue el del 0.5%W, el cual fue estable hasta 12 horas de reacción continua, después tuvo un decremento de menos del 1% y se mantuvo constante hasta las 20h que duro la desactivación.

Apéndice 5: Energía de Activación y Catálisis.

Las reacciones químicas, catalizadas o no, se producen a velocidades mas o menos lentas, no realizándose instantáneamente, debido, principalmente, a la forma de distribución molecular de la energía, que asegura que, en cualquier instante, sólo unas pocas moléculas de las sustancias reaccionantes se encuentren en un nivel energético alto. La energía crítica para una reacción específica, conocida como energía de activación, se puede representar gráficamente como la altura de una barrera potencial que se opone a la reacción.

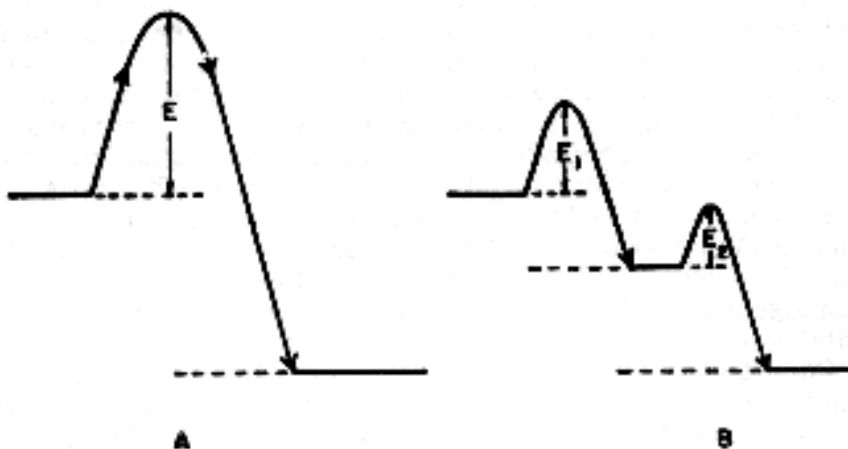


Figura 3-1 Representación gráfica del factor de energía de activación en: (A) Reacción no catalizada, y (B) reacción catalizada. [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]

La velocidad k , de una reacción química, se determina por la ecuación integrada de Arrhenius:

$$K = a^{-E_{act}/RT} \quad (3-1)$$

Debido al carácter exponencial de la ecuación de Arrhenius, un cambio pequeño en la energía de activación producirá un efecto grande sobre la velocidad de reacción.

Los catalizadores incrementan la velocidad de reacción por su influencia sobre la energía de activación.

Un catalizador divide el transcurso de una reacción en dos etapas sucesivas que son, la combinación de catalizador y reactivos, para dar un compuesto intermedio inestable, y la destrucción de este compuesto, para obtener un producto nuevo, al tiempo que libera el catalizador. Esto, como consecuencia, permite sobrepasar la barrera antes mencionada en dos pequeñas etapas mejor que si fuera en una

Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados.

soja. En otras palabras, dos reacciones con energías de activación relativamente bajas substituyen a una sola reacción con energía de activación elevada. La alteración causada de esta manera, en la velocidad de reacción, se mide por la diferencia entre la energía de activación de la reacción no catalizada y la inferior a las dos etapas de la reacción catalizada. Debido a la relación exponencial, mencionada anteriormente, está claro que la reacción catalizada se puede desarrollar a una velocidad que excede en mucho a la de la reacción no catalizada.

Todos los catalizadores actúan bajando la energía de activación sin modificar las de los reactivos o productos. La catálisis tiene una gran importancia económica y se hace imprescindible en la industria química.

Referencias:

- 1-1 International Energy Agency, "World Energy Outlook 2006", IEA Publications, Paris, 2006.
- 1-2 M. Momirlan, T.N. Veziroglu; *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005) 795.
- 1-3 A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari; *Energy Fuels*, 19 (2005) 2098.
- 1-4 K.A. Gray, L. Zhao, M. Emptage; *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 10 (2006) 141.
- 1-5 Mariño, F.; Boveri, M.; Baronetti, G.; Laborde, M. Hydrogen Production via Catalytic Gasification of Ethanol. A Mechanism Proposal over Copper-Nickel Catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 67-71.
- 1-6 Llorca, J.; Dalmon, J.-A.; de la Piscina, P. R.; Homs, N. In Situ Magnetic Characterisation of Supported Cobalt Catalysts under Steam- Reforming of Ethanol. *Appl. Catal., A* 243 (2003) 261-269.
- 1-7 Haga, F.; Nakajima, T.; Miya, H.; Mishima, S. Catalytic Properties of Supported Cobalt Catalysts for Steam Reforming of Ethanol. *Catal. Lett.* 48 (1997) 223-227.
- 1-8 Fierro, V.; Akdim, O.; Mirodatos, C. On-board Hydrogen Production in a Hybrid Electric Vehicle by Bio-Ethanol Oxidative Steam Reforming over Ni and Noble Metal Based Catalysts. *Green Chem.* 5 (2003) 20-24.
- 1-9 Mariño, F.; Boveri, M.; Baronetti, G.; Laborde, M. Hydrogen Production from Steam Reforming of Bioethanol Using Cu/Ni/K γ -Al₂O₃ Catalysts. Effect of Ni. *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 665-668.
- 1-10 Diagne, C.; Idriss, H.; Kiennemann, A. Hydrogen Production by Ethanol Reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ Catalysts. *Catal. Commun*, 3 (2002) 565-571.

- 1-11** Vaidya Prakash D., Rodrigues Alirio E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal*. 117 (2006).

Referencias.

- 2-1. Juan R. González Velasco, José A. González Marcos. *"Cinética química aplicada"*, Editorial Síntesis, 1999.
- 2-2. Le Page J.F., Cosyns J. Applied Heterogeneous Catalysis. Editions TECHNIP. (1987) Cap. 3.
- 2-3. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. WILEY-VCH GmbH and Co. KGaA. (2003) Cap.1
- 2-4. Le Page J.F., Cosyns J. Applied Heterogeneous Catalysis. Editions TECHNIP. (1987) Cap. 1.
- 2-5. Bowker M. The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis. Oxford University Press, Oxford. (1998) Cap.1.
- 2-6. Thomas J. M., Thomas W. J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. VCH, Weinheim. (1997) Cap. 2.
- 2-7. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. WILEY-VCH GmbH and Co. KGaA. (2003) Cap.2
- 2-8. Gasser R.P.H, Introduction to chemisorption and catalysis by metals, Oxford science publications, New York. [1985].
- 2-9. Colussi Sara, Trovarelli Alessandro, Groppi Gianpiero, Llorca Jordi. The effect of CeO₂ on the dynamics of Pd–PdO transformation over Pd/Al₂O₃ combustion catalysts Catalysis Communications, Volume 8, (2007) 1263-1266.
- 2-10. Bartholomew, C.H.. Studies in surface science and catalysis. Catalyst Deactivation, (1997) 585-592.
- 2-11. Satterfield,C.N. "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", 2nd ed. Mc. Graw Hill,New York, (1991)
- 2-12. Huges, T.R., Jacobsen, R.C., Gibson, K.R., Schornack L.G. and McCabe, J.R., Oil & Gas j., 121,5 (1976).
- 2-13. Ioffe,M.S.,Kuznetzov,B.N., Ryndin,Yu.A. and Yermakov, Yu.I. ,Proced.6th International Congress on Catalysis(1977).
- 2-14. Kutznesov, B.N., Yermakov, Yu.I., Collman,J.P. and Boudart,M., J.Mol.Catal.4,49. (1978)
- 2-15. Venuto,P.B. and Whyte,T.E. Hill,C.N.J., U.S. Patent, 3661769 (1972)

- 2-16.** Contreras J.L. and Fuentes, G.A., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol.101 p.1195-1204 Edit. B.Delmon and J.T. Yates, Elsevier (1996)
- 2-17.** Tittarelli, P. Iannibello A.; and Villa P.L. *Journal of Solid State Chemistry* 37, 95-102 (1981)
- 2-18.** Biloen, P. and Pott, G.T., *J. of Catal.* 30, 169-174 (1973).
- 2-19.** Soled, S.L., Mc Vicker, G.B., Murrell, L.L., Sherman, L.G., Dispenziere N.C. Jr., Hsu, S.L. and Waldman, D., *J. Catal.*, 111, 286-295 (1988).
- 2-20.** Regalbuto JR., Fleish, TH and Wolf, EE, *J Catal* 107, 114 (1987)
- 2-21.** Contreras, J.L. Del Toro C.G., Shifter, I. and Fuentes, G.A., *Stud. Surf. Sci and Catal.* Vol.38, p.51-59. (1988),
- 2-22.** M'Boungou J.S. Schmitt, J.L., Maire, G. and Garin, F., *Catal. Lett.* 10391-400 (1991)
- 2-23.** M'Bongou, J.S.M., Hilarie, L., Marie, G. and Garin, F., *Catalysis Letters*, 10 401-412. (1991)
- 2-24.** Farbotko M. J. Garin F. Girard. P. and Maire .G. *J. Catal* 256-267 (1996)
- 2-25.** O. Alexeev, M. shelef, and B.C. Gates. *Journal of Catalysis* 164, 1-15 (1996)
- 2-26.** Salvati, L. Jr., L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R., Brown and D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 85, 3700 (1981).
- 2-27.** Maciver D. S., Tobin H. H. y Barth R. T., *J. Catal.* 2 (1963) 485.
- 2-28.** Knözinger H. y Ratnasamy P., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 17 (1) (1987) 31.
- 2-29.** Trovarelli, A. *Catalysis by Ceria and Related Material Catalytic. Science Series 2; World Scientific Publishing Company: London, UK (2002).*
- 2-30.** Trovarelli, A., De Leitenburg, C. y Dolcetti, G. (1997). Design better cerium-based oxidation catalysts. *CHEMTECH* 27, (6) 32-37.
- 2-31.** Lyons, D.M., Ryan K.M. y Morris, M.A. Preparation of ordered mesoporous ceria with enhanced thermal stability. *Journal of Material Chemistry*, 12, (2002) 1207-1212.

- 2-32.** Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., "Hydrotalcite-Type Anionic Catalyst: Preparation, Properties, and Applications", *Catalysis Today*, 11 (1991) 176-191.
- 2-33.** Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., "Hydrotalcite-Type Anionic Catalyst: Preparation, Properties, and Applications", *Catalysis Today*, 11 (1991) 176-181.
- 2-34.** Davis, R. J.; Derouane, E. G. G., *Nature*, 349 (1991) 313.
- 2-35.** Satterfield C. N., *Heterogeneous Catalysis in Practice.*, McGraw-Hill Book Company, USA (1980).
- 2-36.** Goula Maria A., Sotiria K. Kontou and Panagiotis E. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 49 (2004) 135-144.
- 2-37.** Diagne Cheikh, Idriss Hicham, Pearson Kenji. Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂. *Comptes Rendus Chimie*, 7 (2004) 617-622.
- 2-38.** Sánchez-Sánchez M.C., Navarro R.M., Fierro J.L.G. Ethanol steam reforming over Ni/MxO_y-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1462 – 1471.
- 2-39.** Batista Marcelo S., Santos Ruyde K. S., Assaf Elisabete M., Assaf José M. and Ticianelli Edson A. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. *Journal of Power Sources*. 134 (2004) 27-32.
- 2-40.** Llorca Jordi, Homs Narcís, Sales Joaquim and De la Piscina Pilar Ramírez. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. *Journal of Catalysis*. 209 (2002) 306-317.
- 2-41.** Llorca Jordi, De la Piscina Pilar Ramírez, Dalmon Jean-Alain, Sales Joaquim, Homs Narcís. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(2003) 355-369.
- 2-42.** Llorca Jordi, De la Piscina Pilar Ramírez, Dalmon Jean-Alain, Sales Joaquim, Homs Narcís. In situ magnetic characterisation of supported cobalt

- catalysts under steam-reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*, 243, (2003) 261-269.
- 2-43.** Comas José, Mariño Fernando, Laborde Miguel, Amadeo Norma. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 98 (2004) 61-68.
- 2-44.** Anabtawi J. A., Mann R. S., Khulbe K. C. Hydrogenation of pyridine over Ni-W/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis*, Volume 63-2 (1980) 456-462.
- 2-45.** Voorhoeve R. J. H. Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation catalysts. *Journal of Catalysis*, Volume 23-2 (1971) 236-242.
- 2-46.** Reinhoudt H.R., Langeveld A.D., Mariscal R., de Beer V.H.J. The design of base metal catalysts for hydrotreating reactions; Temperature programmed sulphidation of NiW/Al₂O₃ catalysts and their activity in the hydrodesulphurisation of thiophene and dibenzothiophene *Studies in Surface. Science and Catalysis*, 106 (1997) 263-271.
- 2-47.** Ahuja S. P., Derrien M. L., Le Page J. F. Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts *Product R&D*, 9-3 (1970) 272–281.
- 2-48.** Voorhoeve R.J.H. y Stuver.J C.M. Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* 23 (1971) 228. *Journal of Catalysis*, Volume 23, Issue 2, November 1971, Pages 228-235.
- 2-49.** Voorhoeve R.J.H. *Journal of Catalysis* 23 (1971) 236. Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation catalysts *Journal of Catalysis*, Volume 23, Issue 2, November 1971, Pages 236-242.
- 2-50.** Voorhoeve R.J.H. y Stuver,J.C.M. The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* 23-2 (1971) 243-252.
- 2-51.** Velu, S.; Satoh, N.; Gopinath, C. S.; Suzuki, K. Oxidative Reforming of Bio-Ethanol over CuNiZnAl Mixed Oxide Catalysts for Hydrogen Production. *Catal. Lett.* 82 (2002) 145-152.

- 2-52.** Cavallaro, S. Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts. *Energy Fuels* 14 (2000) 1195-1199.
- 2-53.** Llorca, J.; Homs, N.; Sales, J.; Fierro, J.-L. G.; de la Piscina, P. R. Effect of Sodium Addition on the Performance of Co-ZnO-Based Catalysts for Hydrogen Production from Bioethanol. *J. Catal.* 222 (2004) 470-480.
- 2-54.** Fatsikostas, A. N.; Verykios, X. E. Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol over Ni-Based Catalysts. *J. Catal.* 225 (2004) 439-452.
- 2-55.** Therdthianwong, A.; Sakulkoakiet, T.; Therdthianwong, S. Hydrogen Production by Catalytic Ethanol Steam Reforming. *ScienceAsia* 27 (2001) 193-198.
- 2-56.** Llorca, J.; de la Piscina, P. R.; Sales, J.; Homs, N. Direct Production of Hydrogen from Ethanolic Aqueous Solutions over Oxide Catalysts. *Chem. Commun.* (2001) 641-642.
- 2-57.** Goula, M. A.; Kontou, S. K.; Tsiakaras, P. E. Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over a Commercial Pd/ γ -Al₂O₃ Catalyst. *Appl. Catal., B* 49 (2004) 135-144.
- 2-58.** Fatsikostas, A. N.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. Steam Reforming of Biomass-Derived Ethanol for the Production of Hydrogen for Fuel Cell Applications. *Chem. Commun.* (2001) 851-852.
- 2-59.** Zhao, S.; Luo, T.; Gorte, R. J. Deactivation of the Water-Gas-Shift Activity of Pd/Ceria by Mo. *J. Catal.* 221 (2004) 413-420.
- 2-60.** Deluga, G. A.; Salge, J. R.; Schmidt, L. D.; Verykios, X. E. Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming. *Science* 303 (2004) 993-997.
- 2-61.** Burcu Selen Ahmet K., Production of hydrogen over bimetallic Pt-Ni/Al₂O₃. Indirect partial oxidation of propane. *Applied Catalysis A: General* 280 (2005) 181-188.

Referencias.

- 3-1. Galli A., Lopez Nieto J.M., Dejoz A. Vázquez M.I. The effect of Potassium on the Selective Oxidation of n-Butane and Ethane over Al₂O₃ –Supported Vanadia Catalysts. *Catalysis Letters*. (1995)
- 3-2. Lyons D.M., Ryan K.M. y Morris M.A. Preparation of ordered mesoporous ceria with enhanced thermal stability. *Journal of Material Chemistry*. 12 (2002) 1207-1212.
- 3-3. Cavan F., Trifiro F., Vaccari A. Hydrotalcite-Type Anionic Catalyst: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today*, 11 (1991) 281.
- 3-4. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. WILEY-VCH GmbH and Co. KGaA. (2003) 183-188.
- 3-5. SMART, L. y MOORE, E.: Química del Estado Sólido. Una Introducción. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana. (1995) Cap.3
- 3-6. Gregg S. J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press. (1982) Cap.4
- 3-7. Presentación de Datos de Fisisorción en Sistemas gas /sólido IUPAC 1984.
- 3-8. Scott Fogler H. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. Prentice Hall. (2001) 634-641.
- 3-9. Javier Bilbao Elorriaga. “Aspectos generales de la desactivación y regeneración de catalizadores”. Programa de Postgrado Ingeniería química del petróleo y petroleoquímica.

Referencias.

- 4-1** Y. Lwin, W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, Z. Yaakob, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (1) (2000) 47–53.
- 4-2** J.N. Amor, *Appl. Catal. A* 176 (1999) 159–176.
- 4-3** Vieira Fajardo Humberto, Dias Probst Luis Fernando. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts. *Applied Catalysis A: General* 306 (2006) 134-141.
- 4-4** Fatsikostas AN, Verykios XE. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *J. Catal.* 225 (2004) 439-52.
- 4-5** Erdohelyi A., Rasko J., Kecskes T., Baan K. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. *Catal Today* 233 (2005) 464-477).
- 4-6** Comas J., Marino F., Laborde M., Amadeo N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chem Eng. J.* 98 (2004) 61-68.
- 4-7** Llorca J., Piscina PR., Dalmon JÁ, Sales J. Homs N. CO-free hydrogen from steam reforming of bioethanol. *Appl. Catal B* 43 (2003) 355-369.
- 4-8** Marino F., Baronetti G., Jobbagy M., Laborde M. Cu-Ni-K/ Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction. *Appl. Catal A* 238 (41-54).
- 4-9** Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today*, 11 (1991) 192-194. Llorca Jordi, Homs Narcís, Sales Joaquim and De la Piscina Pilar Ramírez. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. *Journal of Catalysis*. 209 (2002) 306-317.
- 4-10** Therdtianwong, A.; Sakulkoakiet, T.; Therdtianwong, S. Hydrogen Production by Catalytic Ethanol Steam Reforming. *ScienceAsia* 27 (2001) 193-198.

- 4-11** Aboudheir A., Akande AJ., Dalai AK. Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al₂O₃. *Int. J. Hydrogen Energy*. 31 (2006) 752-761.
- 4-12** Cavallaro, S. Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts. *Energy Fuels* 14 (2000) 1195-1199.
- 4-13** Goula, M. A.; Kontou, S. K.; Tsiakaras, P. E. Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over a Commercial Pd/ γ -Al₂O₃ Catalyst. *Appl. Catal., B* 49 (2004) 135-144.
- 4-14** Mas Verónica, Baronetti Graciela, Amadeo Norma, and Laborde Miguel. Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor: Kinetic study. *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 602-607.
- 4-15** D.R. Sahoo, S. Vajpai, S. Patel, K.K. Pant. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst. *Chem. Eng. J.* 125 (2007) 139-147.
- 4-16** D.A. Morgenstern, J.P. Fornango. Low-Temperature Reforming of Ethanol over Copper-Plated Raney Nickel: A New Route to Sustainable Hydrogen for Transportation. *Energy Fuels* 19 (2005) 1708-1716.
- 4-17** J. Sun, X.-P. Qiu, F. Wu, W.-T. Zhu. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 437 -445.
- 4-18** P.D. Vaidya, A. Rodrigues. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chem Eng. J.* 117 (2006) 39-49.
- 4-19** K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar, S.C. Dhingra. Steam Reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic Analysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. 21 (1996) 13-1

Referencias.

- 5-1. Pengpanich S. Meeyoo V., Rirksomboon T. Methane partial oxidation over Ni/CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts. Catal. Today (2004) 93-105.
- 5-2. Comas José, Mariño Fernando, Laborde Miguel, Amadeo Norma. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. Chemical Engineering Journal, 98 (2004) 61-68.
- 5-3. Burwell R.L. Terminology in Heterogeneous Catalysis, IUPAC, part II of Appendix II, Pure Appl. Chem. 45-(1976) 71-86.

Referencias.

- 7-1. Contreras L. Jose Luis. Hidroconversión de n-Heptano en catalizadores de Pt/WOx/ γ -Al₂O₃ preparados por sol-gel (Efecto de los WOx sobre la acidez Lewis). Tesis Doctoral UAM-I (2006) 25-30.
- 7-2. Tittarelli, P. Iannibello A.; and Villa P.L. Journal of Solid State Chemistry, 37 (1981) 95-102.