



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

Estudio de reacciones catalíticas
para la producción de hidrógeno a partir de etanol

Andrés Mauricio Anzola Escobar

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2014

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito de la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas durante el período comprendido entre el 18 de agosto de 2008 y el 7 de marzo de 2014, bajo la dirección del Dr. Daniel Oscar Borio y la Dra. Noemí Susana Schbib.

Andrés Mauricio Anzola Escobar



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el / / , mereciendo la calificación de(.....)

AGRADECIMIENTOS

Sabiendo que jamás encontraré la forma de agradecer su constante apoyo y confianza, quiero que sepan que los esfuerzos y logros obtenidos en esta etapa han sido también suyos e inspirados en ustedes. A todas y cada una de las personas en instituciones que mencionaré Infinitas Gracias!...

A Daniel quien desde la distancia me dio la oportunidad de realizar esta Tesis, por su gran perspectiva, su visión ética y moral de las cosas. A Susy por estar siempre para todo, por las palabras de ánimo y su actitud, una madre en PLAPIQUI. A los dos por contagiar ese amor a la academia. A Eduardo y a Jordi por orientarme durante la estancia en Barcelona, por su buena disposición y colaboración.

A mi Familia, quienes de corazón siempre están tan cerca que la distancia se hace corta, mi mamá por su enorme corazón y positivismo. A mi papá por su cariño, preocupación y apoyo. A mi hermano, por creer en esta etapa y a quien le debo eternamente el hecho de estar aquí, por ser amigo y confidente. A Martín quien me motiva cada día a hacer lo mejor. A la monita por cuidar y estar con las personas que amo. A toda mi familia que siempre estuvo presente para dar una mano, un abrazo y una sonrisa. A Sol por permitirme ser su compañero de vida, por su amor incondicional, por aparecer en el momento y en el lugar indicado. Eres mi alegría de vivir, de ser, de aprender, de amar...

Al grupo de reactores, Marisa, Vero B., Juliana, Vero R., Diego, Espi, Fer, Lau, Agus, Ivi, Pepe, Naza, Consu, Marta y Edu, por ser un grupo especial dentro y fuera de PLAPIQUI y por hacer un ambiente ideal para trabajar. A mis amigos de PLAPIQUI, que de nombrarlos y describir sus virtudes haría otra Tesis. Por la compañía, por las juntadas, por ser parte de la vida. A mis amigos en Colombia, que a pesar de la distancia y la escasa comunicación siempre estuvieron presentes, a la Selecta! "parceros por siempre", a los de la nacho. A mi Familia Colombiana en Bahía, no sabía que uno podría sentirse en casa tan lejos.

A la Universidad Nacional de Colombia por la formación recibida. A la Universidad Nacional del Sur y a CONICET por haberme facilitado los medios para llevar a cabo este trabajo de Tesis.

A la República Argentina por permitirme ser parte de la historia de este hermoso país.

A mis Padres, mi Hermano y a Martín.

RESUMEN

La presente Tesis incluye un estudio teórico y experimental del reformado de etanol con vapor (ESR) utilizando dos diferentes catalizadores estructurados.

Datos experimentales de ESR obtenidos previamente con un catalizador monolítico de Rh-Pd/CeO₂, son empleados aquí para el desarrollo de un modelo cinético del proceso. Se ajustan los parámetros de las expresiones de velocidad de cuatro reacciones catalíticas. Se propone un modelo cinético del tipo ley de la potencia, que representa razonablemente las principales tendencias de los datos experimentales dentro de un rango de condiciones de alimentación, temperatura y presión.

La cinética obtenida es incorporada al modelo matemático de un micro-reactor de canales paralelos, propuesto para llevar a cabo el ESR en condiciones no isotérmicas. El reactor se asume calefaccionado a co-corriente por medio de gases provenientes de una cámara de combustión externa. Mediante simulación, se analiza la influencia de diferentes variables operativas y de diseño sobre el rendimiento a H₂ y los niveles de CH₄ residual. El rendimiento a H₂ resulta muy sensible a la carga térmica. La presión de operación impacta fuertemente sobre la velocidad de producción de H₂.

El mismo catalizador monolítico de Rh-Pd/CeO₂ es empleado en un estudio experimental de reformado oxidativo de etanol (OSR). Se analiza el efecto de la composición de la alimentación (con énfasis en la relación O₂/C) y la temperatura sobre la distribución de productos. Se encontró un fuerte efecto del contenido de O₂ sobre los rendimientos a H₂ y el balance energético del proceso. Los resultados de OSR se comparan con los de ESR, observándose en el primer caso rendimientos a H₂ menores.

Por último, se estudia experimentalmente el proceso de ESR sobre un catalizador monolítico de Co sobre hidrotalcitas. Los experimentos se diseñaron para confirmar un comportamiento medido previamente, que denotaba una tendencia no-monótona del rendimiento a H₂ con la temperatura, a bajas presiones. Este efecto no pudo ser confirmado en los experimentos realizados, aunque se observó una tendencia análoga en función del tiempo de residencia. En otras condiciones se detectó deposición de carbón sobre el catalizador. Se concluye que el mecanismo de ESR sobre Co-hidrotalcitas no está aún claro y deberían realizarse nuevos estudios al respecto.

ABSTRACT

A theoretical and experimental study of Ethanol Steam Reforming (ESR) is carried out in the present Thesis, by using two different monolithic catalysts.

Experimental data obtained previously using a Rh-Pd/CeO₂ monolithic catalyst are used here to develop a kinetic model of the ESR process. A power-law kinetic model is proposed for four different catalytic reactions. After fitting the kinetic parameters, the model reproduces satisfactorily the main trends of the experimental variables, within a range of feed conditions, temperatures and pressures.

The kinetics is included in the mathematical model of a microreactor with parallel channels, which is applied to carry out the ESR process under non isothermal conditions. The reactor is heated convectively using off-gas coming from an external chamber. A co-current scheme is assumed. The influence of the main operating and design variables on the H₂ yield and the CH₄ slip is studied by simulation. The H₂ yield is strongly affected by the heat duty. The reaction pressure affects markedly the reaction rates, the residence time and the heat supply, which determine the H₂ production rates.

The same monolith catalyst of Rh-Pd/CeO₂ is used to carry out an experimental study of Oxidative Steam Reforming (OSR) of ethanol. The effect of the feed composition (particularly the O₂/C ratio) and the reaction temperature on the product distribution is analyzed. The O₂/C ratio has a considerable influence on the H₂ yield and the heat balance. The results obtained for OSR are compared with those of ESR.

Finally, an experimental study of the ESR process using a Co-hidrotalcite monolithic catalyst is performed. The non-monotonous behavior of the H₂ yield with respect to temperature, previously measured for low pressures, could not be confirmed in the laboratory of PLAPIQUI. However, maxima in the H₂ yield with respect to the residence time were found. For certain operating conditions, carbon deposition on the monolith was detected. It can be concluded that further studies should be necessary to clarify the reaction mechanism of ESR on Co-hidrotalcite.

Índice

Capítulo I: Introducción General

| | |
|---|-----------|
| I.1. Panorama energético | 3 |
| <i>I.1.1 El desafío de la energía</i> | 3 |
| <i>I.1.2 Energías renovables: un pequeño resumen</i> | 4 |
| <i>I.1.3 La necesidad de almacenar energía</i> | 5 |
| I.2. Hidrógeno | 7 |
| <i>I.2.1 Importancia del hidrógeno</i> | 7 |
| <i>I.2.2 Hidrógeno como un futuro vector energético</i> | 8 |
| I.3. Producción de hidrógeno | 12 |
| <i>I.3.1 Clasificación de los procesos</i> | 12 |
| I.3.1.1 Procesos electrolíticos | 12 |
| I.3.1.2 Procesos fotolíticos | 13 |
| I.3.1.3 Procesos térmicos | 13 |
| <i>I.3.2 Producción centralizada frente a producción distribuida</i> | 16 |
| I.3.2.1 Producción distribuida | 16 |
| I.3.2.2 Producción centralizada | 17 |
| I.3.2.3 Producción semi-centralizada | 17 |
| I.4. Las celdas de combustible como fuente de energía | 17 |
| <i>I.4.1 Conceptos básicos</i> | 17 |
| <i>I.4.2 Principio de funcionamiento de una celda de combustible</i> | 19 |
| <i>I.4.3 Tipos de celdas de combustible</i> | 20 |
| <i>I.4.4 Aplicaciones de las celdas de combustible</i> | 21 |
| <i>I.4.5 Eficiencia y demanda de hidrógeno de las celdas de combustible PEM</i> | 22 |
| I.5. Alcance y organización de la tesis | 24 |
| <i>I.5.1 Objetivos</i> | 24 |
| <i>I.5.2 Organización general de la Tesis</i> | 24 |

Capítulo II: Reformado de etanol

| | | |
|--------------|---|-----------|
| II.1. | El reformado de etanol con vapor de agua (ESR) | 29 |
| II.1.1 | <i>Química del reformado de etanol</i> | 31 |
| II.1.2 | <i>Aspectos termodinámicos del reformado</i> | 32 |
| II.1.3 | <i>Esquema de reacciones y cinética del ESR</i> | 35 |
| II.2. | Catalizadores de reformado de etanol con vapor | 36 |
| II.2.1 | <i>Catalizadores metálicos soportados</i> | 36 |
| II.2.1.1 | Catalizadores de Ni | 36 |
| II.2.1.2 | Catalizadores de Co | 37 |
| II.2.1.3 | Catalizadores de Cu | 39 |
| II.2.1.4 | Catalizadores de Rh | 41 |
| II.2.1.5 | Catalizadores de metales nobles | 42 |
| II.2.2 | <i>Catalizadores de óxidos metálicos</i> | 44 |
| II.2.3 | <i>El efecto de promotores</i> | 45 |
| II.2.4 | <i>Catalizador óptimo</i> | 47 |
| II.3. | Reactores | 48 |
| II.3.1 | <i>Tendencias en la tecnología del reformado: Monolitos</i> | 48 |
| II.3.3 | <i>Reactores estructurados para la integración energética</i> | 49 |

Capítulo III: Ajuste cinético de ESR sobre catalizadores con metales nobles

| | | |
|---------------|--|-----------|
| III.1. | Introducción | 55 |
| III.2. | Experimental | 57 |
| III.3. | Determinación del modelo cinético | 62 |
| III.3.1 | <i>Análisis de datos experimentales</i> | 62 |
| III.3.2 | <i>Mecanismo de reacción</i> | 62 |
| III.3.3 | <i>Consideraciones del modelo</i> | 63 |
| III.3.4 | <i>Ecuaciones de balance</i> | 64 |
| III.3.5 | <i>Ajuste del modelo cinético</i> | 66 |
| III.4. | Resultados y discusión | 66 |
| III.4.1 | <i>Modelo cinético obtenido</i> | 66 |
| III.4.2 | <i>Comparación de resultados del modelo con datos experimentales</i> | 69 |
| III.4.3 | <i>Efecto de la carga de líquido</i> | 76 |
| III.5. | Conclusiones | 78 |

Capítulo IV: Reformado de etanol sobre un micro-reactor

| | |
|--|------------|
| IV.1. Introducción | 81 |
| IV.2. Esquema del reactor | 82 |
| IV.3. Modelo matemático del micro-reactor | 84 |
| IV.3.1 Ecuaciones de balance | 85 |
| IV.3.2 Modelo cinético | 88 |
| IV.3.3 Condiciones de borde | 88 |
| IV.3.4 Solución numérica del modelo matemático planteado | 89 |
| IV.3.5 Condiciones de operación | 89 |
| IV.4. Resultados y discusión | 90 |
| IV.4.1 Simulación del caso de referencia | 90 |
| IV.4.2 Influencia del gas de calefacción | 95 |
| IV.4.3 Influencia de las condiciones de gas de proceso | 98 |
| IV.4.3.1 Temperatura de alimentación | 98 |
| IV.4.3.2 Relación vapor – carbono | 101 |
| IV.4.3.3 Flujo de alimentación | 102 |
| IV.4.4 Influencia de la presión | 104 |
| IV.4.5 Influencia del ancho de canal | 108 |
| IV.5. Conclusiones | 114 |

Capítulo V: Reformado oxidativo de etanol sobre catalizadores estructurados con metales nobles

| | |
|---|------------|
| V.1. Descripción del reformado oxidativo (OSR) | 119 |
| V.2. Experimental | 122 |
| V.3. Resultados y discusión | 124 |
| V.3.1 Efecto de la composición de la alimentación | 124 |
| V.3.2 Efecto de la temperatura de reacción | 129 |
| V.4. Conclusiones | 134 |

Capítulo VI: Reformado de etanol sobre catalizador estructurado de hidrotalcitas con Co

| | |
|---------------------------------|-----|
| VI.1. Introducción | 139 |
| VI.2. Presentación del problema | 141 |
| VI.3. Experimental | 144 |
| VI.4. Resultados y discusión | 146 |
| VI.5. Conclusiones | 152 |

Capítulo VII: Conclusiones

| | |
|-------------------------------|-----|
| VII.1. Conclusiones generales | 155 |
| VII.2. Trabajos Futuros | 157 |

Apéndice

| | |
|--|-----|
| A.1. Capacidades caloríficas y calores de reacción | 161 |
| A.1.1 Capacidades caloríficas | 161 |
| A.1.2 Calores de reacción | 162 |
| A.2. Coeficientes de transferencia de calor | 162 |
| A.3. Conductividad térmica del gas | 163 |
| A.4. Viscosidad del gas | 164 |
| A.5. Densidad del gas | 165 |

| | |
|--------------|-----|
| NOMENCLATURA | 167 |
|--------------|-----|

| | |
|--------------|-----|
| BIBLIOGRAFÍA | 171 |
|--------------|-----|

Capítulo

I

Introducción general

I.1. Panorama energético

I.1.1 El desafío de la energía

I.1.2 Energías renovables: un pequeño resumen

I.1.3 La necesidad de almacenar energía

I.2. Hidrógeno

I.2.1 Importancia del hidrógeno

I.2.2 Hidrógeno como un futuro vector energético

I.3. Producción de hidrógeno

I.3.1 Clasificación de los procesos

I.3.1.1 Procesos electrolíticos

I.3.1.2 Procesos fotolíticos

I.3.1.3 Procesos térmicos

I.3.2 Producción centralizada frente a producción distribuida

I.3.2.1 Producción distribuida

I.3.2.2 Producción centralizada

I.3.2.3 Producción semi-centralizada

I.4. Las celdas de combustible como fuente de energía

I.4.1 Conceptos básicos

I.4.2 Principio de funcionamiento de una celda de combustible

I.4.3 Tipos de celdas de combustible

I.4.4 Aplicaciones de las celdas de combustible

I.4.5 Eficiencia y demanda de hidrógeno de las celdas de combustible PEM

I.5. Alcance y organización de la tesis

I.5.1 Objetivos

I.5.2 Organización general de la tesis

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Panorama energético

I.1.1 El desafío de la energía

Es un hecho mundialmente aceptado que la civilización ha presenciado cambios decisivos en los últimos años: la innovación tecnológica, el nivel y calidad de vida y la rápida expansión de la clase trabajadora de los países en desarrollo han provocado un gran aumento en el consumo energético. Esto ha motivado el desarrollo de la industria energética, la cual busca satisfacer las crecientes necesidades de la sociedad mundial de manera sustentable y ambientalmente responsable. De hecho la generación y distribución de energía y las consecuencias de su uso son uno de los más importantes desafíos que enfrenta la humanidad.

La magnitud del desafío se puede ver reflejada en la predicción de los requerimientos futuros de energía. El reporte de la proyección de energía de British Petroleum (2013), prevé que el requerimiento global de energía se incrementará en un 25% para el año 2030 (Figura I.1).

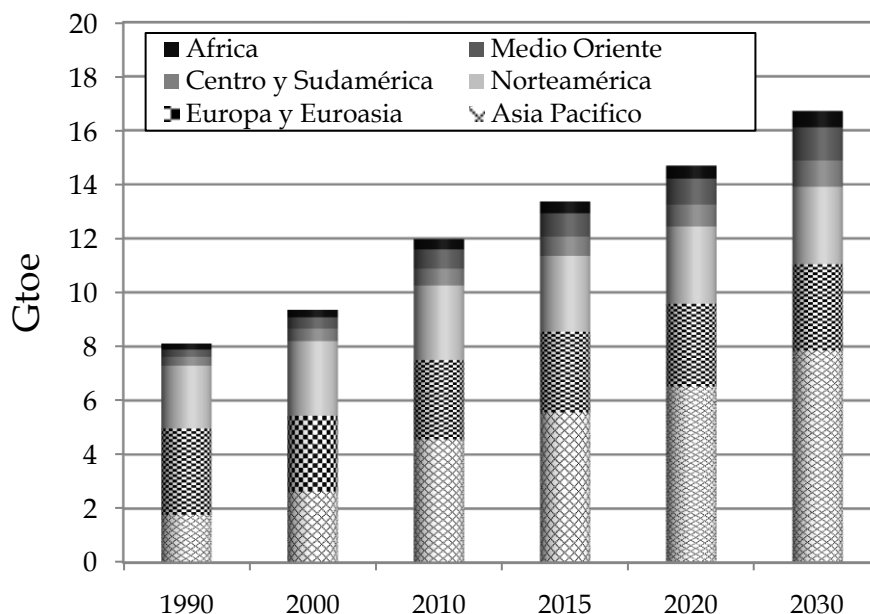


Figura I.1 Consumo mundial de energía en Giga-Toneladas equivalentes de petróleo, período 1990 - 2030.

El incremento en el consumo de energía se relaciona también con aspectos que hacen referencia al cambio climático que tiene lugar en el planeta y al control de la

emisión de contaminantes; en particular, de la emisión de diversos gases procedentes de la combustión, i.e., CO_x, NO_x y SO_x. El gran impacto que ocasiona el uso de los combustibles fósiles como fuente de energía sobre el planeta, sumado al incremento del precio del petróleo y la dependencia energética del mismo, son factores que aceleran el interés en modificar y diversificar las fuentes de energía (Santilli y Shillady, 1999). Esta situación ha llevado a los gobiernos de los países industrializados a plantear nuevas políticas energéticas y nuevas estrategias, con el propósito de asegurar un suministro de energía que sea lo menos nocivo posible para el planeta. Por tanto, ya sea desde un punto de vista económico o político, se busca como estrategia a medio y largo plazo explorar nuevos desarrollos tecnológicos que originen alternativas y permitan una reestructuración de los sistemas de energía (Momirlan y Veziroglu, 2005). Un futuro asociado a una energía sostenible con un clima global estable es una parte fundamental del actual debate mundial sobre el cambio climático, debido a las emisiones de CO₂, principal gas de efecto invernadero (GEI) resultante de las actividades humanas (Ogden, 1999; Veziroglu, 2000; Mills, 2000). En consecuencia, hoy en día se proponen tres acciones simultáneas para reducir las emisiones y garantizar el suministro de energía; la primera de ellas consiste en reducir y optimizar el empleo de los combustibles fósiles, independientemente del creciente aumento de precios, para disminuir el impacto ambiental y reducir el agotamiento de las reservas. La segunda acción es desarrollar tecnologías en donde se capture CO₂ para que sea utilizado posteriormente en los mismos procesos como materia prima. La tercera reside en la producción de energía a partir de fuentes renovables, aspecto en el que está centrada esta Tesis.

1.1.2 *Energías renovables: un pequeño resumen*

Se pueden considerar cinco categorías principales de energías renovables, que están en función de su fuente de producción:

- Solar
- Eólica
- Hidroeléctrica
- Biomasa
- Geotérmica

Está claro que el término *renovable* se utiliza a veces en lugar de *bajo impacto ambiental*, ya que, por ejemplo, la energía solar no es una verdadera fuente renovable; sin embargo, se puede considerar como ilimitada y sin ningún impacto considerable sobre los parámetros ambientales. Las energías eólica y geotérmica se argumentan de la misma manera. En cuanto a la biomasa y la energía hidroeléctrica, el término *renovable* es utilizado correctamente debido a que se obtienen de ciclos naturales, tales como los del carbono y del agua. En realidad, hoy en día el uso de estas fuentes y de las tecnologías relacionadas está bien desarrollado y existen al presente grandes inversiones, especialmente en energía solar y eólica, para la producción de electricidad. La tecnología de la energía hidroeléctrica está desarrollada también, aunque requiere de la construcción de grandes infraestructuras y cambios en el ecosistema.

Por último, la biomasa está en una categoría donde se incluyen muchos recursos diferentes de origen vegetal y animal. El estado del arte respecto al uso de biomasa como fuente de energía es muy variable en función del tipo de biomasa y de la tecnología aplicada a la producción de energía. Esta es la razón por la cual la utilización de biomasa sigue siendo un tema de mucho interés para la comunidad científica.

1.1.3 La necesidad de almacenar energía

La utilización de algunas de las energías renovables antes mencionadas plantea problemas específicos que demandan consideración:

- *Densidad energética*: La densidad energía es la cantidad de energía almacenada de un material en un volumen determinado. Si una fuente de energía tiene una alta densidad de energía, entonces se necesitaría menos volumen de esa sustancia para generar la misma cantidad de energía. En términos matemáticos no es más que el producto de su densidad por el poder calorífico.

Se requiere tener fuentes de energía de la mayor densidad energética posible, que sean de fácil transporte, ocupen el menor volumen posible y estén disponibles a todo tiempo.

- *Irregularidad en la fuente de energía*: es imposible tener viento, sol u otras fuentes disponibles en todo momento del día o a lo largo de todo el año.

La solución a estos problemas es la acumulación de energía, de manera de tenerla disponible para su utilización en el momento de ser requerida. Las soluciones propuestas hasta el día de hoy se centran en diferentes campos de acción, e.g.:

- *Almacenamiento eléctrico*: El almacenamiento de energía eléctrica requiere del uso de baterías de grandes capacidades o de un gran número de ellas. Para esto, también se necesita del desarrollo de una sociedad enteramente eléctrica y por eso se han creado nuevos prototipos de máquinas y automóviles eléctricos o híbridos.
- *Almacenamiento químico*: se requiere de compuestos químicos de fácil producción y el desarrollo de tecnologías de conversión de alta eficiencia en la producción de energía (e.g., el hidrógeno para su uso en celdas de combustible para aplicaciones móviles y estacionarias).
- *Uso directo de biocombustibles*: hoy en día se utiliza este tipo de energías renovables (e.g., el bioetanol de caña de azúcar adicionado a las gasolinas ha llegado en Brasil a concentraciones del 40%), aunque tienen como desventaja un menor poder calorífico.
- *Problemas específicos acerca de la biomasa*: El empleo de biomasa para producir energía plantea grandes desafíos que la ciencia debe enfrentar. En la medida que el costo de los combustibles fósiles sea menor que el de las energías renovables, su implementación se verá limitada. Existen algunos problemas a tratar antes de utilizar estas fuentes de energía. Uno de ellos hace referencia a los aspectos éticos, como el uso de algunos tipos de biomasa para la producción de energía (e.g., maíz), considerando el problema de mala nutrición en muchos países en vía de desarrollo sumado al costo de vida en otros países. El verdadero éxito de esta industria tendrá lugar cuando la biomasa que se utilice no compita con los alimentos y sean desechos lignocelulósicos derivados de los mismos cultivos, o se empleen terrenos donde el cultivo de alimentos no sea posible.

Otro inconveniente surge de la variabilidad en el suministro de la biomasa, que suele estar fuertemente relacionada con los períodos anuales de cosecha; esto dificulta el desarrollo de nuevos procesos y se requiere de tecnologías fuertes y versátiles.

Las soluciones a algunos de estos problemas parecen provenir del concepto de *biomasa de segunda generación*, basado en el uso de subproductos o desechos de la industria alimenticia o de vegetales no comestibles como la madera y los residuos agrícolas. Adicionalmente, la versatilidad de los procesos ayuda a que la irregularidad en el suministro de la biomasa sea un problema menos severo. En la mayoría de los casos los procesos más prometedores son aquellos basados en la fermentación para producir alcoholes, en la pirolisis y la gasificación.

I.2. Hidrógeno

I.2.1 Importancia del hidrógeno

En la actualidad existen muchas investigaciones acerca del uso del petróleo como fuente de energía y de los problemas de contaminación asociados. Por esto se pretende mejorar la producción de energía con un nivel mínimo de efluentes contaminantes (Goltsov y Veziroglu, 2001). En los últimos años se ha visto un gran incremento en el número de publicaciones relacionadas a las diversas fuentes de energía existentes, incluyendo sus ventajas, desventajas y aspectos económicos. Dentro de ellas, el hidrógeno se presenta como un combustible que a largo plazo puede complementar la demanda de energía.

El H₂ es un elemento abundante en el planeta, y está presente en sustancias como el agua, los hidrocarburos, o los alcoholes. También se encuentra en la biomasa, que incluye todas las plantas y animales. Dependiendo de la fuente y del proceso utilizado en la generación, el H₂ puede resultar un combustible con menores emisiones que los actuales, capaz de sostener en principio un sistema energético similar al desarrollado en la actualidad (Krumpelt et al., 1994).

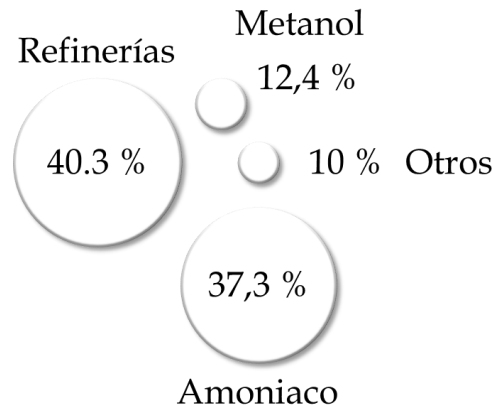


Figura I.2 Mercado del hidrógeno (EREN, 2001)

Hoy en día se estima que el consumo global de H_2 es de 45 millones de toneladas anuales, de las cuales el 96% es obtenido de combustibles fósiles, en particular de gas natural (Werner, 1996; Ewan et al., 2005). El H_2 ha sido utilizado en una gran cantidad de aplicaciones. La fracción principal de la producción es utilizada en la industria química y petroquímica, que emplea más de una tercera parte para producir amoniaco, materia prima para la obtención de fertilizantes nitrogenados (Figura I.2). El 40.3% es usado en el tratamiento de combustibles derivados del petróleo, que contienen niveles elevados de nitrógeno, azufre y metales que requieren de un hidrotratamiento, además del procesamiento de crudos pesados. Por otra parte, se debe remarcar que las preocupaciones ambientales y estrictas normas de emisión también están contribuyendo a la creciente demanda de hidrógeno, la cual debe ser sostenida en principio por métodos tradicionales de producción.

El porcentaje de H_2 restante se emplea en procesos como síntesis de metanol, síntesis de hidrocarburos por medio del proceso Fischer- Tropsch, la hidrogenación de aceites comestibles para producir margarina, así como en aplicaciones metalúrgicas.

1.2.2 Hidrógeno como un futuro vector energético

Aunque en la actualidad la producción de hidrógeno contribuye sólo con el 2% de la demanda primaria de energía, el hidrógeno está emergiendo como un portador alternativo de energía y muestra un atractivo futuro, adicionalmente a las aplicaciones convencionales mencionadas anteriormente. La ausencia de productos de combustión indeseables es el mayor incentivo para su aplicación como combustible. En este último

escenario, el hidrógeno se postula como una de las fuentes de energía renovables que se pueden usar para producir energía en diferentes necesidades domésticas y de transporte.

Establecer una economía de hidrógeno es un tema de debate actual. Si la hipótesis es verdadera, se estaría hablando de una especie de nueva revolución industrial, la cual, aunque resulte en principio muy atractiva, todavía se discuten las posibles vías para su plena implementación (Hijikata, 2002). La electricidad y el hidrógeno son vectores de energía paralelos e intercambiables (Figura I.3), ya que presentan la posibilidad de almacenar hidrógeno, el cual es un compuesto estable, mientras que el almacenaje de energía eléctrica constituye una tarea de gran dificultad (Armaroli y Balzani, 2011).

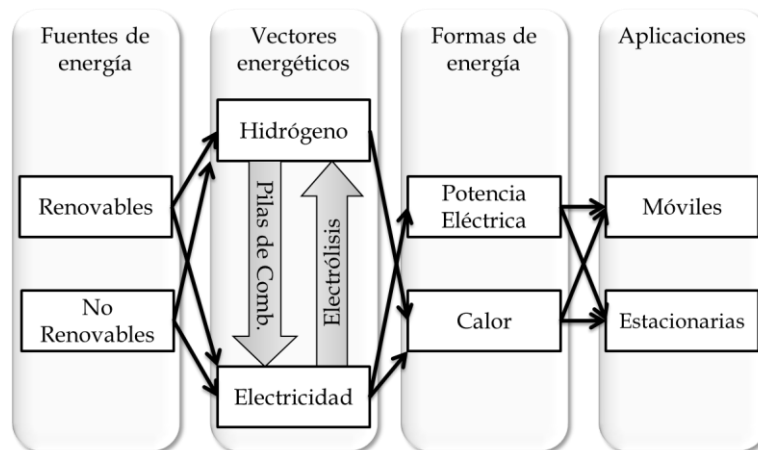


Figura I.3 Hidrógeno y electricidad como vectores energéticos paralelos e intercambiables (Armaroli y Balzani 2011)

La economía del hidrógeno se define como un sistema industrial en el que el papel dominante es ser el portador de energía y de combustible, combinándose el hidrógeno junto con la electricidad (Figura I.3). Esto significa que el hidrógeno puede ser utilizado para almacenar y transportar la energía producida a partir de fuentes renovables en lugares distantes, para abastecer energía en los puntos de consumo. Por tanto, la combinación de las fuentes renovables para producir energía "limpia" y la utilización de ésta (que no se puede almacenar) para generar hidrógeno, constituyen la base de su desarrollo tecnológico.

En Argentina, la Ley Nacional 26.123 del "Régimen para el desarrollo de la tecnología, producción, uso y aplicaciones del Hidrógeno como combustible y vector de energía" promulgada en 2006, incentiva la investigación en hidrógeno, e.g., desarrollando y fortaleciendo la estructura científico - tecnológica, incentivando la aplicación de tecnologías, la participación privada, la formación de recursos humanos y la cooperación regional, entre otras.

El Séptimo Programa Marco de la Comunidad Europea para acciones de Investigación, Desarrollo Tecnológico y Demostración (2007-2013) menciona que existe un amplio abanico de tecnologías: energías renovables, captura y secuestro de dióxido de carbono, bio-carburantes económicamente viables e incluyen el uso de nuevos vectores de energía como solución a los problemas energéticos. En este sentido, la Comunidad Europea apoya la intensificación de la investigación en este ámbito con vistas, en particular, a explorar nuevas soluciones asociadas a la utilización del hidrógeno como vector energético alternativo.

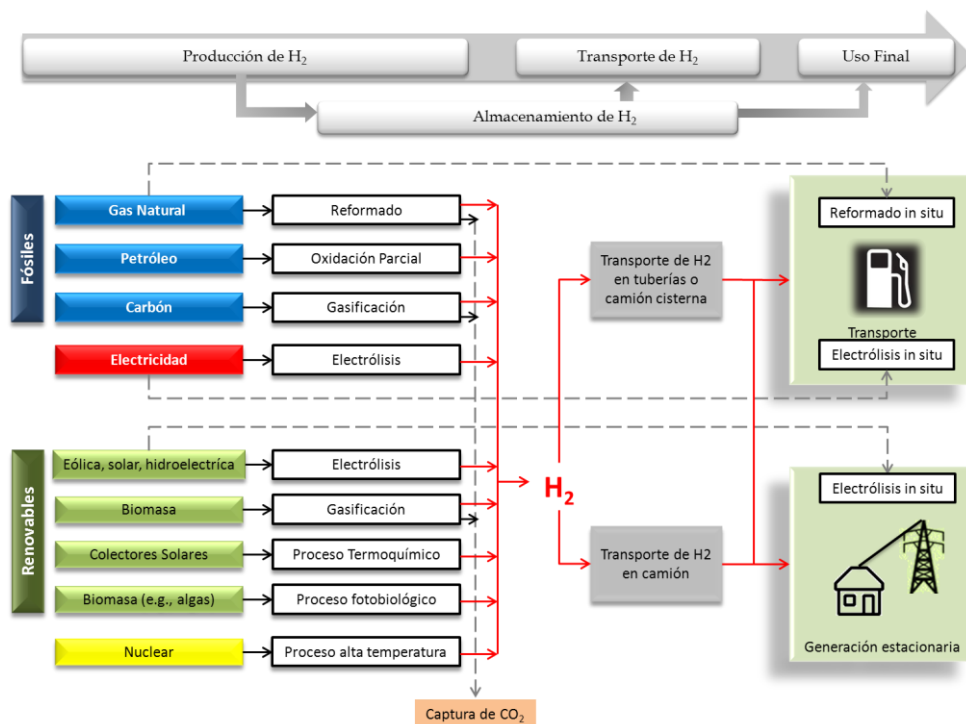


Figura I.4 Cadena de la economía del hidrógeno vista desde la producción, transporte, almacenamiento, y uso final (Conte, 2009)

Podemos estar presentes en la próxima transición de la energía, o en su diversificación. La comunidad internacional ha reconocido al hidrógeno como un componente clave para una energía limpia y sostenible. Esta futura economía del

hidrógeno lo posiciona como portador de energía en dispositivos estacionarios, transporte, sectores industriales, residenciales y comerciales. Mientras que esta tecnología madure, el hidrógeno puede ser producido utilizando tecnologías limpias como la electrólisis o el reformado de materias primas fósiles con captura de carbono.

El hidrógeno puede ser almacenado, transportado por camiones o tuberías, y posteriormente reaccionar en una celda de combustible, turbina o motor para generar una corriente eléctrica con agua como principal subproducto. Entre las distintas tecnologías para el almacenamiento de hidrógeno, en la actualidad el interés se centra, principalmente, en una selección de métodos entre los que destacan: compresión, licuefacción, adsorción en sólidos porosos a presiones relativamente bajas, formación de hidruros complejos e intercalación de hidrógeno en metales. Las características de operación como la eficiencia de los distintos procesos difieren en gran medida.

La adsorción de hidrógeno en sólidos porosos se plantea como una alternativa con un gran potencial para el transporte. La eficiencia esperada para sistemas de adsorción es la más alta entre los distintos métodos y presenta como ventaja adicional que la desorción puede ser controlada mediante variaciones de presión y temperatura. Sin embargo, para obtener elevadas capacidades de adsorción y, por consiguiente, altas densidades energéticas, la temperatura de adsorción debe alejarse lo más posible de la de condensación de hidrógeno (20 K a presión atmosférica) lo que implica significativas dificultades técnicas. En la actualidad, todos los esfuerzos en esta línea están dirigidos hacia el almacenamiento de grandes cantidades de hidrógeno a temperatura ambiente y presiones moderadas.

Para llegar a este punto, es necesario introducir al hidrógeno en pequeños segmentos de mercado mientras que las tecnologías estén a punto. Durante décadas, las refinerías y las industrias químicas han producido hidrógeno de forma segura, lo almacenan y transportan. Estas tecnologías son un punto de partida lógico para canalizar un uso más generalizado del hidrógeno como portador de energía (Figura I.4) (Fuel Cell and Hydrogen Energy Association, 2013). Estas tecnologías hacen referencia a la producción de hidrógeno, de celdas de combustible, de la infraestructura requerida para su uso, de su almacenamiento y su difusión, i.e., en el uso del hidrógeno como portador de energía y de las celdas de combustible como dispositivos de transformación de energía química en eléctrica.

La producción de hidrógeno ha sido estudiada considerablemente en las últimas décadas y ha aumentado el interés en los procesos de producción motivado por avances obtenidos en la tecnología relacionada con las celdas de combustible (Ferreira y Benito, 2005).

I.3. Producción de Hidrógeno

El hidrógeno puede ser producido a partir de diversas materias primas, que requieren en general aporte de energía. Posteriormente, durante su consumo para producir electricidad, se libera en forma de agua, sin producir ninguna otra emisión.

I.3.1 Clasificación de los procesos

El hidrógeno se puede obtener a partir de diversos recursos energéticos como el gas natural, carbón, energía nuclear; también de otras energías renovables como la solar, eólica, hidroeléctrica o geotérmica. Dentro de las diferentes tecnologías, existen los procesos térmicos o catalíticos, donde predomina el reformado de gas natural o de otros hidrocarburos con vapor, procesado de materias renovables como bio-oil, gasificación de biomasa o de carbón, los procesos electrolíticos y fotolíticos (Figura I.4).

El costo del hidrógeno debe ser competitivo con el mercado actual para que pueda introducirse en el sistema energético, si se busca una comparación, el precio del hidrógeno para una pila de combustible utilizada en un vehículo ligero debería tener el mismo valor para el consumidor que el combustible entregado en un vehículo convencional con motor híbrido o de combustión interna.

Actualmente las tecnologías para la producción de hidrógeno están en constante evolución para que sean más competitivas en precio a corto y mediano plazo, enfocando esfuerzos en el desarrollo de procesos, equipos y catalizadores.

I.3.1.1 Procesos electrolíticos

En estos procesos la molécula de agua se descompone en hidrógeno y oxígeno por medio de electricidad lo cual ocurre dentro de un electrolizador. Las emisiones de gases invernadero del proceso tienden a cero en función de la fuente de electricidad

suministrada. Sin embargo se deben evaluar las ventajas de este proceso en función de la fuente de electricidad, el costo y la eficacia de la misma. Existen dos procesos de interés para la producción de hidrógeno a gran escala: la electrólisis utilizando fuentes renovables de electricidad y la electrólisis de alta temperatura, las cuales poseen emisiones de gases (GEI) cercanas a cero.

I.3.1.2 Procesos fotolíticos

Son procesos donde se utiliza energía contenida en los fotones para llevar a cabo la electrólisis del agua, convirtiéndola en hidrógeno y oxígeno. Actualmente están en las primeras etapas de investigación, sin embargo, estos procesos ofrecen ventajas a largo plazo para la producción sostenible de hidrógeno con bajo impacto sobre el medio ambiente. Dentro de estos se encuentra la fotólisis electroquímica del agua y la fotólisis biológica del agua.

I.3.1.3 Procesos térmicos

Son aquellos que utilizan materias primas tales como gas natural, carbón, o biomasa, para obtener hidrógeno. En estos procesos, los ciclos químicos en presencia de calor producen el hidrógeno a partir de compuestos como el agua, éstos se conocen como procesos "termoquímicos".

- Reformado de gas natural con vapor
- Reformado de combustibles líquidos renovables
- Gasificación de carbón
- Gasificación de biomasa
- Termólisis del agua a alta temperatura

La Tabla I.1 muestra la densidad energética de diversas fuentes de energía y la eficiencia hacia la producción de hidrógeno en términos de capacidad de generación de energía por kilómetro cuadrado utilizado. Cuando la energía total requerida se divide por esta densidad y por la eficiencia, se puede observar el área total requerida para la producción de la cantidad de hidrógeno definida. Claramente, el metano se presenta como el mejor candidato sumado a su fuerte economía asociada a la infraestructura y a las inversiones de capital (Ewan et al., 2005). Por su importancia, este proceso merece un comentario en particular.

Tabla I.1 Densidad energética y eficiencias de las principales fuentes de energía para la producción de hidrógeno (Ewan et al., 2005)

| <i>Fuente de energía</i> | <i>Densidad energética [MW/km²]</i> | <i>Eficiencia en la conversión a hidrógeno [%]</i> |
|--------------------------|--|--|
| Gas Natural | 750 | 76 |
| Carbón | 750 | 59 |
| Electrólisis | 5 | 70 |
| Eólica | 4 | 70 |
| Fotólisis electroquímica | 120 | 10.5 |
| Fotólisis biológica | 120 | 0.24 |
| Fotólisis catalítica | 120 | 4 |
| Nuclear-electrólisis | 500 | 28 |
| Nuclear-termoquímica | 500 | 50 |
| Mareomotriz | 1 | 70 |

Reformado de metano con vapor

El proceso dominante en la producción de hidrógeno es sin duda el reformado de metano con vapor (SRM). Este proceso ha madurado en el tiempo y se ha caracterizado por una investigación y desarrollo intensos, para permitir elevados rendimientos hacia hidrógeno, sumado a la gran disponibilidad de gas natural.

El reformado de metano con vapor es una tecnología que está bien desarrollada y disponible en el mercado, con una amplia gama de capacidades, desde 1 ton/h de H₂ para las pequeñas unidades hasta 100 ton/h de H₂ aproximadamente, en las grandes plantas de fabricación de amoníaco. Las principales etapas de una planta de reformado de metano incluyen una desulfuración de la materia prima, el reformado catalítico con vapor, la conversión de CO (por medio de la reacción de desplazamiento de gas de agua, WGS) y el tratamiento de purificación del H₂. La etapa de purificación puede variar, una opción puede ser una etapa de remoción de CO₂ con solventes y metanación y otra con un sistema de adsorción por presión (PSA). La desulfuración es importante debido a la alta sensibilidad al envenenamiento por azufre de los catalizadores de reformado y de WGS. Después de la desulfuración, el gas se alimenta a un reformador, donde reacciona con vapor de agua para producir gas de síntesis. Dependiendo del contenido de hidrocarburos pesados en el gas (C₂+), puede existir un

paso adicional de pre-reformado, el cual es diseñado para eliminar estos hidrocarburos, ya que son más reactivos y se descomponen fácilmente con el catalizador evitando la deposición de coque y en consecuencia la desactivación del catalizador. El proceso de pre-reformado se lleva a cabo en un reactor adiabático (300 a 525 °C), empleando un catalizador de Ni soportado en alúmina con promotores. La ventaja de utilizar esta etapa adicional radica en la flexibilidad que ofrece para trabajar con materias primas diferentes y la reducción del vapor total requerido en el reformador, lo cual incrementa la eficiencia de la planta (Gupta, 2008).

El gas natural se mezcla con vapor de agua a una presión de 2,6 MPa, la mezcla precalienta hasta 500 °C y se introduce en el reformador. En el reactor, la mezcla de metano con vapor se hace pasar a través de tubos rellenos de catalizador de Ni y calentados externamente, donde se convierte en CO y H₂ a 800-900°C (Ecuación I.1).



La reacción es altamente endotérmica y es favorecida a bajas presiones. Sin embargo, en algunas aplicaciones industriales, se opera con presiones elevadas entre 2,0 - 2,6 MPa, las cuales permiten manejar un reactor más compacto, lo que aumenta el rendimiento del reactor y reduce el costo de los materiales. La relación molar estequiométrica es 1:1, sin embargo, en la práctica se utiliza un exceso de vapor de agua (relación vapor/metano, S/C=2,5 - 3) para prevenir la deposición de coque sobre la superficie del catalizador.

Para suministrar calor para la reacción endotérmica del reformado, el catalizador se carga en una serie de tubos (de alrededor de 15 m de largo y 12 cm de diámetro interior) hechos de una aleación de Ni resistente al calor. Estos tubos se colocan dentro de un horno rectangular con múltiples quemadores montados a lo largo de las paredes del sistema. Las temperaturas de entrada del gas de proceso son 450 - 650 °C, y las de salida de 700 - 950 °C. En estos hornos, se transfiere a los tubos alrededor del 50 % del calor producido por la combustión. La otra mitad del calor se recupera para etapas de precalentamiento y producción de vapor. El proceso puede presentar limitaciones a la transferencia de calor, debido a la alta endotermicidad de la reacción de reformado. Por lo tanto, para asegurar un buen rendimiento del reactor, se realizan grandes

esfuerzos para optimizar el flujo de calor a través de la pared, el espesor del tubo, la carga de catalizador, etc.

La mezcla resultante contiene H₂, CO, CO₂ y vapor de agua y aproximadamente un 4% de metano no convertido. El efluente del reactor, a unos 800 - 900 °C, es enfriado rápidamente a aproximadamente 350 °C (generando de ese modo vapor) y se alimenta a los reactores de WGS, donde el CO reacciona con vapor de agua en un reactor catalítico, produciendo H₂ adicional y CO₂:



Esta reacción es moderadamente exotérmica y está limitada por el equilibrio. Comúnmente se suelen emplear dos reactores en serie para la reacción de WGS: el primero opera entre 340 - 360 °C y utiliza un catalizador a base de hierro-cromo. El segundo reactor usa un catalizador CuO-ZnO, y Al₂O₃ y opera entre 200 y 300 °C. La combinación de estos reactores permite una conversión del 92 % del CO hacia H₂. Finalmente, el H₂ se separa del CO₂ y se purifica en la etapa final del proceso (Gupta, 2008).

I.3.2 Producción centralizada frente a producción distribuida

La producción de hidrógeno y su distribución en plantas y redes juega un papel importante en la implementación de una economía donde el hidrógeno como vector energético tenga un lugar más importante en el sistema energético actual. Las escalas de producción pueden permitir diversos procesos y una variedad de posibilidades. Para esto es necesario analizar toda la gama de posibilidades de producción y distribución, así como los inconvenientes y ventajas que se presentan.

I.3.2.1 Producción distribuida

Si el hidrógeno se produce en unidades pequeñas en el mismo punto donde se necesita, e.g., en una estación para cargar combustible de vehículos, se conoce como *producción distribuida*. La producción distribuida puede ser la solución más viable a corto plazo para introducir el hidrógeno, ya que su demanda puede ser baja y variable. Los procesos para la producción distribuida de hidrógeno más recomendados son el reformado de gas natural o de combustibles líquidos, incluyendo líquidos producidos a partir de fuentes renovables tales como bio-etanol y bio-aceites, y la electrólisis del

agua a pequeña escala, ya que ofrecen ventajas para el desarrollo y la comercialización (Fuel Cell Handbook, 2000).

I.3.2.2 Producción centralizada

El hidrógeno puede producirse de manera centralizada en grandes instalaciones localizadas entre 80 y 500 km del punto de uso, con una producción de alrededor de hasta 750 Ton/día, que pueden estar ubicadas cerca de las refinerías de petróleo. El hidrógeno se podría utilizar en función de su necesidad, a medida que se requiera en la refinería (Lemons, 1990). Estas grandes instalaciones serán necesarias a largo plazo para responder a la gran demanda prevista de hidrógeno. Desde luego se requiere de mayor inversión de capital y de infraestructura, que debe ir de la mano con decisiones gubernamentales para que supla el transporte y la distribución a destino (Antonuci et al., 1996).

I.3.2.3 Producción semi-centralizada

Estas instalaciones intermedias (5 -50 Ton/día) y ubicadas entre 40-160 km del punto de uso pueden combinar las ventajas de los dos tipos de producción anteriores, y pueden ser nodos importantes para una correcta distribución. De esta manera se puede suplir hidrógeno de manera eficiente y en función de los recursos disponibles reduciendo los costos del transporte de hidrógeno y de la infraestructura necesaria.

I.4. Las celdas de combustible como fuente de energía

I.4.1 Conceptos básicos

Una mezcla armoniosa de fuentes renovables para diferentes sectores debe ser implementada en el futuro mediato. Para esto, se espera que las celdas de combustible jueguen un papel importante en el logro de estos objetivos y en la mitigación de algunos de los principales problemas asociados a las fuentes de energía actuales. Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que tienen la capacidad de transformar la energía de una reacción química en energía eléctrica de forma eficiente y limpia. Estas pueden operar con diferentes tipos de combustibles y se pueden utilizar tanto en unidades portátiles como estacionarias (Dante et. al., 2002). La versatilidad de

las celdas de combustible permite ver un camino hacia una reestructuración en la manera de producir y consumir energía (Quakernat, 1995).

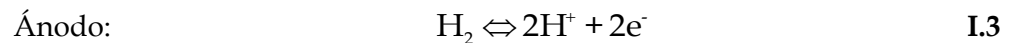
Una ventaja de las celdas de combustible radica, en principio, en su mayor eficiencia. Por ejemplo, resulta más eficiente una celda de combustible alimentada con H₂ seguida de un motor eléctrico que la opción de un motor de combustión interna. Sin embargo, para realizar una comparación justa debe tenerse también en cuenta la eficiencia del proceso de generación y purificación de H₂.

La ausencia de partes móviles, hace que su funcionamiento sea silencioso y de operación confiable, flexible en el tipo de combustible utilizado y con menores emisiones durante la operación (Ryan O'Hayre, 2004). Al igual que con todas las fuentes de energía renovables, esta tecnología contribuye al desarrollo socio-económico, a la seguridad e independencia energética. Estas ventajas están en línea con los objetivos políticos en búsqueda de un desarrollo sostenible, con mayor generación de empleo, incluyendo que actualmente representa del orden de 5 millones de puestos de trabajo a nivel mundial en sectores de energía renovable y acceso a la energía en general (Organización Internacional del Trabajo, 2012). Por lo tanto, las celdas de combustible podrían reducir los problemas asociados con la producción de energía a base de petróleo, acompañado de otras fuentes renovables de energía y reducir otros aspectos ya mencionados anteriormente que incluyen la contaminación del aire, e.g., gases de efecto invernadero (GEI), dependencia económica del petróleo, y por ende la dependencia de recursos limitados en zonas inestables del mundo.

La energía solar y eólica son las que poseen la mayor atención en el mercado de la energía renovable y también las que más sufren de problemas de intermitencia. Los excesos de energía se pueden aprovechar para producir hidrógeno a partir de agua por electrólisis, o bien el H₂ puede ser almacenado en forma de alcoholes líquidos y posteriormente en los momentos que no haya producción emplear las celdas de combustible para su conversión a electricidad. Además, a diferencia de otras tecnologías las celdas de combustible pueden utilizar una gran variedad de combustibles, tal como metanol, biogás, metano, butano, etc. Esta flexibilidad en el tipo de combustible y en las posibles aplicaciones hace a las celdas de combustible candidatas adecuadas para implementar una economía basada en fuentes renovables.

I.4.2 Principio de funcionamiento de una celda de combustible

Las celdas de combustible convierten la energía interna de los gases en energía eléctrica, directa y continuamente a través de reacciones químicas. Las reacciones se llevan a cabo sobre las superficies de los electrodos. La combinación de una membrana y dos electrodos se conoce como conjunto electrodos/membrana o MEA (*Membrane Electrode Assembly*). En el electrodo negativo (Ánodo, Ecuación I.3) sucede la reacción de oxidación, y en el electrodo positivo se lleva a cabo la reacción de reducción (Cátodo, Ecuación I.4)



El esquema básico de una celda de combustible se observa en la Figura I.5.

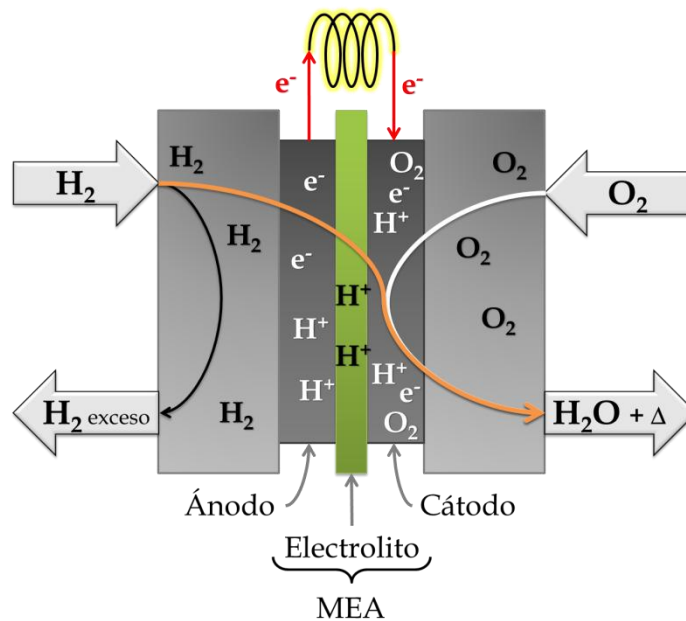


Figura I.5 Funcionamiento general de una celda de combustible

Esta reacción produce una salida de voltaje por celda; una sola celda de combustible puede generar un voltaje entre 0.6 - 0.8 V. Por lo tanto si se requiere más voltaje se podrían conectar en serie tantas de celdas de combustible como voltaje se requiera. La estructura modular permite cubrir una amplia gama de aplicaciones,

determinadas por el tipo de electrolito utilizado, la temperatura de funcionamiento y el número de celdas ensambladas (Figura I.6).

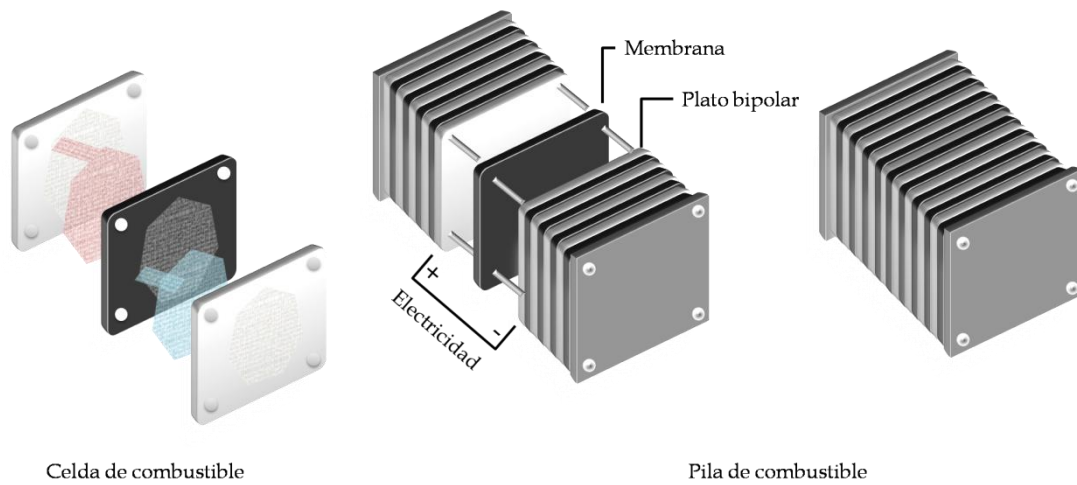


Figura I.6 Principio de construcción de una pila de combustible

1.4.3 Tipos de celdas de combustible

Las celdas de combustible se clasifican normalmente según el tipo de electrolito que se utilice, y a veces según el rango de temperatura a la que trabajan; ambos factores determinan el área de aplicación adecuada de una celda de combustible. Los principales tipos de celdas de combustible y sus propiedades se resumen en la Tabla I.2. (Fuel Cell Today, 2010).

La celda de combustible tipo PEM es la más adecuada para aplicaciones móviles debido a las bajas temperaturas en las que opera, además de que posee una elevada densidad de potencia (Dönitz, 1998). Típicamente se utiliza con hidrógeno puro, sin embargo, algunas aplicaciones utilizan una mezcla proveniente del reformado de gas natural, rica en hidrógeno. Esta corriente de gases de reformado debe ser purificada ($\text{CO} < 10 \text{ ppm}$) para remover el monóxido de carbono, el cual es conocido como un componente que envenena el catalizador anódico de la celda, a base de platino (Corti, 2006).

Tabla I.2 Clasificación de las celdas de combustible (Fuel CellToday, 2010)

| <i>Tipo</i> | <i>Electrolito</i> | <i>Temperatura de operación</i> | <i>Eficiencia eléctrica</i> | <i>Potencia</i> | <i>Aplicaciones</i> |
|-------------|---|---------------------------------|-----------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| PEMFC | Membrana de intercambio protónico (agua) | 80 °C | 40-60 % | <250 kW | Automóviles - Pequeñas estaciones |
| HT-PEMFC | Membrana de intercambio protónico (ácido) | 120-200 °C | 60% | <100 kW | Pequeñas estaciones |
| DMFC | Membrana polimérica (metanol) | 60-130 °C | 40% | <1 kW | Portátiles |
| MCFC | Líquido inmovilizado (carbonato fundido) | 650 °C | 45-60% | >200 kW | Estacionarias |
| PAFC | Líquido inmovilizado (ácido fosfórico) | 200 °C | 35-40% | >50 kW | Estacionarias |
| SOFC | Cerámico (óxido sólido) | 1000 °C | 50-65% | <200 kW | Estacionarias |
| AFC | Alcalina (hidróxido de potasio) | 60-90 °C | 45-60% | >20 kW | Submarinos Naves espaciales |

1.4.4 Aplicaciones de las celdas de combustible

El uso de celdas de combustible aumentó más de un 40% respecto al 2007. Esta tecnología ofrece sin duda una solución energética muy versátil. La accesibilidad hacia una economía del hidrógeno se afianza considerando que son tecnologías de conversión energética con eficiencias superiores a las convencionales. Además, al no utilizar ciclos térmicos, contar con una operación modular y por lo tanto de fácil escalado, las celdas de combustible resultan apropiadas para una multitud de aplicaciones (centralizadas y/o distribuidas) a diferentes escalas, incluyendo el mayor atractivo en la actualidad, la posibilidad de utilizar las celdas como sistema de generación para su aplicación a motores eléctricos de uso en todos los medios de transporte (terrestre, aéreo y marítimo) (Briceño, 2010).

Se puede observar también que las celdas de combustible compiten para reemplazar una serie de fuentes de alimentación, como las baterías de los motores de combustión interna, en aplicaciones de calefacción, recarga de teléfonos móviles y automóviles.

I.4.5 Eficiencia y demanda de hidrógeno de las celdas de combustible PEM

El desempeño de las celdas de combustible está directamente asociado al tipo de celda y a las condiciones de operación seleccionadas. El hidrógeno alimentado como combustible posee energía química, la cual se transforma en energía eléctrica. El balance adecuado de las reacciones (Ecuaciones I.3 y I.4) es esencial para el correcto funcionamiento del dispositivo. Por lo tanto es necesario conocer las condiciones de la celda y la potencia requerida para saber cómo está relacionada con la cantidad de hidrógeno suministrada. En estos términos se define la eficiencia de una celda de combustible como la relación entre la energía química y la energía eléctrica generada, i.e., el cociente entre la energía útil producida y la energía térmica almacenada, equivalente a la energía obtenida por la hipotética oxidación total del hidrógeno alimentado. En este caso ideal, la energía del hidrógeno se convierte en energía eléctrica con una eficiencia del 83% (Ecuación I.5).

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 0.83 \quad \text{I.5}$$

Esto es mucho mayor que la eficiencia ideal de una planta de generación, donde se quemaría hidrógeno y se utiliza el calor para mover un generador. Aunque las celdas de combustible real no se acercan a la eficiencia ideal, siguen siendo mucho más eficientes que cualquier otra planta de energía eléctrica que quema combustible (The Fuel Cell Today, 2011).

El voltaje ideal de una celda de combustible alimentada con hidrogeno y oxígeno puro es de 1.18 Voltios a 25 °C, valor que disminuye con la temperatura. Dado que para obtener trabajo eléctrico de la celda es necesario extraerle corriente, las celdas de combustible funcionan fuera del equilibrio y entonces el voltaje real en la operación es menor. La eficiencia de las celdas de combustible en aplicaciones estacionarias hoy en día alcanza valores de 40 - 55 %. Además en sistemas construidos a gran escala, los sistemas de cogeneración con pilas de combustible pueden reducir los costos de servicios de las instalaciones de energía de 20 a 40 por ciento sobre los costos de energía convencional e incrementar la eficiencia hasta un 85%. (The Fuel Cell Today, 2011)

La demanda de hidrógeno en una celda de combustible se puede calcular según las dimensiones de la celda, la densidad de corriente especificada para la operación, la potencia requerida, la cantidad de celdas conectadas y su voltaje. A manera de ejemplo, se muestra un cálculo tomando como base una pila de combustible compuesta por 38 celdas de 20 cm de dimensión. El hidrógeno requerido se calcula de la siguiente manera (Morillo, 2008):

La sección transversal de una sola celda es:

$$a_{\text{celda}} = 20 \text{ cm} \cdot 20 \text{ cm} = 400 \text{ cm}^2 \quad \text{I.6}$$

Asumiendo que la pila de combustible opera a un determinado punto de una curva de polarización, e.g., $i=0.53 \text{ (A/cm}^2\text{)}$ a un voltaje de 0.65 V, la intensidad de corriente es:

$$i_{\text{celda}} = 0.53 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \cdot 400 \text{ cm}^2 = 212 \text{ A} \quad \text{I.7}$$

La correspondiente potencia de cada celda y de la pila a la salida sería

$$P_{\text{celda}} = 212 \text{ A} \cdot 0.65 \text{ V} = 137.8 \text{ W}_{\text{el}} \quad \text{I.8}$$

$$P_{\text{Pila}} = 137.8 \text{ W} \cdot 38 \text{ celdas} = 5236 \text{ W}_{\text{el}} \text{ (5.23kW}_{\text{el}}\text{)} \quad \text{I.9}$$

Usando la ley de Faraday que relaciona el número equivalente de electrones transferidos a través de la celda (para H_2 , $n=2$), la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ A s mol}^{-1}$) y la corriente eléctrica real, puede ser obtenido el caudal de hidrógeno requerido para este punto de operación:

$$\begin{aligned} \dot{N}_{\text{H}_2} &= \frac{P_{\text{pila}}}{n \cdot F \cdot V_{\text{celda}}} \\ &= \frac{5236 \text{ W}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{A s}}{\text{mol}} \cdot 0.65 \text{ V}} \\ &= 0.042 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \left(150.29 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \right) \end{aligned} \quad \text{I.10}$$

Esto significa que se necesitan aproximadamente 0.042 mol/s (o $3.4 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$) de H_2 para operar una celda de combustible trabajando en el punto de operación seleccionado y que produzca una potencia de $5.236 \text{ kW}_{\text{el}}$.

Si se busca conocer la potencia térmica de salida relacionada a la potencia eléctrica, es común caracterizar el combustible con su poder calorífico inferior LHV (J_{th}/s) o simplemente W_{th} , que es el calor de reacción equivalente entregado por la hipotética oxidación total del hidrógeno producido.

Teniendo \dot{N}_{H_2} moles por hora de hidrógeno consumido representan una potencia térmica equivalente a:

$$\text{Potencia térmica inicial} = \dot{N}_{H_2} \cdot (-\Delta h_{H_2O}^0) \quad [kW_{th}] \quad \text{I.11}$$

Donde $\Delta h_{H_2O}^0$ es la entalpía estándar de reacción de la reacción de combustión del hidrógeno (241 kJ mol^{-1}). La energía térmica del hidrógeno alimentado a una celda que entrega 5.236 kW de energía eléctrica es:

$$\text{Potencia térmica inicial} = 0.042 \frac{\text{mol } H_2}{s} \cdot \left(241.83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = 10 \text{ kW}_{th} \quad \text{I.12}$$

En resumen 10.09 kW_{th} de energía contenida en la alimentación de hidrógeno proporciona 5.236 kW de energía eléctrica, resultando en una eficiencia de la celda de combustible de

$$\eta = \frac{5.236}{10.09} \cdot 100\% = 51.9\% \quad \text{I.13}$$

Éste cálculo simple será utilizado en los capítulos siguientes de esta Tesis.

I.5. Alcance y organización de la tesis

I.5.1 Objetivos

La presente Tesis tiene como objetivo general el estudio de las reacciones catalíticas para la producción de hidrógeno a partir de etanol, por medio de los procesos de reformado con vapor y reformado oxidativo, con aplicación a reactores estructurados.

I.5.2 Organización general de la tesis

Se presenta a continuación el contenido general de la Tesis:

En el Capítulo II se hace una introducción al reformado de etanol con vapor, la química de las reacciones, la termodinámica y los posibles mecanismos de reacción. También se presentan los diferentes catalizadores y soportes usualmente empleados y finalmente un recorrido por los diferentes tipos de reactores.

En el Capítulo III se presenta el desarrollo de un modelo cinético para el reformado de etanol con vapor por medio de un catalizador de Pd-Rh soportado en CeO₂, obtenida a partir de datos experimentales previos. Se plantea un mecanismo de reacción y se ajustan los parámetros cinéticos de cada reacción mediante regresión no-lineal.

En el Capítulo IV se modela un microreactor metálico para estudiar la influencia del suministro de calor y de las variables de proceso sobre el rendimiento a H₂. El microreactor se considera calefaccionado con gases provenientes de una cámara de combustión externa, que circulan en paralelo con el gas de proceso. Se incluye además un estudio comparativo a diferentes tiempos de residencia y tamaños de canal.

En el Capítulo V se muestran resultados experimentales del reformado oxidativo de etanol, se realiza un análisis de la influencia de las principales variables de operación y finalmente se compara con la reacción de reformado no oxidativo.

El Capítulo VI describe el proceso de reformado de etanol con un catalizador de Co soportado en hidrotalcita. Este capítulo surge a partir de un trabajo en colaboración con el INTE-UPC. Se hace un análisis de las experiencias obtenidas en el INTE y se realizan experiencias complementarias para comprender los fenómenos encontrados.

Por último, en el Capítulo VII, se presentan las conclusiones más relevantes obtenidas a partir de los estudios realizados en esta Tesis y se plantean algunas líneas de trabajo futuras.

Capítulo

II

Reformado de etanol

II.1. El reformado de etanol con vapor de agua (ESR)

II.1.1 Química del reformado de etanol

II.1.2 Aspectos termodinámicos del reformado

II.1.3 Esquema de reacciones y cinética del ESR

II.2. Catalizadores de reformado de etanol con vapor

II.2.1 Catalizadores metálicos soportados

II.2.1.1 Catalizadores de Ni

II.2.1.2 Catalizadores de Co

II.2.1.3 Catalizadores de Cu

II.2.1.4 Catalizadores de Rh

II.2.1.5 Catalizadores de metales nobles

II.2.2 Catalizadores de óxidos metálicos

II.2.3 El efecto de promotores

II.2.4 Catalizador óptimo

II.3. Reactores

II.3.1 Tendencias en la tecnología del reformado: Monolitos

II.3.2 Reactores estructurados para la integración energética

II. REFORMADO DE ETANOL

II.1. El reformado de etanol con vapor de agua (ESR)

El etanol puede constituir una fuente renovable de buena disponibilidad y costo razonable para la generación de hidrógeno y gas de síntesis. Esto hace que sea necesario estudiar en detalle todos los procesos de producción. Una de las alternativas más atractivas consiste en utilizar bio-etanol, el cual puede obtenerse a partir de recursos renovables (biomasa y residuos orgánicos), e.g., procesos de fermentación a partir de caña de azúcar, maíz y remolacha azucarera (Hernández y Kafarov, 2009).

La biomasa es una de las fuentes renovables de energía más favorables para la obtención de combustibles, ya que permite producir combustibles líquidos, los cuales son más fáciles y económicos de transportar y almacenar que el hidrógeno. Adicionalmente, si se evita la utilización de combustibles fósiles durante el proceso de obtención y su transformación en hidrógeno, el balance neto de carbono es prácticamente cero. El balance podría ser incluso negativo si en el proceso se emplean sistemas de captura y almacenamiento de CO₂.

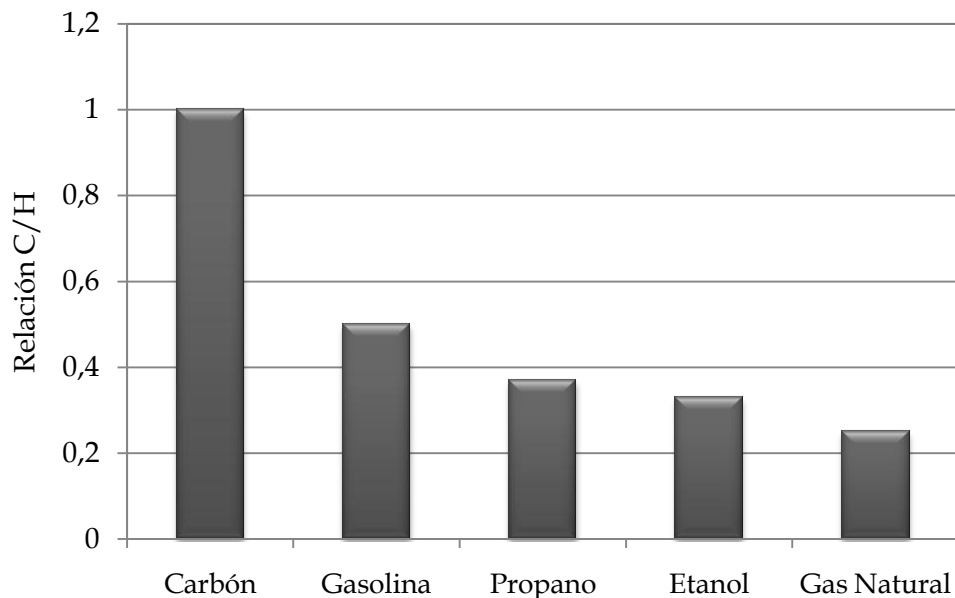


Figura II.1 Relación carbono a hidrógeno para diferentes combustibles

El bio-etanol es un combustible renovable y disponible, fácil de transportar, biodegradable y con toxicidad menor que la del metanol y la gasolina (Valor Umbral Límite, TLV=1000 ppm). Posee una elevada cantidad de hidrógeno en su molécula (Figura II.1). Se produce por fermentación de biomasa y su contenido de agua es considerable (soluciones con 8-12% etanol en peso). Actualmente se están investigando y desarrollando métodos de producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos, de forma que sea posible obtener mayores rendimientos en la producción de bio-alcoholes utilizando materias primas que no sean aptas para el consumo humano.

El reformado de etanol con vapor (ESR) es el proceso mediante el cual el etanol se convierte a hidrógeno y gas de síntesis por reacción con vapor de agua, sobre la superficie de un catalizador que generalmente está soportado sobre un óxido metálico. La reacción global se observa en la Ecuación II.1. El etanol se descompone a temperaturas relativamente elevadas debido a que se requiere mayor energía para romper los enlaces C-C. Menores temperaturas de reformado y concentraciones de etanol elevadas facilitan la formación de coque y otros compuestos indeseados.

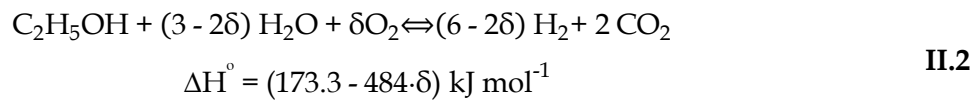


La gran variedad de reacciones involucradas en el reformado de etanol con vapor pueden formar un gran número de compuestos intermedios, procedentes de reacciones indeseadas que deterioran el rendimiento de la Ecuación II.1.

Una ventaja del uso del etanol para la producción de hidrógeno radica en que es más eficiente que el proceso de combustión utilizando etanol en motores de combustión interna en términos de ahorro energético, ya que, para los motores de combustión, se requiere disponer de etanol prácticamente puro lo cual implica un proceso de destilación por encima de su punto azeotrópico. Este proceso requiere evaporar grandes cantidades de agua.

El reformado de etanol es un proceso altamente endotérmico y requiere siempre de un suministro de energía para llevar a cabo la reacción. Si se le agrega oxígeno, que cumple la función de aportar energía mediante la combustión de una fracción del etanol alimentado, el proceso se denomina *reformado oxidativo* (OSR,

Ecuación II.2). Este proceso hasta el momento ha sido menos estudiado que el reformado con vapor. Se pueden alcanzar conversiones de etanol cercanas al 100% a temperaturas más moderadas (~300 °C). Los rendimientos a H₂ son en general más bajos que en el proceso de ESR, aunque para realizar una comparación justa debe tenerse en cuenta que en ESR una fracción de etanol (o de otro combustible) debe ser quemada en una cámara de combustión para suministrar el calor necesario (Velu et al., 2002). Los catalizadores que se emplean en este proceso son similares a los utilizados para el reformado con vapor.



Las condiciones de operación típicas para producir cantidades óptimas de hidrógeno rondan en temperaturas cercanas a 600 °C, con relaciones vapor/etanol (molares) de 3 - 4.3. Si se aumenta la temperatura la cantidad de metano y coque formado disminuye, de igual manera que si se aumenta la relación O₂/etanol y H₂O/etanol (Liu et al., 2008). En el Capítulo V se tratará este proceso en mayor detalle.

Diferentes autores han investigado aspectos relacionados con las características del proceso de reformado de etanol, catalizador, termodinámica del proceso, cinéticas y mecanismos de reacción involucrados; también se han abordado procesos alternativos como el reformado oxidativo y los mecanismos de desactivación que sufre el catalizador durante el proceso. Igualmente existen numerosos trabajos acerca de las reacciones de oxidación parcial de etanol, reformado de hidrocarburos con CO₂ (reformado seco), con mezclas de CO₂ y H₂O (reformado mixto) y de conversión de CO en presencia de vapor de agua (WGS). Estas reacciones son de gran importancia en el estudio del reformado de hidrocarburos y alcoholes, pero caen fuera del alcance de la presente Tesis.

II.1.1 *Química del reformado de etanol*

El reformado de etanol con vapor de agua para la obtención de gas de síntesis (H₂, CO, CO₂, CH₄), ha sido analizado recientemente y algunos autores han planteado diversos mecanismos de reacción en función del catalizador estudiado. Estos mecanismos difieren en la manera y la velocidad en la cual el etanol es consumido en el

reactor (Vieira y Dias, 2006). El mecanismo del reformado de etanol puede darse por diferentes rutas como se muestra en la Figura II.2.

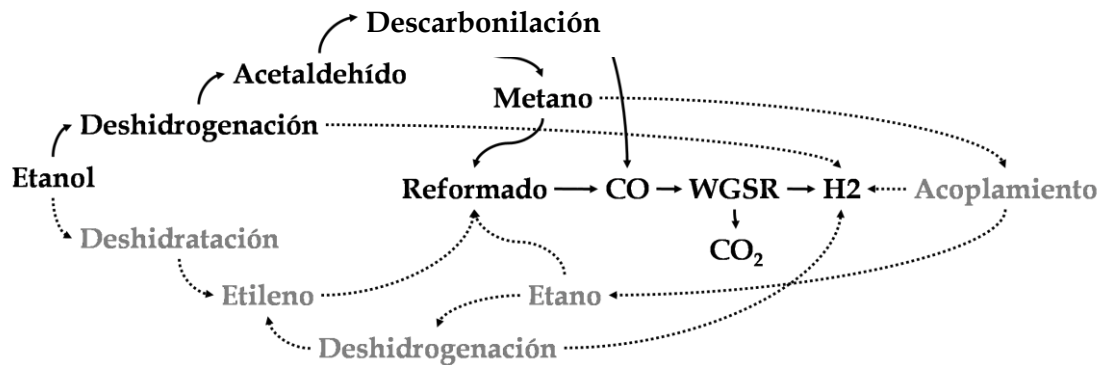
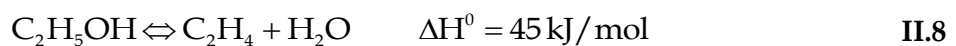
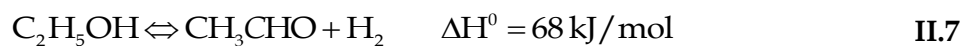
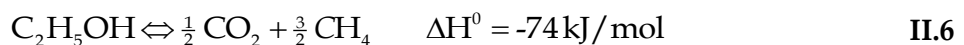


Figura II.2 Esquema básico del mecanismo de reacción del reformado de etanol con vapor

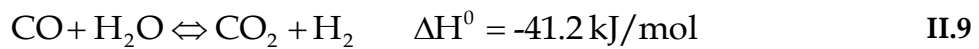
II.1.2 Aspectos termodinámicos del reformado

La termodinámica del reformado de etanol con vapor ha sido ampliamente analizada por una gran cantidad de métodos diferentes (Fishtik et al., 2000; Mas et al., 2006; Garcia y Laborde, 1991; Vasudeva et al., 1996). Cuando se realizan estos cálculos termodinámicos se deben tener en cuenta parámetros como la composición de la alimentación, temperatura y presión. Como se observó anteriormente, la Ecuación II.1 es la reacción de ESR global, a partir de la que puede obtenerse la producción de hidrógeno óptima teórica del proceso (Aupretre et al., 2005). Sin embargo, otras reacciones del etanol influyen el equilibrio de la reacción (Figura II.2), y los principales componentes en el equilibrio son H₂, CO, CO₂, H₂O y CH₄:



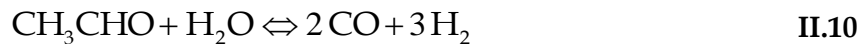
La reacción de la Ecuación II.3 es el reformado de etanol hacia monóxido de carbono, la Ecuación II.4 es la hidrogenación de etanol formando agua y metano. La Ecuación II.5 y II.6 involucran la ruptura del enlace C-C del etanol para así producir metano. La Ecuación II.7 es la deshidrogenación de etanol para formar acetaldehído y la ecuación II.8 la deshidratación de etanol formando etileno.

En los casos de reformado con vapor y reformado oxidativo, la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS, Ecuación II.9) es de gran importancia ya que mejora significativamente el rendimiento a hidrógeno (Hook y James, 1980).

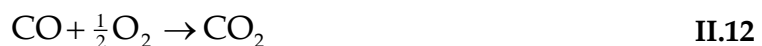


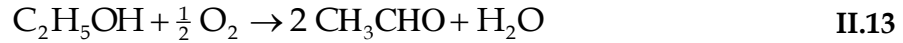
La conversión de CO en presencia de agua es un proceso exotérmico. Esta reacción se ve desfavorecida a altas temperaturas, como las usadas en la operación de reformado, lo que supone que para obtener una mayor conversión de CO es necesario aumentar la concentración de agua con el fin de desplazar el equilibrio (Rostrup-Nielsen et al., 1988), o bajar la temperatura en una etapa posterior a la etapa de reformado.

Los productos intermedios (e.g. acetaldehído, metano) están involucrados en reacciones adicionales, Ecuaciones II.10 y II.11. Para cada secuencia de reacciones existen temperaturas límite a la cual una de las reacciones es predominante. Así, a temperaturas de reacción elevadas el reformado de metano (Ecuación II.11) se desplaza hacia hidrógeno mientras que a más bajas temperaturas las reacciones principales vienen dadas por la reacción de WGS y las Ecuaciones II.3-II.8.



La adición de oxígeno afecta las condiciones iniciales y por lo tanto el equilibrio termodinámico, por consiguiente, el mecanismo de reacción cambia debido al desarrollo de reacciones adicionales. Las reacciones de oxidación que pueden estar presentes son:





El carbón es uno de los productos indeseados en el proceso, puede formarse a partir de diferentes rutas y depositarse sobre el catalizador, disminuyendo su actividad. Las reacciones más analizadas son la reacción de Boudouard y la descomposición del etileno (Ecuaciones II.16 y II.17, respectivamente) (Vaidya y Rodrigues, 2006a).



Si se consideran las reacciones en equilibrio, se puede determinar la composición mediante cálculos termodinámicos. De esta manera es posible calcular la influencia de las distintas variables de operación (temperatura, presión y relación vapor carbono S/C) sobre la composición en el equilibrio. (Qi et al., 2005). De los cálculos realizados resulta que la producción de hidrógeno estará favorecida a altas temperaturas de reacción, bajas presiones y altas relaciones vapor/carbono en la mezcla alimentada.

Un aspecto importante pasa por minimizar el proceso de metanación, es decir, conviene inhibir la formación de metano (reversa de Ecuación II.11). La formación de CH_4 implica la pérdida de una cantidad de hidrógeno que queda retenida en la molécula de CH_4 . La metanación se puede inhibir mediante el uso de un exceso de vapor de agua, ya que el agua desplaza el equilibrio hacia la formación de H_2 . Por otro lado, el exceso de vapor de agua implica la necesidad de manipular volúmenes de gas mayores, con lo cual se requiere de reactores más grandes. Además, el hidrógeno producido estaría más diluido desfavoreciendo el producto si se busca hidrógeno de elevada pureza. Otra forma de inhibir la generación de metano es modificando las características del catalizador, es decir, utilizando materiales que no favorezcan su formación, e.g., modificando la ruta de reacción pasando por el reformado de acetaldehído (Ecuación II.10).

II.1.3 Esquema de reacciones y cinética del ESR

Las reacciones mencionadas anteriormente no proporcionan un esquema de reacción definido, el cual es fundamental para proponer la cinética del proceso.

El reformado de etanol con vapor se puede llevar a cabo por diferentes rutas (Figura II.2) algunas son más favorables que otras pero hay algunas que inevitablemente se deben tener en cuenta. (Ni et al., 2007). Algunas de las reacciones posibles están numeradas en la sección anterior, pero siempre habrá combinaciones de ellas que describan mejor el comportamiento de proceso en presencia de un determinado catalizador. Generalmente en la literatura se propone que la primera reacción es la deshidrogenación hacia acetaldehído o la deshidratación del etanol para producir etileno (Ecuaciones II.7 y II.8 respectivamente), lo cual significa que el mecanismo se puede dividir en dos rutas diferentes (Vaidya y Rodrigues, 2006a). El etileno es conocido por su tendencia a polimerizar ciertas superficies catalíticas, donde se descompone y forma carbón en forma de coque (Ecuación II.17). Otra posibilidad es que el etileno se reforme y produzca H₂, CO₂ y CO (Benito et al., 2005). El acetaldehído puede formar metano por medio de la decarbonilación (Ecuación II.18), luego el metano puede reformarse (Ecuación II.11) o directamente reformarse el acetaldehído (Ecuación II.10) (Haryanto et al., 2005).



El monóxido de carbono puede reaccionar a través de la WGS (Ecuación II.9), así como con la reacción de Boudouard (Ecuación II.16) para formar carbón.

La cinética de la reacción de reformado de etanol con vapor se ha investigado principalmente para catalizadores de níquel. Cabe mencionar que la cinética puede variar de forma significativa con la fase activa del catalizador. La mayoría de los estudios cinéticos sugieren que la reacción tiene lugar a través de un mecanismo de Eley-Rideal (Aboudheir et al., 2006; Akande et al., 2006), o por medio de cinéticas tipo Langmuir-Hinshelwood (Sahoo et al., 2007; Grashinsky et al., 2010; Mas et al., 2008a, 2008b). Generalmente el reformado de etanol con vapor es una reacción de primer orden respecto al etanol (Vaidya y Rodrigues, 2006b; Morgenstern y Fornango, 2005). Sin embargo, la cinética no ha sido el foco principal de los estudios de investigación de

ESR, y todavía queda mucho más trabajo por hacer a fin de aclarar completamente la cinética de la reacción, que también depende de las condiciones de reacción.

II.2. Catalizadores de reformado de etanol con vapor

Los diferentes catalizadores que han sido investigados para su uso en el reformado de etanol se pueden dividir en dos grupos principales: catalizadores metálicos soportados y óxidos metálicos.

II.2.1 Catalizadores metálicos soportados

Estos catalizadores que se proponen en la literatura están basados metales como Ni, Co, Cu y metales nobles y pueden ser subcategorizados de acuerdo al metal activo y su uso más común.

II.2.1.1 Catalizadores de Ni

Son uno de los más utilizados en el reformado de etanol con vapor por su buena actividad y debido a que son mucho más económicos que los metales nobles. Sin embargo, presentan algunos inconvenientes. El níquel no es resistente a la formación de coque, el cual conlleva a una importante desactivación del catalizador a largo plazo. También ha sido el catalizador más utilizado para el reformado de metano, por lo cual resulta una elección obvia para el etanol (Rostrup-Nielsen et al., 2002).

El mecanismo para el reformado de etanol con vapor sobre Ni involucra la ruptura de enlace C-C que desafortunadamente también conduce a la formación de coque (Bergamaschi et al., 2006). Sin embargo, Freni et al., (2000) reportan que el níquel es muy selectivo hacia acetaldehído, lo que sugiere que el reformado con vapor sobre níquel tiene lugar a través de la deshidrogenación de etanol (Ecuación II.7), que debe ser la ruta favorecida con el fin de evitar la formación de coque (Rass-Hansen et al., 2007).

En cuanto a los soportes, la alúmina (Al_2O_3) ha sido el más utilizado de acuerdo a la literatura (Comas et al., 2004; Akande et al., 2005, 2006), pero también existen otros óxidos metálicos.

El uso de La_2O_3 como soporte reduce la desactivación del catalizador debido a una disminución de la formación de coque, tanto cuando se lo emplea puro como mezclado con metales alcalinos (Fatsikostas et al., 2002, 2004; Sun et al., 2004; Yang et al., 2006).

El uso de MgO también parece reducir la formación de coque (Freni et al., 2000, 2002, 2003; Fatsikostas et al., 2002; Yang et al., 2006; Frusteri et al., 2004a,b,c, 2006). Biswas y Kunzru, (2008) reportan el uso de un soporte de óxido mixto de CeO_2 y ZrO al igual que Aupretre et al. (2002) y Laosiripojana y Assabumrungrat (2007a). En general, el óxido de cerio (CeO_2) es cada vez más importante como soporte; así, para el reformado con Ni existen numerosas publicaciones que lo emplean (Aupretre et al., 2002; Duan y Senkan, 2005; Frusteri et al., 2006; Biswas y Kunzru, 2007b; Kugai et al., 2005; Zhang et al., 2006, 2007; Fajardo et al., 2007). También se han investigado algunos óxidos más complejos tales como YSZ (itrio soportado en circonia) (Duan y Senkan, 2005; Fatsikostas et al., 2002; Laosiripojana y Assabumrungrat, 2007b).

El reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de níquel se lleva a cabo a temperaturas que varían de 250 °C a 1000 °C, y con diferentes relaciones vapor/carbono. Los porcentajes de material activo varían de 1 a 40% en peso. Debido a las diversas condiciones de reacción, la actividad y la selectividad de los catalizadores es difícil de comparar cuantitativamente: En general, el níquel presenta actividad moderada hasta que se produce la desactivación. Los mejores resultados presentan conversiones de etanol de 100% con un rendimiento de hidrógeno de 5,8 moles de hidrógeno por mol de etanol, en comparación con el rendimiento teórico de 6, utilizando un catalizador de níquel 30% en peso, temperatura de reacción a 600 °C y condiciones diluidas (Biswas y Kunzru, 2007a).

II.2.1.2 Catalizadores de Co

El cobalto es el segundo metal más investigado para el reformado de etanol con vapor. Al igual que el níquel, se ha elegido al cobalto debido a su costo relativamente menor en comparación con los metales nobles y porque se conoce su actividad para la ruptura del enlace C-C a temperaturas relativamente bajas 350 - 400 °C (Llorca et al., 2002, 2003a). En particular, el grupo de Llorca ha investigado en profundidad el uso del Co (Guil et al., 2005; Llorca et al., 2002; 2003 a,b, 2004 a,b,c).

Los soportes utilizados para Co son similares a los utilizados con Ni (Al_2O_3 y MgO) (Fatsikostas et al., 2002; Freni et al., 2003; Frusteri et al., 2004c; Batista et al., 2003; Cavallaro et al., 2001; Haga et al., 1997; Kaddouri y Mazzocchia, 2004; Song et al., 2007a; Profeti et al., 2008). También se han utilizado ZnO y SiO_2 (Zhang et al., 2006; Llorca et al., 2002, 2003b, 2004a,b; Guil et al., 2005; Batista et al., 2004, 2006; Haga et al., 1997; Kaddouri y Mazzocchia, 2004; Torres et al., 2007).

La circonia (ZrO_2) ha sido últimamente elegida como uno de los materiales de soporte preferidos ya que es buen material poroso, tiene una alta estabilidad térmica y se pueden preparar con un área BET razonable. En parte se utiliza debido a que es químicamente más estable que los materiales clásicos como la alúmina (Bergamaschi et al., 2006; Haga et al., 1997; Song et al., 2007b).

El grupo de Llorca en el Instituto de técnicas energéticas de la Universidad Politécnica de Cataluña (Llorca et al., 2002, 2003b), ha estudiado distintos soportes. Los resultados generales mostraron que de los materiales de soporte elegidos, el ZnO es el que da la más alta conversión y selectividad hacia el hidrógeno (Llorca et al., 2002). El TiO_2 como soporte, registró una desactivación después de sólo 8 horas de reacción a $450\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que Sm_2O_3 y V_2O_5 no mostraron señales de desactivación en el mismo intervalo de tiempo (Llorca et al., 2003b). Haga et al. (1997) también han investigado el efecto del soporte y hallaron una alta selectividad a H_2 , por supresión de la metanación de CO y la descomposición de etanol.

Las perovskitas también han sido utilizadas como soporte para el reformado de etanol con vapor. Urasaki et al. (2008), trabajaron con Co sobre soportes estructurados de LaAlO_3 , SrTiO_3 y BaTiO_3 , presentando bajas conversiones (50-60%). Sin embargo el oxígeno presente parece tener un efecto inhibitorio sobre la formación de coque.

Un aspecto significativo en el empleo de un catalizador de cobalto es su grado de reducción. Freni et al. (2003) reportan una pérdida de actividad debido a la oxidación del Co metálico durante la reacción. Por el contrario, Llorca et al. (2004c) han publicado que el Co_3O_4 también es activo para el reformado de etanol. Wang et al. (2007) reportan que la actividad de un catalizador de cobalto en óxido de cerio es más alta cuando se reduce el cobalto. Por otro lado, cuando el cobalto se incorpora en la red

cristalina de la ceria, ésta parece tener un efecto positivo sobre la inhibición de la formación de carbón.

Estudios realizados sobre el efecto de la cantidad de cobalto muestran que hay un aumento significativo en la actividad cuando se pasa de una de 10% al 15% de cobalto soportado en alúmina. Sin embargo, al aumentar la carga a más de 20%, la actividad disminuye nuevamente (Sahoo et al., 2007).

Batista et al. (2004) han encontrado que el cobalto tiene actividad hacia la reacción de WGS y la de metanación, disminuyendo el contenido de CO en el producto. Esto es deseable para que el producto sea utilizado en una celda de combustible. Además, la actividad parece ser dependiente del tipo de soporte; en el caso de la alúmina se obtuvo la cantidad de CO más baja. Zhang et al. (2007) han investigado catalizadores de cobalto soportado sobre óxido de cerio a diferentes temperaturas (250 - 550 °C). La actividad, así como la selectividad hacia H₂, aumentaron significativamente al aumentar la temperatura. Se puede destacar que para el catalizador de Co, la cantidad de acetona en la corriente de salida fue considerable. Bergamaschi et al. (2006) han investigado un catalizador mixto de 5% de Co y 2% de Cu soportado en micro-esferas de circonia. El catalizador presentó conversión completa y una selectividad hacia H₂ de 52%, trabajando con una relación S/C de 1.5 y una temperatura de 550 °C, en condiciones diluidas con He.

En particular catalizadores a base de cobalto en hidrotalcitas se han investigado para el reformado de etanol con vapor, y serán tratados con mayor extensión en el Capítulo VI.

II.2.1.3 Catalizadores de Cu

El cobre se ha utilizado como un catalizador en el reformado de metano con vapor, ya que se conoce su excelente actividad en la reacción de WGS. En general catalizadores basados en cobre han mostrado resultados prometedores cuando se emplean en reacciones con compuestos de C₁ (Rozovskii, 2003). El cobre se utiliza principalmente como un aditivo para el catalizador de níquel en el reformado de metano, con lo cual se reduce la formación de coque y la selectividad hacia hidrógeno aumenta (Rostrup-Nielsen y Alstrup, 1999). En los últimos años, se ha considerado el uso de Cu como catalizador en el reformado de etanol con vapor.

Así como en los catalizadores de Ni, la alúmina es el soporte más utilizado para el cobre (Aupretre et al., 2002; Mariño et al., 1998; Vizcaíno et al., 2007; Machado et al., 2002). Además de alúmina, también se han utilizado otros óxidos metálicos (Carrero et al., 2007; Torres et al., 2007; Benito et al., 2007; Klouz et al., 2002).

Machado et al. (2002) han investigado uno de los soportes más particulares (Nb_2O_5) donde se encontraron conversiones muy bajas, por debajo del 20%, pero una alta selectividad hacia hidrógeno. También se han utilizado como soporte óxidos conocidos, tales como SBA-15, MCM-41 y ZSM-5 (Vizcaíno et al., 2007; Carrero et al., 2007).

Freni et al. (2000) investigaron el uso de Cu soportado sobre SiO_2 y encontraron que en el rango de temperatura de 350 a 400 °C la conversión de etanol es completa. Sin embargo, el principal producto es el acetaldehído. Si se aumenta la temperatura a 500°C o temperaturas más altas, hay un aumento significativo en la selectividad a etileno y una disminución de la selectividad a acetaldehído, las cuales están relacionadas. Los autores combinaron un catalizador de Cu con uno de Ni en un sistema de dos lechos, donde primero se convierte el etanol en acetaldehído y luego éste se reforma sobre el catalizador de Ni. Se obtiene así conversión completa de etanol y una alta selectividad a hidrógeno, alcanzando prácticamente el equilibrio termodinámico.

En el trabajo de Duan et al. (2005) se mostró que el SiO_2 como soporte para un catalizador de Cu conduce a mayores conversiones de etanol que los otros soportes estudiados (Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2).

Es importante remarcar que en los trabajos revisados para el reformado de etanol con vapor catalizados con Cu, se observa que en general no se utiliza Cu puro como fase activa, pero si una mezcla de Cu y Ni. En el grupo del LPC de la UBA investigaron la influencia de la relación de Cu/Ni sobre la actividad y la selectividad hacia hidrógeno, en el reformado a baja temperatura ($T = 300$ °C). Los autores encontraron que cuando se combinan los dos metales, la actividad, así como el rendimiento a H_2 , se incrementan (Mariño et al., 1998, 2001, 2003). Benito et al. (2005, 2007) muestran que un catalizador a base de Cu se desactiva rápidamente a 700 °C, a diferencia del Ni y otros catalizadores de Co análogos. Esto sucede probablemente debido a la sinterización de

las partículas de Cu. Sin embargo, incluso a 700 °C, cuando el Cu está soportado sobre una mezcla de ZrO₂ y SiO₂, el proceso se estabiliza en el tiempo.

Dado que la mayoría de los trabajos en relación con el Cu como catalizador se han hecho a temperaturas relativamente bajas, por debajo de 400 °C, el rendimiento a H₂ tiende a ser menor que el encontrado en los trabajos que utilizan otros metales y temperaturas de reacción más altas (Mariño et al., 2001, 2003).

II.2.1.4 Catalizadores de Rh

El Rh es conocido como un excelente catalizador para el reformado de etanol con vapor. Tiene una vida útil más larga en comparación con los catalizadores de Ni, pero debido a su elevado precio no es un catalizador difundido a nivel industrial. Sin embargo, la intensificación de procesos donde se requiere menor cantidad de material ha impulsado a los investigadores a buscar mejores cualidades catalíticas del Rh en el reformado con vapor. Una vez más, la alúmina es el soporte preferido (Cavallaro et al., 2000, 2003a; Fatsikostas et al., 2002; Laosiripojana y Assabumrungrat, 2006; Rioche et al., 2005; Aupetre et al., 2002; Breen et al., 2002; Erdöhelyi et al., 2006; Roh et al., 2006a), pero también se ha utilizado CeO₂ (Kugai et al., 2005; Erdöhelyi et al., 2006; Diagne et al., 2002,2004). Algunos trabajos también reportan el uso de MgO y TiO₂ como soporte (Benito et al., 2005; Frusteri et al., 2004b; Raskó et al., 2004; Palmeri et al., 2007).

Las pruebas de reacción en estos catalizadores varían en un rango de temperatura de 150 - 1000 °C, a presión atmosférica, y en ocasiones también a presiones más elevadas (Aupetre et al., 2002). Las pruebas se han realizado con agua en exceso y catalizador entre el 0,2 a 20% en peso. En esas condiciones, las conversiones y rendimientos a H₂ reportados son elevados tal como se esperaba.

Roh et al. (2006 a,b) investigaron el efecto del soporte, así como de la temperatura. Encontraron que el óxido mixto de Ce y Zr es el soporte que presenta los más altos rendimientos a H₂. Además, demostraron que en el intervalo de temperatura de 400 a 700 °C, un catalizador de Rh al 1% da rendimientos muy cercanos a los valores de equilibrio. También postulan que la presencia del Rh, facilita la ruptura del enlace C-C, mientras que el soporte ayuda a la oxidación del agua (Roh et al., 2006a). De igual

manera, se ha investigado la influencia de la relación Ce/Zr logrando los mejores resultados para 450 °C, con un rendimiento de hidrógeno casi tan alto como el estequiométrico (Diagne et al., 2002, 2004). Birot et al. (2008) investigaron un sistema similar y encontraron que el catalizador promueve la metanación de CO, lo que conduce a una disminución en el rendimiento a H₂.

El Rh también ha sido utilizado para el reformado autotérmico, utilizando diferentes tipos de reactores y catalizadores de Rh, tanto puro como una mezcla de Ce y Rh como componentes activos (Deluga et al., 2004; Wanat et al., 2004).

Wanat et al. (2004) realizaron pruebas en un reactor catalítico de pared (CWR), utilizando Rh y Rh/Ce como catalizador para el reformado de etanol. En otro reactor similar utilizaron catalizador de Pt-Ce para la reacción de WGS. Con el catalizador de Rh, la selectividad hacia CO disminuye de 60 a 25%, mientras que el catalizador de Rh/Ce mejoró la relación H₂/CO de 9/1 a 18/1.

Vesselli et al. (2005) también estudiaron el reformado autotérmico de etanol en un catalizador de Rh cristalino bajo condiciones UHV. Los experimentos mostraron que la adición de O₂ aumenta la conversión. También se llevaron a cabo las pruebas sobre catalizadores soportados y los resultados fueron cualitativamente acordes con los resultados de los experimentos de UHV. Cavallaro et al. (2003b) estudiaron el reformado autotérmico de bioetanol en un micro-reactor de lecho fijo hecho en cuarzo. Utilizaron un catalizador de Rh/Al₂O₃ al 5%, relación S/C entre 2,1 y 6,3 y la relación molar O₂/Etanol entre 0,2 y 1,1. Las mediciones mostraron que la conversión de etanol era muy dependiente del tiempo de contacto, lo cual tiene un impacto sobre la selectividad hacia los diferentes productos.

II.2.1.5 Catalizadores de metales nobles

En esta sección, se consideran juntos a los metales nobles Pt, Pd, Ir, Rh y Ru, sin embargo el Rh se describe aparte debido a la gran cantidad de estudios existentes con este metal. Igualmente que para las secciones anteriores, la alúmina es el soporte preferido (Navarro et al., 2005; Vaidya y Rodrigues, 2006b; Aupretre et al., 2002; Duan y Senkan, 2005; Fatsikostas et al., 2002; Rioche et al., 2005; Erdöhelyi et al., 2006; Roh et al., 2006a; Liguras et al., 2003; Goula et al., 2004; Koh et al., 2008; Örücü et al., 2008).

También se han utilizado óxidos metálicos (Rass-Hansen et al., 2007; Fierro et al., 2003; Mattos y Norojha, 2005; Frusteri et al., 2004b; Zhang et al., 2007; Casanovas et al., 2006; Jacobs et al., 2007; Bi et al., 2007; Cai et al., 2007).

Las condiciones de reacción utilizadas son similares a las de otros catalizadores. En general, los metales nobles son más resistentes hacia la coquización en comparación con Ni, uno de los catalizadores más empleados.

Casanovas et al. (2006) han investigado catalizadores de Pd sobre ZnO o SiO₂ y han encontrado que bajo las condiciones de reacción dadas, el Pd forma una aleación con Zn, la cual parece ser selectiva para la deshidrogenación de etanol. La deshidrogenación de etanol está relacionada con el uso de Pd ya que se considera el catalizador apropiado para la descomposición de alcoholes (Mori et al., 2004). Frusteri et al. (2004c) encontraron que el Pd sobre MgO es un catalizador que muestra una selectividad baja y alta velocidad de desactivación, incluso a 700 °C. Liguras et al. (2003) reportaron una baja actividad para Pd en comparación con Pt, Ru y Rh, siendo el Rh el mejor catalizador, presentando muy buena estabilidad a largo plazo.

Erdöhelyi et al. (2006) publicaron ensayos con Pt, Pd, Ir, Rh y Ru soportados en alúmina y en óxido de cerio y descubrieron que el catalizador de Ru/Al₂O₃ fue superior en las condiciones de reacción estudiadas, y que aunque el ensayo con Pt/CeO₂ tenía una conversión estable y elevada, la selectividad hacia H₂ era inferior.

Koh et al. (2008) han comparado catalizadores de Ru y Ru-Pt, encontrando que su método de preparación daba un catalizador más activo, atribuido a los tamaños más pequeños de las partículas de metal. La adición de Pt no mejoró la actividad pero parecía inhibir la formación de coque, por lo que la estabilidad se incrementó.

Se han probado catalizadores de metales nobles para el reformado oxidativo de etanol, en general Pd, Pt, Ru y Rh sobre Al₂O₃ a temperaturas entre 650 a 800 °C. Los catalizadores de Rh y Ru mostraron rendimientos mucho mayores que los de Pd y Pt. También se observaron menores concentraciones de los productos no deseados (etileno y metano) dando una mayor selectividad a H₂ (Fierro et al., 2003). Además se han realizado experimentos con catalizadores de Pt, en los que la alúmina había sido modificada mediante la adición de Ce y La. La adición de Ce condujo a un catalizador más activo, que se atribuyó a la fuerte interacción entre Pt y Ce (Navarro et al., 2005).

Cai et al. (2007), por su parte, probaron un catalizador a base de Ir encontrando alta actividad y estabilidad bajo condiciones de reformado oxidativo, la misma conclusión a la que llegaron Zhang et al. (2007).

II.2.2 Catalizadores de óxidos metálicos

Los óxidos metálicos han demostrado tener actividad catalítica para el reformado de etanol con vapor, ya sea cuando se utilizan por separado, en mezclas, o como soporte (Cavallaro et al., 2003a; Laosiripojana y Assabumrungrat, 2006; Llorca et al., 2004 a,c; Vargas et al., 2005; Cavallaro y Freni, 1996; Srinivas et al., 2003; Dong et al., 2007; Barroso et al. 2006; Deng et al., 2008; Galetti et al., 2008). Algunos de los óxidos metálicos introducen oxígeno al etanol, por lo que éste se oxida parcialmente a aldehído o ácido (Llorca et al., 2001; Nishiguchi et al., 2005). Dentro de los óxidos de diferentes grupos de la tabla periódica, se ha puesto especial énfasis en los elementos del cuarto período de la tabla. Un aspecto a tener en cuenta en el uso de estos catalizadores es la generación de mayor cantidad de subproductos indeseados (Nishiguchi et al., 2005).

Llorca et al. (2001) llevaron a cabo el reformado de etanol con vapor con una amplia gama de óxidos y encontraron que TiO_2 y Sm_2O_3 promueven la formación de carbón. Dentro de otros resultados, la alúmina más ácida dió etileno y el MgO acetaldehído. El ZnO presentó una actividad y selectividad más alta hacia H_2 , incluso a temperaturas bajas. En comparación con Co soportado sobre ZnO , no se observó una mejora notable con la adición del metal (Llorca et al., 2004c).

Según reportaron Laosiripojana y Assabumrungrat, (2006) la ceria de elevada superficie en el reformado a altas temperaturas (800 a 1000 °C) demostró ser muy activa y selectiva hacia H_2 . Los resultados mejoran aún más cuando se utiliza en el mismo lecho, óxido de cerio como catalizador de pre-reformado y un catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el reformado.

Dolgykh et al. (2006) investigaron un catalizador de deshidrogenación industrial que consistía en una mezcla de varios óxidos donde CuO era la especie principal. Los experimentos se realizaron a temperaturas bajas 50 - 100 °C, por lo que la reacción de WGS resultó favorecida termodinámicamente. Sin embargo, a la salida se detectó acetaldehído, acetona y metano, además de CO_2 y H_2 .

Nishiguchi et al. (2005) usaron CuO puro y soportado en alúmina, sílice y óxido de cerio, mostrando que el catalizador de CuO soportado en CeO₂ fue el más prometedor. Cavallaro y Freni, (1996) emplearon mezclas de óxido de CuZnAl, NiCuSi y CuZnCrAl donde no encontraron coque ni productos secundarios oxigenados de manera significativa. Galetti et al., (2008) obtuvieron rendimientos a H₂ de hasta 5,2 moles de hidrógeno por mol de etanol, a 600 °C y para óxidos de sales cuaternarias CuCoZnAl.

Velu et al. (2006) llevaron a cabo varias pruebas en OSR (Reformado Oxidativo) de etanol utilizando catalizadores de mezclas de óxidos metálicos. A 300 °C se obtuvo conversión completa de etanol, con composiciones de salida diferentes dependiendo de si los óxidos eran ricos en Cu o Ni. Dong et al. (2007) reportaron resultados de un catalizador de óxido mixto de Al y Ca, promovido con potasio, el cual produjo una buena y estabilidad y alta producción de hidrógeno, aunque algo menor al catalizador de referencia de Rh/Al₂O₃. Con ZnAl₂O₄ se lograron mayores producciones de hidrógeno seguido por el níquel y espinelas a base de cobre (Barroso et al., 2006).

Los catalizadores de NiO/ZnO/ZrO₂ fueron probados en el reformado encontrándose buena actividad y estabilidad a 650 °C fue posible impedir por completo la formación de metano (Deng et al., 2008). Srinivas et al. (2003) emplearon un catalizador similar (NiO/CeO₂/ZrO₂), el cual fue estable durante más de 500 horas.

Vargas et al. (2005) estudiaron óxidos de tipo Ce-Zr-Co. Si bien encontraron que los resultados iniciales eran prometedores, el catalizador se desactivó muy rápidamente.

Goula et al. (2004) midió el reformado de etanol en fase homogénea, i.e., sin ningún catalizador. A temperaturas más bajas la reacción de deshidrogenación prevalece, pero a temperaturas superiores a 550 °C la descomposición o el reformado de etanol se hacen presentes y dan mayores selectividades hacia H₂. Esto se correlaciona con la descomposición térmica de etanol descrita por Fishtik et al. (2000).

II.2.3 El efecto de promotores

Si bien los catalizadores muestran buenas actividades, éstas pueden ser mejoradas con la adición de los llamados promotores, que a menudo se tratan de

metales alcalinos. Frusteri et al. (2004b) han investigado el efecto de la adición de Li, Na y K para un catalizador de Ni soportado en MgO, encontrando que la adición de Li y Na parece mejorar la reducción de NiO, aunque esto reduce la dispersión. La adición de Li y K reduce la sinterización de las partículas de metal presentes en el catalizador (Frusteri et al., 2004 a,b). Rass-Hansen et al. (2007) investigaron a fondo el efecto que la adición de Ag y K tiene sobre la formación de coque, cuando se usa un catalizador de Ni/MgAl₂O₄. También encontraron que la Ag promueve la formación de coque mientras que el K la suprime. Liberatori et al. (2007) analizaron el efecto de la Ag y sus resultados también muestran un aumento en el crecimiento de carbón. Esto puede deberse a que la adición de potasio neutraliza los sitios ácidos del soporte, por lo que el rendimiento general del catalizador mejora (Mariño et al., 1998, 2001, 2003). Roh et al. (2006b) encontraron que la cantidad de K presente fue de gran importancia para la actividad del catalizador basado en Rh. Una carga de 0,5% de K tiene un efecto promotor de la actividad, pero una carga de 5% de K reduce significativamente la actividad inicial.

Youn et al. (2007) comprobaron el efecto de la adición de Mo en un catalizador de Ni. Encontraron que un 3 - 5% de Mo mejora el rendimiento a H₂ y la estabilidad del catalizador. Estas mejoras se atribuyen al hecho de que se reduce la interacción de Ni-Al y el Mo parece prevenir la incorporación de Ni en la red de la alúmina; además, el Mo parece actuar como una barrera que impide el crecimiento de las partículas de Ni.

La adición de metales nobles a catalizadores de Co fue investigada por Profeti et al. (2008), quienes encontraron que la adición de los metales contribuye a una disminución en la temperatura de reducción, la cual fue determinada por mediciones de TPR. Biswas y Kunzru (2007b) investigaron el efecto del dopaje de un catalizador de Ni con Cu, Ca o Co. La adición de Cu tuvo el mayor efecto a temperaturas más bajas, a 400 °C la conversión se duplicó al añadir un 5% en peso de Cu, para una concentración de Ni de 30 % en peso. En cuanto a la adición de Ca, ésta mejoró la actividad pero también hubo un cambio significativo en la composición de los productos, mejorando la reacción de WGS a temperaturas inferiores a 600 °C. La adición de Co presenta un efecto negativo tanto en la conversión como las selectividades, produciendo cantidades pequeñas de etileno, acetona y acetaldehído en todo el rango de temperaturas, lo que podría ser atribuido a las especies oxidadas de Co.

Una manera más indirecta de promover la reacción de reformado es mediante el empleo de CaO, de esta manera se desplaza el equilibrio de WGSR hacia productos. Esto se debe a que el CaO reacciona y funciona como un absorbedor de CO₂, mediante el cual se elimina el CO₂ de la corriente de gas consiguiendo una composición diferente y favorable a la producción de H₂ (Comas et al., 2004).

II.2.4 Catalizador óptimo

En base a lo descrito en secciones anteriores, es posible, aunque no simple, elegir el catalizador óptimo para el reformado de etanol con vapor. Como se ha demostrado, se deben tener en cuenta muchos parámetros que definen la actividad y la estabilidad del catalizador.

Las relaciones vapor a etanol, y de oxígeno a etanol (en OSR) tienen un efecto sobre la distribución de productos, así como sobre la estabilidad de los catalizadores. Al elegir el catalizador no sólo se deben tener en cuenta la actividad, selectividad y estabilidad; sino además su factibilidad de empleo a nivel industrial.

Dentro de los catalizadores presentados, surgen como mejores aquellos conteniendo Rh y CeO₂. Sin embargo, debido al costo del Rh puede ser más conveniente el uso de un catalizador de Ni promovido, e.g., con K. También las condiciones de reacción juegan un papel importante; se prefieren relaciones elevadas de vapor a etanol, aunque en etapas posteriores del proceso la cantidad de agua puede jugar un papel desfavorable.

Por otro lado, la adición de O₂ podría ayudar en la estabilidad a largo plazo del catalizador, debido a la oxidación del carbón. También se busca trabajar con una alimentación sin inertes y temperaturas de alrededor de 600 °C. No obstante es deseable trabajar a temperaturas más bajas en términos de ahorro de energía y mayor flexibilidad para la integración energética.

El proceso de reformado de etanol con vapor ha tenido amplio interés en los últimos años. El mayor desafío es encontrar un catalizador que sea activo y estable a temperaturas más bajas.

II.3. Reactores

II.3.1 Tendencias en la tecnología del reformado: Monolitos

En los últimos años, las empresas y los investigadores han estado estudiando estrategias para emplear H_2 en diferentes tipos de aplicaciones energéticas. En general, la búsqueda apunta a diseñar y desarrollar nuevas tecnologías de reformado a pequeña escala, con estructuras compactas y eficientes (Qi et al., 2007; Yang y Ogden, 2007; Ogden, 2002; Giroux et al., 2005). Dentro de estos estudios surge como una opción interesante el empleo de reactores multifuncionales y estructurados.

Los monolitos constituyen un ejemplo exitoso de un reactor estructurado. Consisten en estructuras metálicas o cerámicas arregladas en forma de bloques de canales con paredes catalíticas (Figura II.3). Estas estructuras están hechas de una gran variedad de materiales, como cordierita ($2MgO \cdot 5SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$), TiO_2/V_2O_5 (ambos comerciales), también pueden ser elaborados con otros materiales como $\gamma-Al_2O_3$ o carbono. Las estructuras monolíticas se caracterizan por el tamaño y la geometría de los canales, el área transversal de flujo y la densidad de celdas, normalmente medida en celdas por pulgada cuadrada (cps) o celdas por centímetro cuadrado. Estas condiciones facilitan la manipulación, el suministro de calor y la hidrodinámica. Al mismo tiempo disminuye la caída de presión y mejoran las resistencias al transporte de masa y calor (Stankiewicz y Moulijn, 2004).

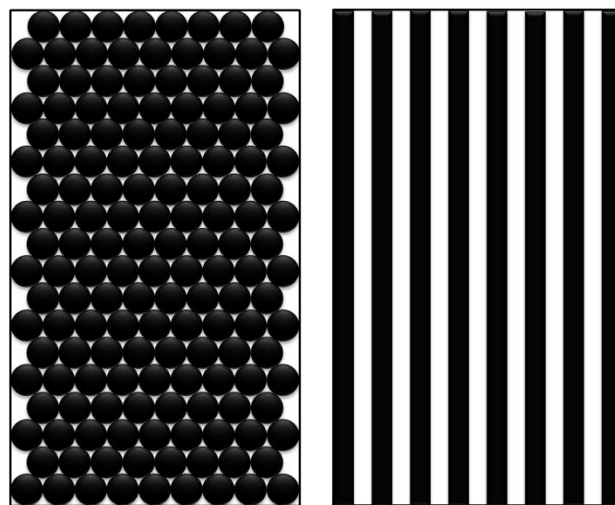


Figura II.3 Diferencias en el reactor de lecho fijo (izquierda) y un reactor estructurado de canales paralelos (derecha).

Los catalizadores monolíticos ingresaron en el mercado a mediados de los años 70 y a partir de esta fecha han ganado gran relevancia, particularmente en aplicaciones ambientales (Nijhuis et al., 2001). La aplicación más difundida es en los caños de escape de los vehículos con motor de combustión interna. Allí los convertidores catalíticos convierten el CO y los hidrocarburos no combustionados en H₂O y CO₂. Además los óxidos de nitrógeno (NO_x) son reducidos a N₂. De esta manera los gases de escape resultan menos contaminantes. También se utilizan para la reducción de gases en plantas incineradoras, eliminación de hollín o en la destrucción de ozono en aviones.

II.3.2 Reactores estructurados para la integración energética

Para obtener los mayores beneficios en los reactores estructurados en términos de eficiencia térmica, es necesario tener en cuenta que el proceso sea térmicamente autosuficiente con un gradiente de temperatura mínima entre la alimentación y las corrientes de salida, que la temperatura máxima se mantenga tan baja como sea posible para reducir la exposición del material al estrés térmico, y que la cinética de reacción y los fenómenos de transporte estén combinados para reducir el tamaño del equipo (Kolios et al., 2005).

Existe una gran variedad de reactores estructurados, pasando por láminas corrugadas, espumas, catalizadores estructurados y/o empacados etc. En general, un monolito consiste en un soporte estructurado en el cual se agrega un revestimiento delgado que contiene el catalizador. De este modo, la función del monolito es promover el transporte de masa/calor con una relación área /volumen adecuada (Stankiewicz y Moulijn, 2004). Tomasic y Jovic (2006) enumeran algunas de las ventajas de este tipo de estructuras: elevada superficie específica, baja caída de presión, buena transferencia de masa entre fases, baja resistencias a la transferencia de masa por difusión a través de una capa catalítica, buena resistencia térmica y mecánica y fácil escalado. Dependiendo de la aplicación, el monolito puede ser metálico o cerámico. Los monolitos metálicos son más apropiados para procesos donde se requiere una elevada transferencia de calor entre canales adyacentes, debido a su alta conductividad térmica. Por otro lado, monolitos de cerámica son adecuados para reacciones químicas más controladas, ya que permiten una mayor cantidad de catalizador depositado en las paredes (Tabla II.1).

Tabla II.1 Clasificación de catalizadores estructurados

| | |
|-------------------------|--|
| Diseño | Monolitos; flujo por los canales Membrana; flujo a través de los canales Micro-reactores |
| Material soporte | Cerámico Metálico |
| Condiciones de mezclado | Mezclado radial limitado, sin transferencia de masa entre canales (Monolito) Mezclado radial limitado, con transferencia de masa entre canales (Membrana) |
| Modo de Operación | Estado estacionario: (e.g., tratamiento de gases industriales de salida) Procesos no estacionarios: cambios periódicos (e.g. silenciadores catalíticos) |

Kolios et al. (2005) presenta varios ejemplos de reactores estructurados multifuncionales aplicados al proceso de reformado. Un caso excepcional es el reactor de pared catalítica (CWR), el cual se utiliza para construir dispositivos adiabáticos donde se integren las reacciones exotérmicas y endotérmicas. Schuessler y Portscher (2003) muestran un procesador de combustible integrado como un dispositivo que realiza cuatro funciones: evaporación del combustible, reformado del metanol, oxidación preferencial el CO y combustión de H₂. Los catalizadores fueron soportados en las placas solamente en las zonas de reacción. Este concepto de reactor también se puede emplear en las reacciones de reformado de etanol con vapor. En este caso, la configuración más común consiste en dos canales paralelos, en uno de ellos se realiza el reformado y en el otro la combustión. Los catalizadores se depositan en ambos lados de la pared; de esta manera la única resistencia a la transferencia de calor es debida a la pared. Se han estudiado reacciones en fase gas para micro-estructuras, donde se mostró que el intercambio de calor se intensificó en CWR para micro-reactores con dimensión de canal en el intervalo de 50-1000 μm y longitudes entre 20 y 100 mm (Kolb et al., 2007; Kiwi-Minsker y Renken, 2005; Qi et al., 2007). Los reactores se construyeron usando configuraciones de placa plana o cilíndrica, lo cual ayudó a aumentar el coeficiente de transferencia de calor en comparación con el reformado con vapor convencional (Wanat et al., 2004). Estos análisis se aplicaron a diferentes tipos de reacciones de reformado (metano, metanol y etanol), WGS y combustión (Wanat et al., 2004; Karim et al., 2005).

La flexibilidad de los reactores de pared catalítica facilitan claramente el acoplamiento de reacciones endotérmicas y exotérmicas, así como la mejora en los procesos de reacción y los fenómenos de transporte (Zalc y Löffler, 2002; Venkataraman et al., 2003; Wanat et al., 2004; Morillo et al., 2004).

Capítulo

III

Ajuste cinético de ESR sobre catalizadores con metales nobles

III.1. Introducción

III.2. Experimental

III.3. Determinación del modelo cinético

III.3.1 Análisis de datos experimentales

III.3.2 Mecanismo de reacción

III.3.3 Consideraciones del modelo

III.3.4 Ecuaciones de balance

III.3.5 Ajuste del modelo cinético

III.4. Resultados y discusión

III.4.1 Modelo cinético obtenido

III.4.2 Comparación de resultados del modelo con datos experimentales

III.4.3 Efecto de la carga de líquido

III.5. Conclusiones

III. AJUSTE CINÉTICO DE ESR SOBRE CATALIZADORES CON METALES NOBLES

III.1. Introducción

En la literatura pueden encontrarse muchos trabajos relacionados con la obtención de H₂ a partir del Reformado de Etanol con Vapor (ESR, capítulo II); en especial se enfocan al ensayo de catalizadores que permitan optimizar el rendimiento a H₂. Los catalizadores basados en Ni son usados con frecuencia en el ESR, debido a su habilidad de romper el enlace C-C presente en el etanol y a su bajo costo. Además, los catalizadores de Ni son activos a temperaturas moderadas y su selectividad hacia hidrógeno aumenta con la temperatura, la relación agua/etanol y la cantidad de Ni (Li et al., 2010; Wang, 2009). Una causa de desactivación de los catalizadores basados en Ni es el sinterizado de las partículas de Ni y la deposición de carbón. Por otra parte los catalizadores basados en cobalto son menos activos para ESR, pero son más baratos y muy selectivos a H₂ y CO₂, con temperaturas de reformado tan bajas como 350 °C (Llorca et al., 2002). El mecanismo de la reacción correspondiente al ESR sobre catalizadores basados en Co es diferente al de Ni debido a que el CH₄ no es un intermediario del proceso de reformado, permitiendo lograr elevados rendimientos a H₂ a bajas temperaturas. Sin embargo, estos catalizadores pueden presentar grandes formaciones de carbón bajo condiciones de operación típicas de un reactor a escala industrial.

En la sección II.2.1.5 se mencionó que los catalizadores de metales nobles son reconocidos por su característica de romper el enlace C-C, y conduce a menores depósitos de carbón. Resultan ser además catalizadores más estables, siempre y cuando se seleccionen temperaturas elevadas para la reacción. Los soportes basados en CeO₂ son preferidos debido a la reducción del cerio y sus propiedades de almacenamiento de O₂. Sobre estos soportes, la reacción sucede en tres pasos consecutivos principales en función del incremento de la temperatura: la descomposición de etanol, la reacción de Water-Gas Shift (WGS) y el reformado de metano con vapor (MSR) (Idriss et al., 2008).

El uso de catalizadores estructurados fue presentado en la sección II.3, donde se indicaron sus ventajas sobre el uso de polvos o incluso pellets; además el carácter

modular de los catalizadores estructurados también sugiere un escalado directo y proporcional de la unidad de reacción (Cybulski y Moulijn, 1998).

Habitualmente, se busca que los procesos reactivos se representen por modelos simples que describan, con la mayor precisión posible, los fenómenos obtenidos experimentalmente. De la misma manera, la simplicidad implica que se deban ajustar la menor cantidad de parámetros posibles manteniendo la capacidad de predecir las condiciones reales del proceso. Es claro que las simplificaciones llevan a suposiciones y/o alejamientos de la realidad y que el modelo no es una representación exacta de lo que sucede en el proceso, por lo cual se debe analizar la precisión de los ajustes, i.e., la validez de las hipótesis, la precisión de las correlaciones de los fenómenos fisicoquímicos y de transporte y luego verificar la desviación obtenida entre los valores reales y los calculados. Para obtener resultados satisfactorios de la simulación se requiere resolver el modelo matemático aplicando métodos numéricos eficientes y procesadores de datos que cumplan las condiciones del problema (Hayes y Kolaczowski, 1997).

Contar con el modelo matemático del reactor catalítico resulta una herramienta imprescindible en todas las etapas de estudio: en el laboratorio, en las etapas de diseño del catalizador y equipo, en el planteo de los posibles mecanismos de reacción y sus correspondientes expresiones de velocidad; en el diseño del reactor a escala piloto e industrial, y para estudios de control del proceso. En cada una de estas situaciones se requiere de información que un modelo puede aportar ahorrando tiempo y recursos, de manera de minimizar el esfuerzo experimental.

Froment y Bischoff (1979), clasifican los modelos de reactores en pseudohomogéneos y heterogéneos. En los modelos heterogéneos, se plantean ecuaciones constitutivas para modelar por separado el fluido y el catalizador. Las ecuaciones consideran la presencia de gradientes interfaciales, donde las condiciones en el seno del fluido y sobre la superficie del catalizador son diferentes, y/o gradientes intrapartícula, donde existe variación entre las condiciones sobre la superficie de la partícula y dentro de los poros del catalizador. Por otro lado, en los modelos pseudohomogéneos, se considera que las propiedades en la fase fluido son iguales a las de la superficie catalítica y se modela como una única fase con propiedades promediadas entre las dos fases.

Los modelos pueden contabilizar la variabilidad en una o dos direcciones. En los modelos unidimensionales, se asume que las variables de estado sólo son función de la coordenada en la dirección del flujo (e.g., axial). En los modelos bidimensionales se tienen en cuenta las variaciones de concentración y temperatura en la dirección radial o transversal al flujo. A su vez, para cada uno de estos modelos se puede suponer flujo pistón, incluir la dispersión axial o considerar variación radial de la velocidad del gas.

En la bibliografía se han reportado diferentes modelos matemáticos aplicados a reactores estructurados. En la mayoría de los casos se trata de modelos heterogéneos, que no toman en cuenta las resistencias internas a la transferencia de masa, unidimensionales y en estado estacionario (Mbodji et al., 2012; Hayes y Kolaczkowski, 1994; Irandoust y Andersson, 1988; Groppi et al., 1995). Igualmente los modelos bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D) han sido utilizados para representar reactores monolíticos (Akbari et al., 2011; Andisheh y Akbari, 2011; Bruschi et al., 2012). También se han publicado trabajos acerca de modelos dinámicos aplicados a reactores monolíticos de flujo reversible, operación dinámica forzada y estudios del estado transitorio de arranque del reactor (Eigenberger y Nieken, 1988; García et al., 2010; Chen et al., 2010; van de Beld y Westerterp, 1996).

En el marco de la presente tesis se planteó y ajustó un modelo cinético para el ESR en catalizadores basados en metales nobles. Se contó para ello con un conjunto de datos experimentales obtenidos en el Instituto de Técnicas Energéticas de la Universidad Politécnica de Cataluña (INTE - UPC), que forman parte de la Tesis Doctoral de la Lic. Núria Jiménez, actualmente en redacción.

III.2. Experimental

En el grupo del INTE - UPC utilizaron como soporte monolitos de cordierita (Corning Inc.) de 400 cpsi (celdas por pulgada cuadrada) y forma cilíndrica, de 1.8 cm de diámetro y 1.8 cm de longitud (Figura III.1). Sobre ellos realizaron la impregnación con CeO₂ y Rh-Pd como metales activos, siguiendo los estudios realizados por Idriss et al., (2008). Los autores concluyeron que en una concentración de 0.5%Rh-0.5%Pd soportado en CeO₂, el catalizador resulta apropiado para el reformado de etanol con vapor, mostrando elevadas actividades y selectividades, siempre y cuando se

seleccionen temperaturas lo suficientemente altas. Cada muestra de monolito fue recubierto con 250 mg de CeO_2 por medio de inmersiones repetitivas en una solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, seguido de un secado por 2 horas a $80\text{ }^\circ\text{C}$ bajo rotación continua (60 rpm) y calcinado por 5 horas a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Los metales nobles fueron agregados en una etapa simple por impregnación de humedad incipiente, utilizando una solución de agua-acetona, PdCl_2 y RhCl_3 (Sigma-Aldrich). Los monolitos fueron secados a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y calcinados en aire por 4 horas a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras fueron reducidas durante una hora a una temperatura de $277\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de 10% H_2/N_2 . En análisis posteriores se observó que la CeO_2 se encontraba homogéneamente distribuida y bien adherida a las paredes del monolito. Detalles adicionales respecto de la preparación y caracterización del catalizador se pueden encontrar en el trabajo de Idriss et al., (2008).

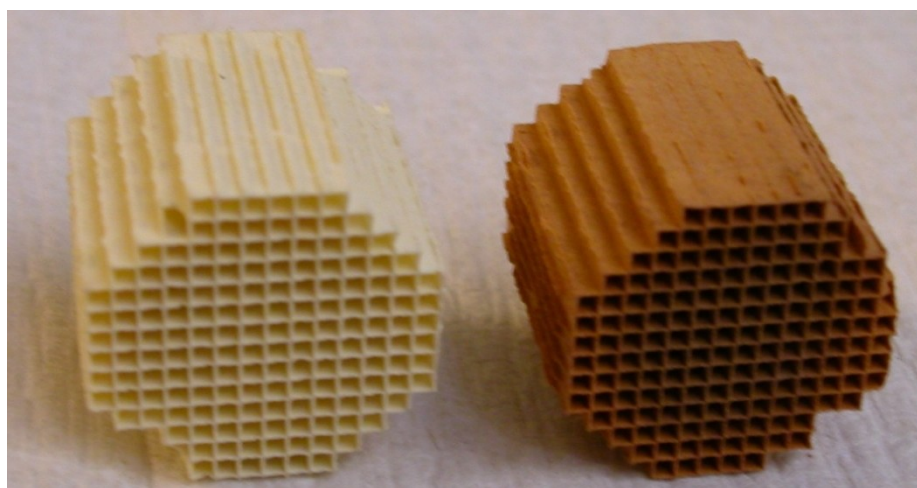


Figura III.1 Monolitos antes y después de la preparación

La evaluación del comportamiento de la reacción en los monolitos preparados se realizó en un equipo cinético a escala laboratorio. Una foto del equipo y un esquema simple del mismo se muestra en las Figuras III.2 y III.3 respectivamente. Los catalizadores fueron colocados en un reactor tubular de acero inoxidable ubicado dentro de un horno eléctrico (Carbolite) con control de temperatura. La mezcla de alimentación que contiene etanol y agua en estado líquido fue suministrada al sistema desde un recipiente de almacenamiento por medio de una bomba de HPLC (Knauer Smartline). El equipo está dotado de controladores de flujo (FIC) y de un dispositivo

que permite alternativamente reemplazar la alimentación del reactor por una corriente gaseosa de reductores, oxidantes y/o inertes. Para la evaporación y acondicionamiento de la mezcla se colocaron cintas calefactoras en una sección previa a la entrada del horno. La presión de operación fue fijada y controlada por medio de una reguladora de presión (Swagelok) ubicada a la salida del reactor.

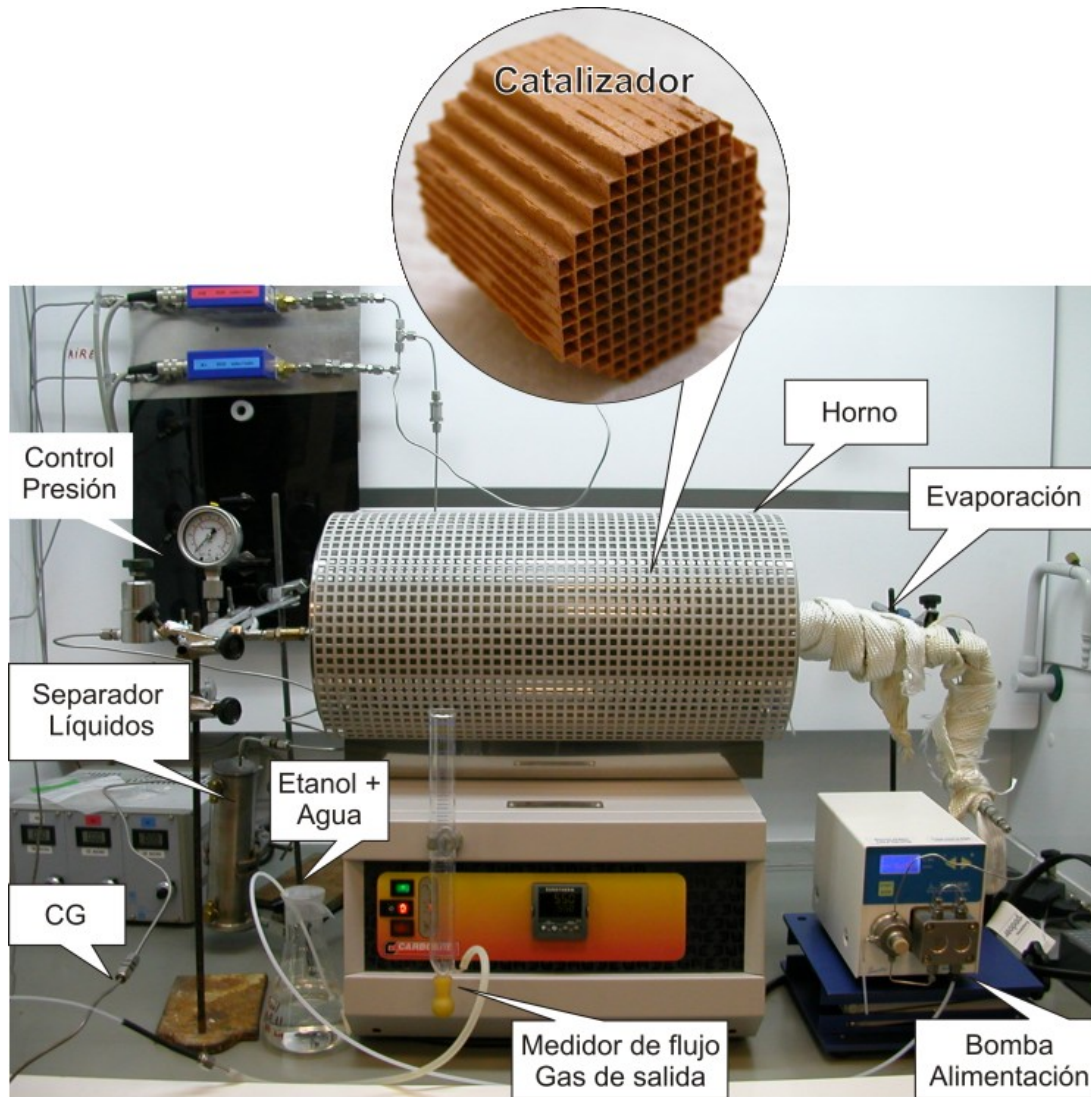


Figura III.2 Equipo cinético INTE - UPC

La corriente de salida del reactor se divide en componentes condensables y una corriente gaseosa, la cual es analizada cuantitativamente en términos del flujo volumétrico total de gases (caudalímetro de burbuja) y composición. La composición fue medida por cromatografía gaseosa en un micro GC (Agilent 3000A) equipado con

columnas capilares MS 5Å, Plot U y Stabilwax y detectores TCD. El sistema permitió realizar mediciones en línea de las concentraciones de los componentes gaseosos cada cinco minutos. A fin de analizar la performance del catalizador, se realizaron experiencias en estado estacionario, bajo condiciones isotérmicas e isobáricas. Los rangos de temperatura, presión, concentración de reactivos a la entrada del sistema y flujos de alimentación analizados se muestran en la Tabla III.1.

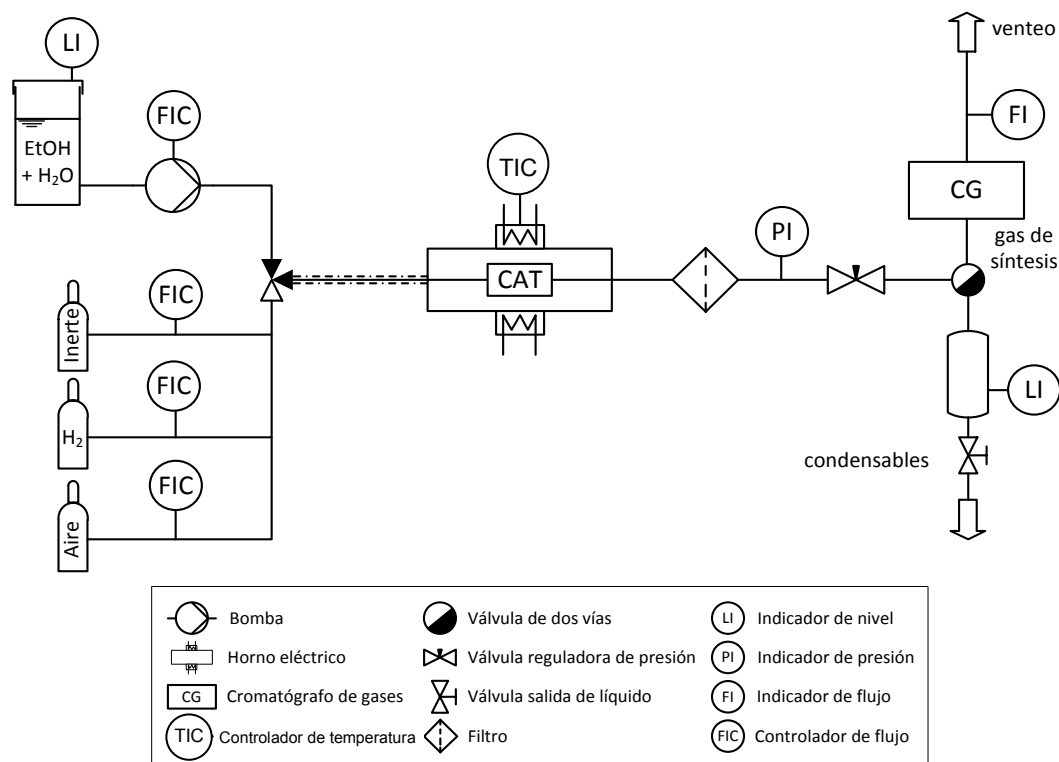


Figura III.3 Esquema del equipo cinético a escala laboratorio

En todos los casos se utilizaron corrientes de alimentación no diluidas, i.e., (etanol + agua, sin inertes). Las experiencias fueron replicadas entre 2 y 6 veces, a fin de garantizar que cada medida presentara la menor desviación posible. Los principales productos de la reacción fueron H₂, CH₄, CO₂ y CO, además se detectaron fracciones bajas de acetaldehído, etano, etileno y acetona, especialmente operando a baja temperatura. Se efectuaron un total de 60 experiencias diferentes, además de experiencias ininterrumpidas por más de 100 horas. Los valores de conversión, flujo y composición se mantuvieron constantes en el tiempo analizado lo cual demuestra un importante grado de estabilidad del catalizador. La Figura III.4, muestra la composición en base seca de acetaldehído, acetona y compuestos con más de un

carbono (C₂+) para el test de estabilidad. En cuanto a los productos principales de reacción, se obtuvo un rendimiento a H₂ de 2.1 (mol H₂/mol EtOH), con composiciones en base seca del 16% para CH₄, 3% de CO (no incluidos en Figura III.4), mientras se obtenían conversiones de etanol completas, luego de un corto período de activación. Al final del ensayo se observa una leve desactivación del catalizador que da lugar a menores conversiones y un aumento en los compuestos no deseados.

| Tabla III.1 Condiciones experimentales | |
|---|---------------------|
| Temperatura [°C] | 227 - 677 |
| Presión [bar] | 1.5 - 6 |
| Alimentación [$\mu\text{l}_{\text{liq}} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$] | 0.21 - 1.08 |
| Concentración [$\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{EtOH}}$] | 4 - 8 (S/C = 2 - 4) |

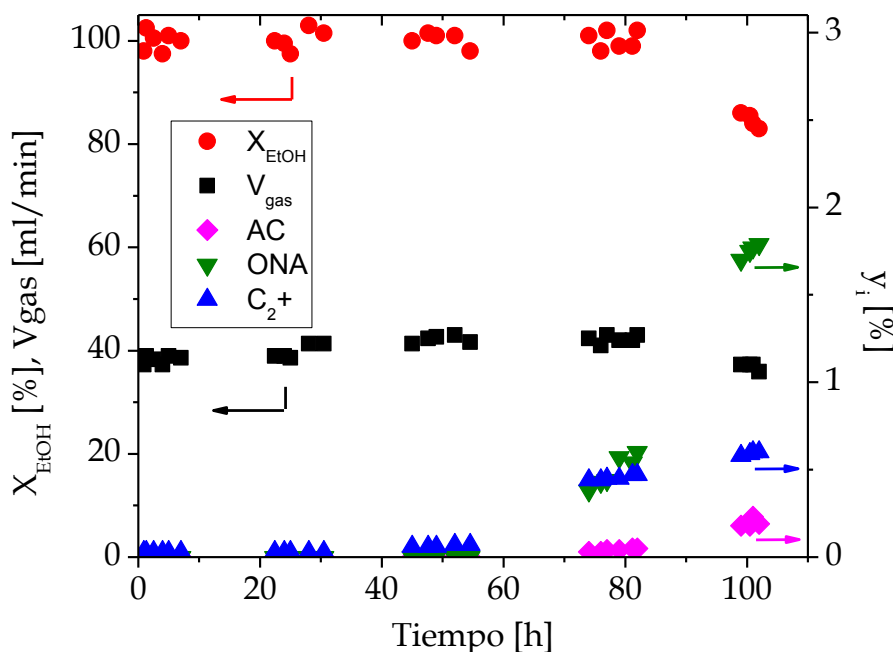


Figura III.4 Conversión de etanol, flujo volumétrico de salida y fracción molar (b.s.) de acetaldehído (AC), acetona (ONA), y compuestos más pesados (C₂+) para el test de estabilidad > 100 h. T = 500 °C, S/C = 3, P = 4.5 bar, V_{EtOH} = 0.47 $\mu\text{l}_{\text{liq}} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$. (López et al., 2012a).

III.3. Determinación del modelo cinético

Los datos experimentales obtenidos en el INTE - UPC se emplearon en el proceso de selección y ajuste del modelo cinético, previo análisis de los mismos.

III.3.1 Análisis de datos experimentales

Para obtener un modelo cinético confiable es necesario verificar que los datos que se empleen en el proceso de ajuste de parámetros cumplan con el cierre de balance de masa dentro de límites razonables. Con este objetivo se analizaron los datos experimentales considerando las mediciones de los componentes condensables y no condensables (gases) producidos durante la reacción.

Los flujos molares de los componentes no condensables (H_2 , CH_4 , CO_2 , CO) fueron calculados a partir de la composición suministrada por el GC y con el flujo total volumétrico de la corriente gaseosa de salida, mientras que los flujos de etanol y agua (y acetaldehído si estuviera presente) fueron evaluados a partir de los balances de masa por elementos.

Se realizaron balances atómicos de carbono en las experiencias a altas temperaturas observándose que la desviación de los datos al cierre de balance no sea superior al $\pm 5\%$. Las experiencias a bajas temperaturas no permitieron evaluar el cierre de balance debido a la posible presencia de acetaldehído en la corriente de salida. El acetaldehído, al ser un componente condensable, queda retenido en el condensador, por lo tanto no es posible determinar la composición en el GC.

III.3.2 Mecanismo de reacción

Se propuso para el reformado de etanol con vapor el esquema de reacciones que se muestra en las ecuaciones III.1-III.4:



De acuerdo a lo reportado en la literatura, para catalizadores de Rh-Pd/CeO₂ en ESR, el etanol se descompone inicialmente en H₂, CH₄ y CO (Ecuación III.1) seguido de la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS, Ecuación III.2) (Idriss et al., 2008; Grashinsky et al, 2010). De este conjunto de ecuaciones, solo dos de ellas son linealmente independientes. En estudios preliminares se ha permitido saber que el CH₄ producido en la Ecuación III.1 se puede reformar (MSR) en presencia de agua hacia CO y CO₂ a elevadas temperaturas y de manera reversible, Ecuaciones III.3 y III.4. Del conjunto de ecuaciones III-2 a III-4 solo dos de ellas son linealmente independientes. Sin embargo, la cinética propuesta por Xu y Froment (1989) considera las tres reacciones simultáneamente y ha sido completamente aceptable como esquema cinético del reformado de metano.

III.3.3 Consideraciones del modelo

Para obtener un modelo cinético se requiere contar con un modelo matemático del reactor de laboratorio en el que se desarrollaron las experiencias. Dicho modelo incluirá las expresiones cinéticas de cada reacción, cuyos parámetros deben ser ajustados a fin de reproducir los datos experimentales.

En los reactores estructurados se producen fenómenos particulares que se deben tener en cuenta al momento de definir las hipótesis asumidas en el modelo matemático a desarrollar.

- *Flujo desarrollado*: Los efectos de entrada en los monolitos son usualmente muy pequeños. Para las dimensiones normales de los canales, el perfil radial de velocidades se desarrolla en una longitud despreciable frente a la propia de los canales (Irandoost y Andersson, 1988). También los perfiles radiales de temperatura y concentración se desarrollan en distancias muy pequeñas, por lo tanto es posible asumir flujo completamente desarrollado en todo el reactor.

El flujo en los canales de los reactores monolíticos es generalmente laminar. Sin embargo, a pesar del conocido perfil de velocidades en régimen laminar en la dirección transversal al flujo, una hipótesis usualmente aceptada es el empleo del flujo pistón para representar el

transporte convectivo de la mezcla gaseosa por los canales, despreciando además el fenómeno de dispersión axial (Hayes y Kolaczkowski, 1997).

- *Distribución de flujo uniforme:* Se asume distribución uniforme del fluido entre los diferentes canales, dadas las velocidades lineales empleadas y la pequeña área frontal del monolito de laboratorio.
- *Gradientes interfaciales de temperatura y composición:* Un modelo unidimensional implica que las condiciones de composición y temperatura en el seno del fluido son las mismas que en la pared del reactor. El uso de canales pequeños (200-2000 μm) está en principio en línea con esta hipótesis, debido a que los gradientes radiales de concentración y temperatura en el interior de cada canal son tan bajos que pueden despreciarse.
- *Dispersión axial:* Si se consideran velocidades axiales elevadas, los fenómenos de dispersión axial pueden despreciarse. El impacto de este efecto se puede analizar por el número de Bodenstein ($Bo = u L D_{ax}^{-1}$) que en los reactores de canales pequeños es del orden de 1000 – 1100, para condiciones de operación típicas. Bajo este número es válido despreciar la dispersión axial de masa (Hessel et al., 2009).
- *Proceso Isobárico:* El flujo laminar a través de los canales, y sin obstáculos (ver capítulo II) asegura una mínima caída de presión, con lo que puede asumirse condición isobárica a lo largo de todo el reactor.

III.3.4 Ecuaciones de balance

Para representar el reactor monolítico, se adoptó en ésta tesis un modelo simple pseudo-homogéneo, unidimensional, isotérmico e isobárico, a fin de representar el comportamiento del reformado de etanol. Las ecuaciones diferenciales, resultantes de los balances de masa por componente, quedan expresadas de la siguiente manera:

$$\frac{dF_j}{dz} = \rho_B \cdot A_T \sum_{i=1}^4 Y_{ji} r_i \quad \text{III.5}$$

Siendo $j = H_2, CO_2, CO, CH_4$ y γ_{ji} el coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción i (Ecuaciones. III.1 - III.4). La variable ρ_B contempla la cantidad de catalizador depositado por unidad de volumen de monolito ($5.5 \times 10^4 g_{cat} mR^{-3}$). Se propuso para las expresiones de velocidad de reacción (r_i) que las mismas se comportan como reacciones elementales, i.e., el orden de reacción se corresponde con la molecularidad. Se consideraron a las reacciones como reversibles, salvo la descomposición de etanol (Ecuación III.1) que se asumió irreversible. Las expresiones cuyos parámetros cinéticos se deben ajustar están definidas en las Ecuaciones III.6-III.10, donde los parámetros a ajustar son las energías de activación y las constantes pre-exponenciales de las cuatro reacciones.

$$r_1 = k_1 p_{EtOH} \quad \text{III.6}$$

$$r_2 = k_2 \left[p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{K_2} \right] \quad \text{III.7}$$

$$r_3 = k_3 \left[p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{K_3} \right] \quad \text{III.8}$$

$$r_4 = k_4 \left[p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^4}{K_4} \right] \quad \text{III.9}$$

$$k_i = k_\infty e^{\frac{-E_i}{RT}} \quad \text{III.10}$$

Las constantes de equilibrio (K_i) requeridas para evaluar la velocidad de reacción (Ecuaciones III.7 - III.9) se calcularon mediante las Ecuaciones III.11 - III.13 reportadas por De Groote y Froment (1995).

$$K_2 = 10^{\left[\frac{1910}{T} - 1.784 \right]} \quad \text{III.11}$$

$$K_3 = 10^{\left[-\frac{11650}{T} + 13.076 \right]} \quad \text{III.12}$$

$$K_4 = K_2 \cdot K_3 \quad \text{III.13}$$

III.3.5 Ajuste del modelo cinético

La estimación de los parámetros cinéticos se realizó utilizando un algoritmo de regresión no lineal multiparamétrica (Marquardt, 1963), que incluye como subrutina al modelo del reactor. La función objetivo a minimizar en el cálculo iterativo es la siguiente:

$$\varphi = \sum_{e=1}^{N_{\text{COMP}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{EXP}}} \left(F_{e,j}^{\text{calc}} - F_{e,j}^{\text{exp}} \right)^2 \quad \text{III.14}$$

donde $N_{\text{COMP}} = 4$ y $N_{\text{EXP}} = 43$

Se toman los datos de entrada al reactor y las condiciones operativas como variables independientes, para la simulación del reactor, y los caudales de salida de cada componente en cada experiencia ($F_{e,j}^{\text{calc}}$) son las variables dependientes, resultantes de la simulación, que se compararán con los valores experimentales correspondientes ($F_{e,j}^{\text{exp}}$). En cada iteración el algoritmo de Marquardt busca minimizar la función objetivo modificando los factores pre-exponenciales y las energías de activación de las Ecuaciones III.6 - III.10. Se incluyeron en el estudio 172 datos experimentales (flujos molares de cada componente) correspondientes a 43 diferentes experiencias. En este análisis fueron utilizadas experiencias correspondientes a temperaturas de hasta 552°C. Las experiencias realizadas a mayores temperaturas no fueron consideradas en el procedimiento de ajuste con el fin de minimizar la influencia de los efectos difusionales.

III.4. Resultados y discusión

III.4.1 Modelo cinético obtenido

Siguiendo el procedimiento descrito en la Sección III.3, se ajustaron las energías de activación y las pre-exponenciales de la cinética propuesta (Ecuaciones III.6-III.10). Los parámetros resultantes del ajuste se muestran en la Tabla III.2.

En la Tabla III.3 se reportan datos de las energías de activación obtenidas por otros autores y reportadas en la literatura para el reformado de etanol. Se incluye en cada caso el tipo de catalizador empleado, todos ellos basados en metales nobles. Como se observa claramente, menos de la mitad de los trabajos enumerados reportan

parámetros cinéticos capaces de describir cuantitativamente la distribución de productos, i.e., un conjunto de reacciones con una cinética establecida.

Tabla III.2 Parámetros estimados para las velocidades de reacción 1-4.

| Reacción <i>i</i> | $k_{\infty,i}$ [mol/(mg _{cat} min bar ⁿ)] | E_i [kJ mol ⁻¹] |
|-------------------|--|-------------------------------|
| 1 | 4.3×10^1 | 87 |
| 2 | 3.6×10^{-1} | 70 |
| 3 | 5.3×10^2 | 154 |
| 4 | 5.2×10^3 | 156 |

En el resto de las expresiones se sigue solamente el consumo de etanol y no los productos, lo cual no proporciona información suficiente cuando se debe dimensionar un reactor que cumpla los requerimientos de hidrógeno, e.g., en celdas de combustible o para diseñar unidades de purificación aguas abajo del reformador. Si bien, las energías de activación por si solas no aportan una comparación completa entre los distintos procesos y catalizadores, proporciona un panorama del rango en el cual la energía de activación de cada reacción podría ubicarse.

En cuanto a la formulación del catalizador, en la literatura se ha demostrado que un catalizador bimetalico Pd-Rh o Pt-Rh logra un rendimiento superior para ESR cuando se compara con un catalizador monometalico basado en Rh o Pd (o Pt) (Idriss et al., 2008). Esto es debido a la valiosa combinación de las mejoras en las capacidades del Rh para disociar el enlace C-C y del Pd (o Pt) para la recombinación del enlace H-H. Además, la deposición de las partículas nanométricas de Rh y Pd sobre cristales de CeO₂ bien dispersos y uniformes de ~ 30 nm de tamaño apuntan a una formulación superior del catalizador, si se compara con preparaciones más tradicionales utilizando alúmina como soporte. Esto se debe a que el CeO₂ no favorece la formación de etileno.

El valor de E_1 ajustado en el presente trabajo (87 kJ mol⁻¹) concuerda con los valores publicados por Grashinsky et al., (2010). Si se asume que la desaparición de etanol pudiera estar asociada a la descomposición del etanol, el valor de E_1 de la Tabla III.3 concuerda con lo propuesto por Simson et al., (2009) y en un grado menor por lo mencionado por Vaidya y Rodrigues, (2006b). Ciambelli et al., (2010) y Örucü et al.,

(2008) parecen tener asociado algún tipo de resistencia a la transferencia de masa debido a los bajos valores reportados.

Tabla III.3 Revisión bibliográfica de estudios de ESR sobre catalizadores basados en metales nobles que reportan las energías de activación.

| Referencia | Catalizador | Soporte | E_a para #Ec[kJ mol ⁻¹] |
|--------------------------------|---|---------------|--|
| Este trabajo | Rh-Pd/CeO ₂ | Monolito | III.1 (87); III.2 (70); III.3 (154); III.4 (156) |
| Graschinsky et al., 2010 | Rh-MgAl ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃ | Pellets | III.1 (85.9); III.15^a (418); III.2 (151); III.3 (107) |
| López et al., 2012b | Pd-based | Hoja metálica | III.15^a (148); III.2 (59.9); III.3 (107.3) |
| Ciambelli et al., 2010 | Pt/CeO ₂ | Polvo | ^b (18.4) |
| Soyal-Baltacıoğlu et al., 2008 | Pt-Ni/Al ₂ O ₃ | Polvo | ^b (59.3) |
| Örücü et al., 2008 | Rh-Pd/Al ₂ O ₃ | Polvo | ^b (39.3) |
| Vaidya et al., 2006b | Ru/Al ₂ O ₃ | Pellets | ^b (96) |
| Simson et al., 2009 | Rh-Pt/Zr-based | Monolito | ^b (85) |
| Görke et al., 2009 | Rh/CeO ₂ | Micro-reactor | III.1 (558); III.2 (496); III.3 (400) |

^a**III.15:** C₂H₅OH + H₂O → CO₂ + CH₄ + 2H₂.

^b Evalúan solamente la velocidad de consumo de etanol

El valor ajustado de la energía de activación de la reacción de *Water-Gas Shift* (Ecuación III.2) está en el rango reportado en la literatura (López et al., 2012). Estos valores de E_2 son considerablemente inferiores a las reportadas por Graschinsky et al., (2010) y Görke et al., (2009). De hecho, todas las E_i reportadas por Görke parecen considerablemente altas.

El valor de 151 kJ mol⁻¹ para la energía de activación de MSR hacia CO (Ecuación III.3) reportado por Graschinsky et al., (2010), se encuentra cerca del valor ajustado en este trabajo (154 kJ mol⁻¹). La relación entre las dos energías de activación de MSR hacia CO y CO₂ ($E_3= 154$ kJ/mol, $E_4=156$ kJ/mol) están en el orden de lo reportado por Xu y Froment, (1989), para un catalizador basado en Ni (240 y 242 kJ mol⁻¹, respectivamente). En este último trabajo se aprecia la menor actividad del Ni en comparación con la de los metales nobles.

III.4.2 Comparación de resultados del modelo con datos experimentales

En la Figura III.5 se muestra un gráfico de paridad entre los caudales molares de H_2 , CO_2 , CO y CH_4 medidos y aquellos calculados con el modelo cinético ajustado, para todas las experiencias consideradas en el procedimiento de ajuste. En la Figura III.6 se reportan los flujos molares experimentales (puntos) y simulados (líneas) de las diferentes especies químicas, obtenidos a diferentes temperaturas. A temperaturas del orden de $327\text{ }^\circ\text{C}$, la distribución de productos muestra cantidades similares de H_2 , CO y CH_4 , lo que indica que la descomposición de etanol es la única reacción que avanzaría en un grado significativo. Se observa que a $427\text{ }^\circ\text{C}$ comienza a desarrollarse la reacción de WGS (Ecuación III.2), apareciendo CO_2 en detrimento de CO . Por consiguiente, se observa un aumento importante en H_2 .

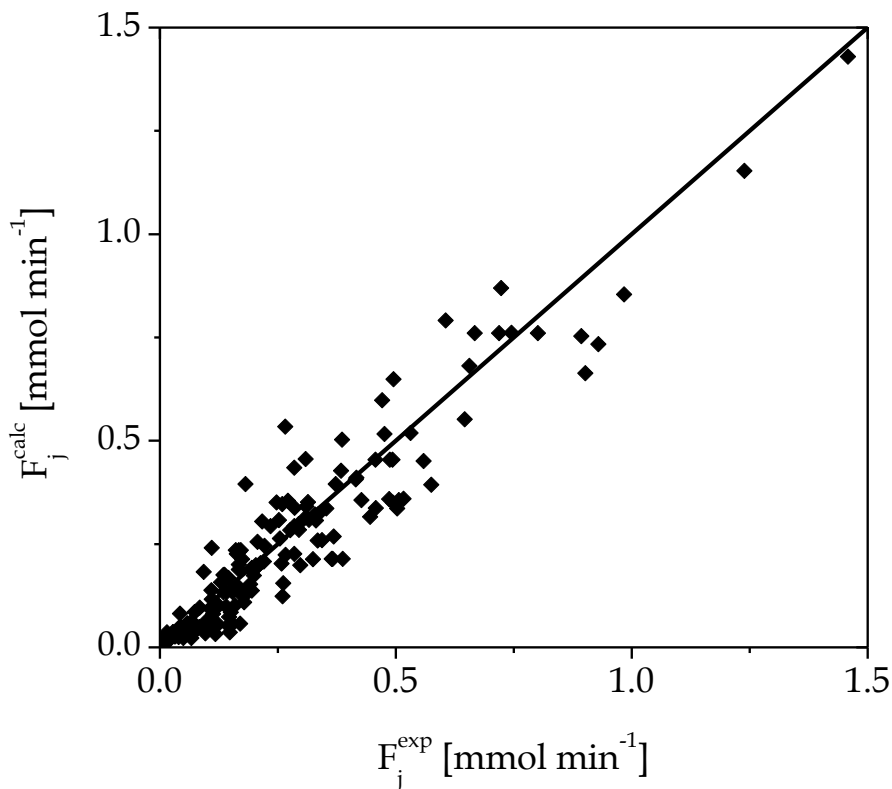


Figura III.5 Diagrama de paridad para los flujos molares de salida experimentales vs calculados empleando los parámetros estimados de la Tabla III.2 (La diagonal indica la identidad).

Al aumentar la temperatura se promueve el reformado de metano con vapor (MSR, Ecuaciones III.3 y III.4) produciendo mayores cantidades de hidrógeno y a su

vez consumiendo el metano. En las experiencias realizadas a mayor temperatura, se verifica un incremento no deseado de CO debido a la naturaleza exotérmica del equilibrio de la reacción de WGS. Además, el modelo comienza a sobreestimar la producción de H₂ por encima de 550 °C, posiblemente por la presencia de resistencias que no se permitan calcular en el modelo propuesto. Cabe aclarar que no se detectaron otros subproductos e.g., acetaldehído, lo cual permite definir que los productos principales de reacción son H₂, CO, CO y CH₄. Estas observaciones confirmarían el esquema cinético propuesto en las Ecuaciones III.1 a III.4.

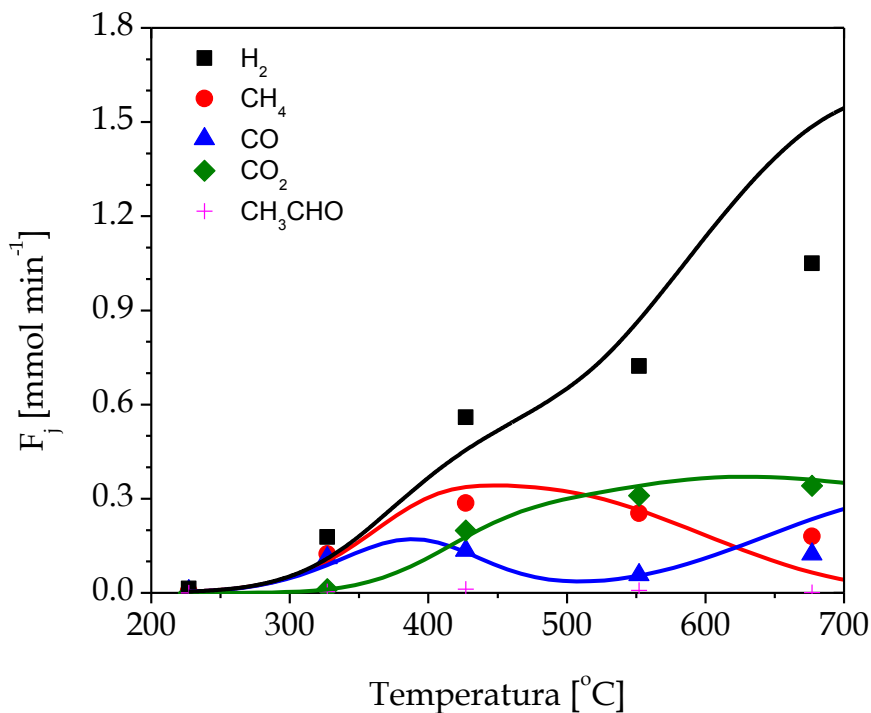


Figura III.6 Influencia de la temperatura de reacción en el flujo molar de los productos principales. $S/C = 3$, $P = 3.0$ bar, $VE_{liq} = 0.22 \mu\text{liq mg}_{cat}^{-1} \text{min}^{-1}$. Valores experimentales (puntos) y calculados (líneas).

En la Figura III.7 se muestran detallados los valores de la conversión de etanol (X_{EtOH}) y el rendimiento a hidrógeno (η_{H_2}) obtenidos en el catalizador monolítico para diferentes temperaturas y presiones de operación. El rendimiento a hidrógeno se calcula mediante la Ecuación III.16.

$$\eta_{-2} = \frac{F_{H_2}}{F_{EtOH}^{alim}} \quad \text{III.16}$$

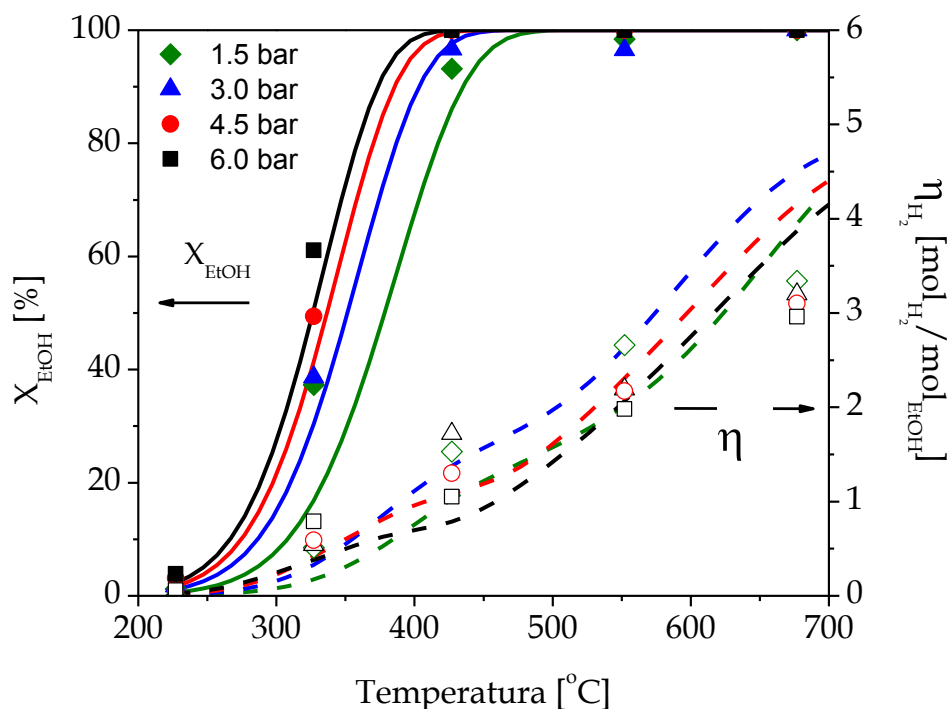


Figura III.7 Influencia de la temperatura de reacción sobre la conversión de etanol (puntos reellenos) y el rendimiento a hidrógeno (puntos vacíos) a diferentes presiones. $S/C = 3$, $V_{\text{liq}} = 0.22 \mu\text{l}_{\text{liq}} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$. Valores experimentales (puntos) y calculados (líneas).

Como se observa, los resultados de la simulación conservan el mismo comportamiento que los datos experimentales. La conversión de etanol aumenta con la temperatura, alcanzando un valor de X_{EtOH} del 100% para temperaturas superiores a 430 $^{\circ}\text{C}$ en todas las condiciones operativas estudiadas. El aumento de X_{EtOH} con la presión es consistente con el orden de reacción positivo para la descomposición de etanol. Se puede observar que el rendimiento a H_2 a temperaturas menores a 430 $^{\circ}\text{C}$ aumenta con la presión, mientras que a temperaturas más altas el efecto es contrario. Esto sería consecuencia de las limitaciones del equilibrio de las reacciones de reformado a metano. Esta influencia de la presión de operación se discutirá en mayor detalle en las simulaciones reportadas en el Capítulo IV.

En la Figura III.8 se presenta la evolución de los flujos molares de metano a la salida del reactor monolítico para las mismas condiciones de la Figura III.7. El CH_4 representa tanto un producto de reacción (Ecuación III.1) como un reactivo (Ecuaciones reversibles III.3 y III.4). La velocidad de la reacción de MSR a bajas temperaturas es despreciable en comparación con la descomposición de etanol. A mayores

temperaturas, en cambio, las reacciones III.3 y III.4 prevalecen sobre la reacción III.1 y se observa un descenso en la producción de CH₄. En todo el rango de temperaturas estudiado, los aumentos en la presión provocan un incremento en la cantidad de CH₄ residual (Figura III.8). A temperaturas altas o moderadas, este aumento en el nivel de CH₄ se traduce en un menor rendimiento final a H₂ (Figura III.7). Las curvas en línea llena indican que el modelo sigue razonablemente las tendencias experimentales con respecto a la temperatura y la presión, aunque sobreestima ligeramente la variabilidad del CH₄ residual.

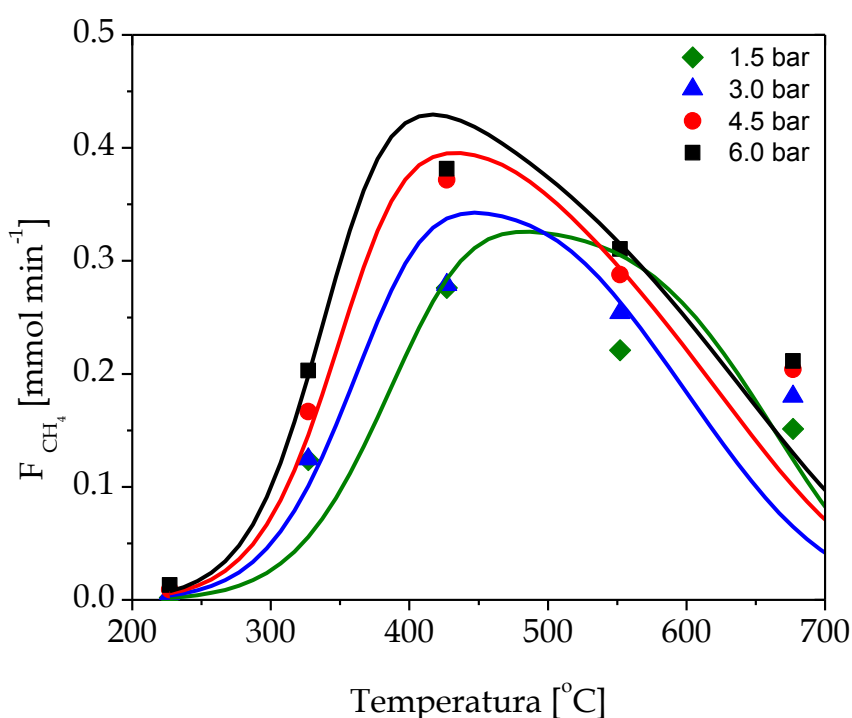


Figura III.8 Influencia de la temperatura de reacción sobre los flujos de metano a la salida del reactor a diferentes presiones. $S/C = 3$, $VE_{liq} = 0.22 \mu_{liq} \text{ mg}_{cat}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Valores experimentales (puntos) y calculados (líneas).

Para un análisis en mayor detalle, en la Figura III.9 se reproducen algunos de los resultados ya mostrados en la Figura III.7, para el caso de $P = 4.5 \text{ bar}$. Como se puede ver, las predicciones obtenidas con el modelo ajustado se corresponden adecuadamente con los datos experimentales. La conversión de etanol es completa a partir de los $430 \text{ }^\circ\text{C}$, y el rendimiento a hidrógeno, como se esperaba, queda por debajo del valor estequiométrico global teórico ($6 \text{ mol H}_2/\text{mol EtOH}$), debido a la presencia de reacciones secundarias y a limitaciones termodinámicas.

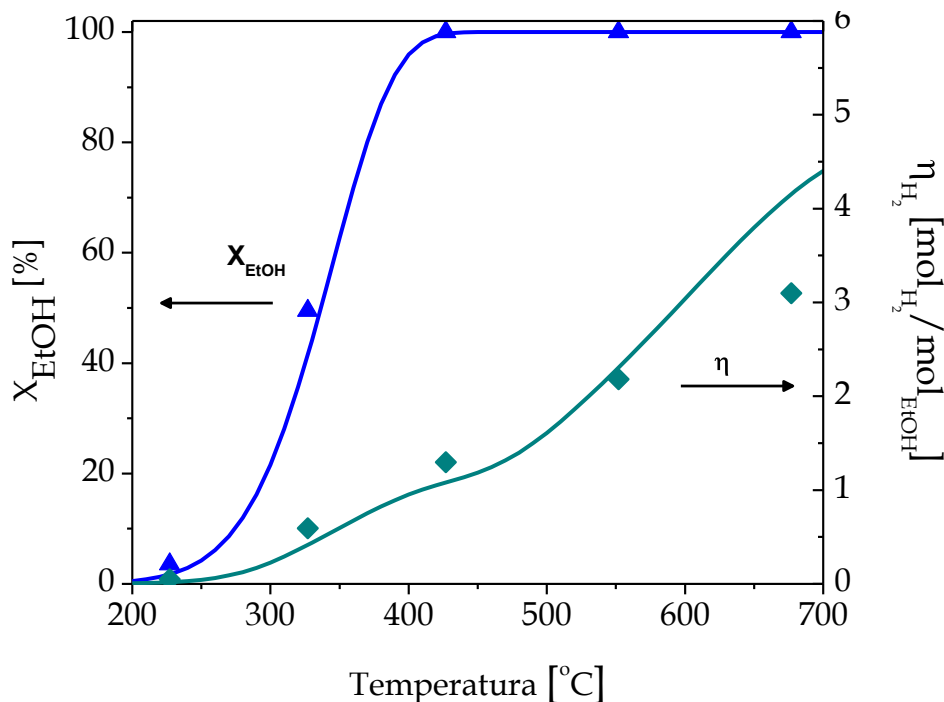


Figura III.9 Conversión de etanol y rendimiento hacia hidrógeno experimentales (puntos) y calculados (líneas) en función de la temperatura. $S/C = 3$, $P = 4.5$ bar, $V_{\text{Eliq}} = 0.22 \mu\text{liq mg}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$.

Para las mismas condiciones, la Figura III.10 muestra los caudales de los productos principales. El comportamiento cualitativo es análogo al mostrado en la Fig. III.6 para una presión menor.

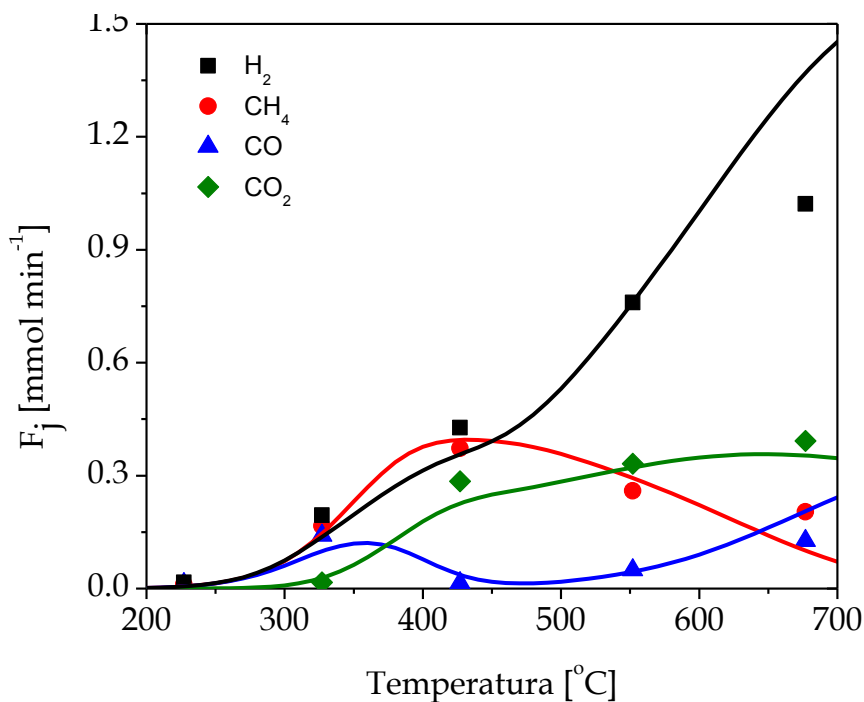


Figura III.10 Flujos molares de experimentales (puntos) y calculados (líneas) de los productos de reacción en función de la temperatura, para las condiciones de la Figura III.9, $S/C = 3$, $P = 4.5$ bar, $V_{\text{Eliq}} = 0.22 \mu\text{liq mg}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$.

Como se observa, el modelo reproduce razonablemente bien las tendencias con la temperatura de los principales componentes, incluso los comportamientos no monótonos presentados por el CO y el CH₄.

Los caudales molares y los rendimientos a hidrógeno obtenidos a la temperatura más alta (i.e., T= 677 °C) están sobreestimados por la cinética ajustada. Como se ha señalado en la sección III.3.5, estos puntos no fueron incluidos en el conjunto de datos empleados en el proceso de ajuste del modelo cinético a fin de minimizar la influencia de los efectos difusivos. Sin embargo, estos puntos se incluyen en las figuras como valores calculados por simulación, con propósitos comparativos.

En la Figura III.11 se muestra la influencia de la temperatura sobre el rendimiento a H₂, para diferentes relaciones vapor/carbono (S/C). Como se observa, mayores relaciones S/C conducen a mayores rendimientos a H₂, dentro del rango de temperaturas estudiado. Relaciones S/C superiores a 3 revelan una influencia menor en términos de rendimiento, cuando la temperatura seleccionada es la más alta, lo cual no parece conveniente en términos relacionados al coste económico de la evaporación y el sobrecalentamiento del exceso de agua. Nuevamente, se observa que el modelo sobreestima el rendimiento a H₂ y CO a altas temperaturas.

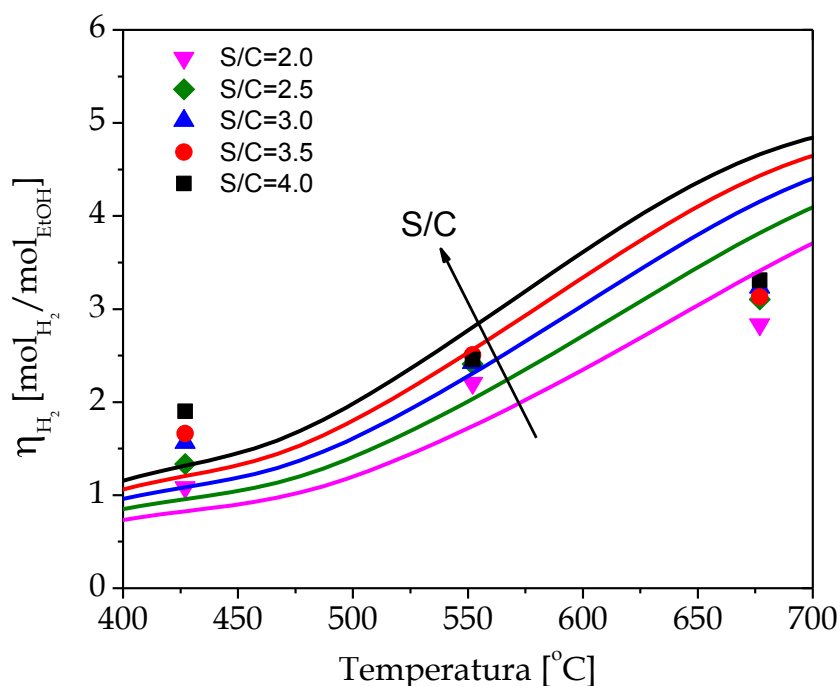


Figura III.11 Influencia de la temperatura de reacción sobre el rendimiento hacia hidrógeno. P = 4.5 bar, $VE_{liq} = 0.22 \mu_{liq} mg_{cat}^{-1} min^{-1}$. Valores experimentales (puntos) y calculados (líneas).

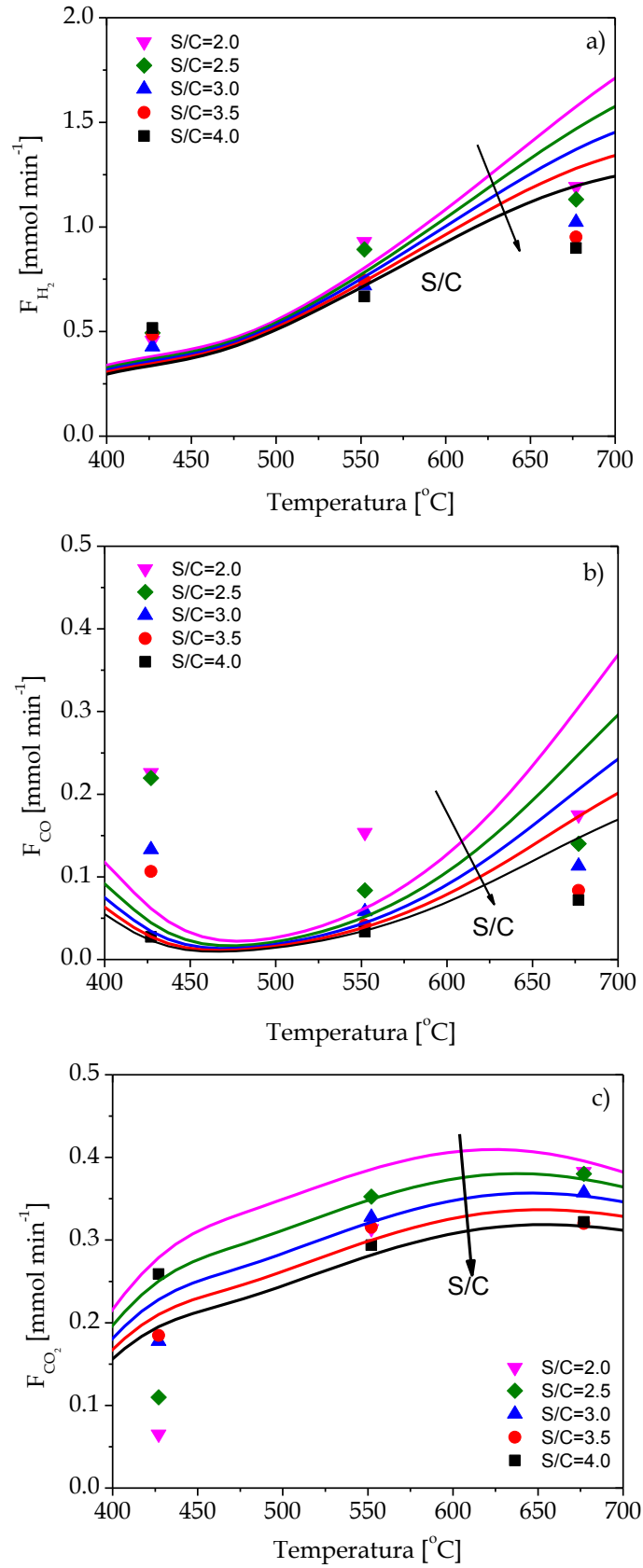


Figura III.12 Influencia de la temperatura de reacción sobre los caudales de salida para diferentes relaciones S/C, metano (a), monóxido de carbono (b), dióxido de carbono (c). $P = 4.5$ bar, $VE_{liq} = 0.22 \mu_{liq}$ $mg_{cat}^{-1} min^{-1}$. Valores experimentales (puntos) y calculados (líneas).

Para las mismas condiciones operativas de la Figura III.11, la Figura III.12 muestra los flujos de salida para el H₂ (Figura III.12a), el CO (Figura III.12b) y el CO₂ (Figura 12c). A temperaturas bajas, donde el reformado de CH₄ no se ve favorecido, un mayor desplazamiento del equilibrio hacia productos en la reacción de WGS por altos contenidos de H₂O compensa las menores cantidades de etanol alimentado (dado que se ha mantenido constante el caudal de líquido alimentado). Además, la metanación se ve desfavorecida con altos contenidos de H₂O, debido a limitaciones de equilibrio, redundando en mayores contenidos de H₂. En la Figura III.12a y a 430°C, se detectan los mayores caudales de H₂ producidos a las mayores relaciones S/C. A mayores temperaturas el efecto de la relación de S/C es inverso al expuesto para 430°C, por el mayor desarrollo de las reacciones de reformado de CH₄ con vapor. Así, la producción de H₂ decae a medida que disminuye el caudal de etanol alimentado (mayores S/C). Un efecto análogo a altas temperaturas ocurre para los caudales producidos de CO y CO₂ (Figuras III.12b y III.12c, respectivamente). Se observa que el modelo cinético sigue razonablemente las tendencias básicas de las variables descriptas, aunque no consigue reproducir apropiadamente la influencia de la relación S/C sobre el caudal de CO.

III.4.3 Efecto de la carga de líquido

Por último, se muestran los resultados del estudio del efecto de la carga de líquido sobre la performance catalítica de los monolitos funcionalizados. En la Figura III.13 se presentan datos experimentales de conversiones de etanol, rendimiento a hidrógeno y caudales molares de hidrógeno para cargas de alimentación de líquido crecientes (por unidad de masa de catalizador). Como se observa, la conversión de etanol se mantiene casi constante para las primeras cargas de alimentación seleccionadas mientras que a cargas de alimentación más elevadas se observa una caída leve en X_{EtOH} . Esto es debido a que los ensayos suceden a tiempos de residencia cada vez más reducidos. Los rendimientos a hidrógeno, por su parte, muestran una caída más pronunciada como resultado no sólo de la caída en la conversión de etanol, sino también de la menor extensión de las reacciones de reformado de metano y WGS. Las cantidades totales de hidrógeno producido (F_{H_2}) son mayores a mayores cargas de líquido, siempre y cuando las reacciones mantengan su avance. Por ejemplo, es claro que a las mayores cargas la producción de H₂ comienza a estabilizarse, dada la caída observada en el rendimiento a H₂.

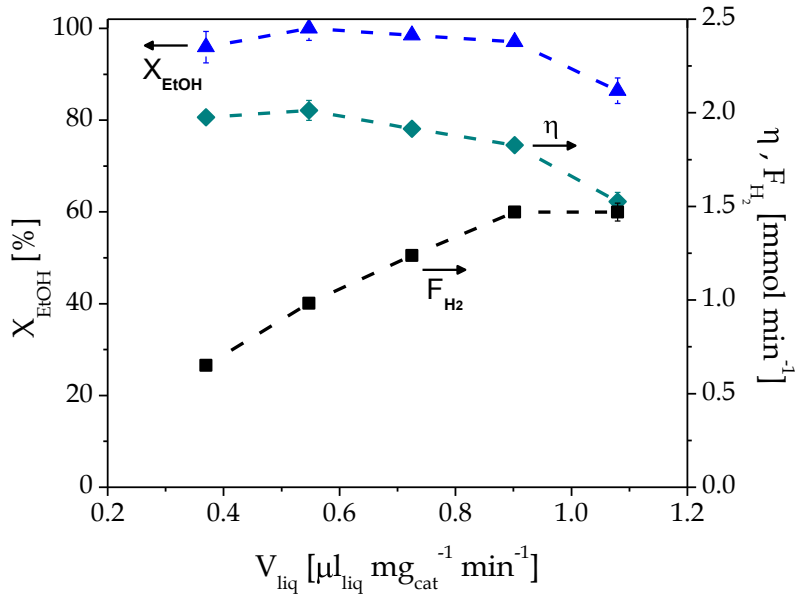


Figura III.13 Influencia de la velocidad espacial en la conversión de etanol, en el flujo molar de hidrógeno y en el rendimiento hacia hidrógeno. $S/C = 3$, $P = 4.5$ bar, $T = 773$ K.

En la Figura III.14, se observa la notable influencia del tiempo de residencia sobre el avance de la reacción de WGS (Ecuación III.2), con valores de composición molar de CO de 3% aproximadamente en base seca, para cargas reducidas, hasta cantidades más altas de CO que de CO_2 para mayores flujos de entrada. En este último caso, para una situación práctica sería necesario instalar un reactor de WGS de considerables dimensiones (o dos reactores de alta y baja temperatura) después del reformador, para cumplir con las concentraciones de CO máximas de entrada de aprox. 2%, límite de CO recomendado para los reactores de CO-PrOx (López et al., 2007). La composición molar de CH_4 aumenta ligeramente dentro del rango de cargas analizado, al igual que el CO de manera más pronunciada y contrariamente al comportamiento de CO_2 . Esto indica una pérdida de hidrógeno, ya que los valores de composición de CH_4 son del orden de 20%. Estos altos niveles de metano se corresponden con las menores composiciones y rendimientos a H_2 observados a altas cargas. En esta situación sería deseable operar a altas temperaturas, para promover un mayor avance de las reacciones de reformado de metano.

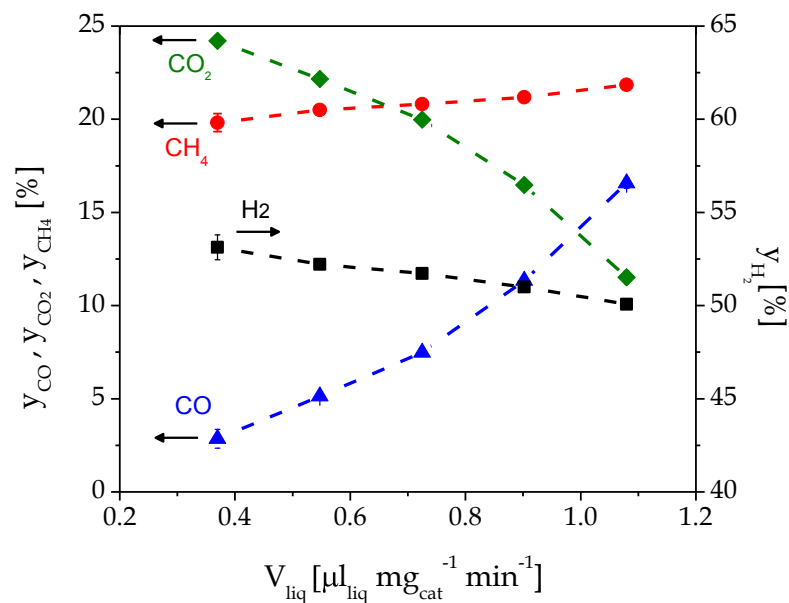


Figura III.14 Influencia de la alimentación en la composición de los productos principales. S/C = 3, P = 4.5 bar, T = 773 K.

III.5. Conclusiones

Se obtuvo un modelo cinético para el reformado de etanol con vapor empleando un catalizador de Rh-Pd/CeO₂. Dado que el modelo empleado no considera explícitamente los gradientes de composición en el interior del *washcoat*, la cinética obtenida es del tipo *efectiva* u *observable*.

Se propuso un modelo simple tipo ley de potencia, cuyos parámetros se ajustaron utilizando datos experimentales obtenidos en la Universidad Politécnica de Cataluña. Las mismas barren un importante rango de condiciones de temperatura, presión, caudal de alimentación y relación S/C. Luego del ajuste, el modelo permite reproducir satisfactoriamente los datos experimentales ante cambios en las variables de proceso. Cabe acotar que no se pretende aplicar esta cinética fuera del rango de condiciones operativas utilizadas en las experiencias.

La combinación de: a) un adecuado comportamiento catalítico; b) el carácter modular, estabilidad mecánica y ventajas de funcionamiento de los monolitos, y c) el desarrollo de herramientas teóricas, como la cuantificación de las velocidades de reacción, pueden ayudar en el diseño del reactor y sugiere una implementación práctica y viable de este sistema.

Capítulo

IV

Reformado de etanol sobre un micro-reactor

IV.1. Introducción

IV.2. Esquema del reactor

IV.3. Modelo matemático del micro-reactor

IV.3.1 Ecuaciones de balance

IV.3.2 Modelo cinético

IV.3.3 Condiciones de borde

IV.3.4 Solución numérica del modelo matemático planteado

IV.3.5 Condiciones de operación

IV.4. Resultados y discusión

IV.4.1 Simulación del caso de referencia

IV.4.2 Influencia del gas de calefacción

IV.4.3 Influencia de las condiciones de gas de proceso

IV.4.3.1 Temperatura de alimentación

IV.4.3.1 Relación vapor - carbono S/C

IV.4.3.1 Flujo de alimentación

IV.4.4 Influencia de la presión

IV.4.5 Influencia del ancho de canal

IV.5. Conclusiones

IV. REFORMADO DE ETANOL SOBRE UN MICRO-REACTOR

IV.1. Introducción

Como se mencionó en el capítulo II los reactores catalíticos de canales paralelos resultan adecuados para llevar adelante la reacción de reformado de etanol. Dentro de esta clasificación se encuentran los micro-reactores metálicos, que buscan emular a los catalizadores monolíticos como estructuras continuas unitarias con un número definido de canales paralelos, cuyos tamaños pueden oscilar entre 10 y 2000 μm . Usualmente la fabricación de los micro-reactores se realiza por medio de un ensamble de capas metálicas recubiertas con el catalizador las cuales, apiladas o enrolladas, dan una forma similar a la de los catalizadores estructurados.

Los microreactores al igual que los monolitos proporcionan una elevada área superficial (gas-sólido) por unidad de volumen, similar al área superficial de un lecho fijo (Hessel et al., 2004). Adicionalmente la transferencia de calor y masa se ve favorecida por el pequeño tamaño de los canales. Esto se refleja en los grandes valores de los coeficientes transferencia de calor y masa, que resultan beneficiosos para el proceso de reformado con vapor. La caída de presión en reactores de canales paralelos es de dos a tres órdenes de magnitud menor que la correspondiente a lechos fijos con diámetros de partícula semejantes a las dimensiones de los canales (Irandoost y Andersson, 1988; Groppi et al., 1995). Debido a las ventajas mencionadas, en los últimos años la investigación acerca de microreactores ha recibido una considerable atención (Hessel et al., 2004).

Otra de las propiedades que favorecen el empleo de estos dispositivos, debido a sus pequeñas dimensiones y la conductividad térmica elevada de los materiales, es que permite controlar mejor la temperatura de reacción, evitando puntos calientes en el caso de las reacciones exotérmicas y posibles condiciones de *runaway*. Cuando se aplican a reacciones endotérmicas, los micro-reactores a escala laboratorio se pueden calefaccionar por medio de hornos eléctricos, lográndose condiciones cercanas a las isotérmicas (Görke et al., 2009). Sin embargo, cuando se debe operar a mayores escalas, el calor que requiere el proceso debe ser suministrado por otras fuentes, e.g., combustión catalítica en canales adyacentes (Frauhammer et al., 1999; Casanovas et al., 2008) o calentamiento convectivo utilizando gases provenientes de una cámara de combustión externa (Cai et al., 2010).

En este capítulo se presenta un estudio de simulación del proceso de reformado de etanol con vapor, llevado a cabo en un micro-reactor metálico calefaccionado con gases de combustión provenientes de una cámara ubicada aguas arriba del reactor. El calor generado en ésta cámara puede servir no sólo para proveer el calor necesario para la reacción sino también para el pre-tratamiento de la alimentación, e.g., la evaporación de la mezcla etanol/agua y su precalentamiento hasta las temperaturas requeridas para la reacción (Arteaga et al. 2008; Giunta et al., 2007). El proceso se puede hacer aún más eficiente si se emplea una fracción del etanol alimentado como combustible en la cámara externa, evitando el uso de otras fuentes de energía (Arteaga et al., 2008). Por medio de un modelo matemático, se analiza el comportamiento de un micro-reactor para el reformado de etanol con vapor, usando la cinética propuesta en el Capítulo III y haciendo énfasis en los efectos térmicos y su influencia sobre la producción de hidrógeno.

IV.2. Esquema del reactor

El esquema del micro-reactor simulado en este capítulo se presenta en la Figura IV.1., donde se indica cómo se distribuye el flujo por los micro-canales. Observando dos placas adyacentes, por los canales de una de ellas circula la mezcla reactiva ($C_2H_5OH + H_2O$) y por los canales de la otra placa la corriente de gases de calefacción, provenientes de una cámara de combustión externa, que suministra el calor requerido para llevar adelante la reacción de reformado.

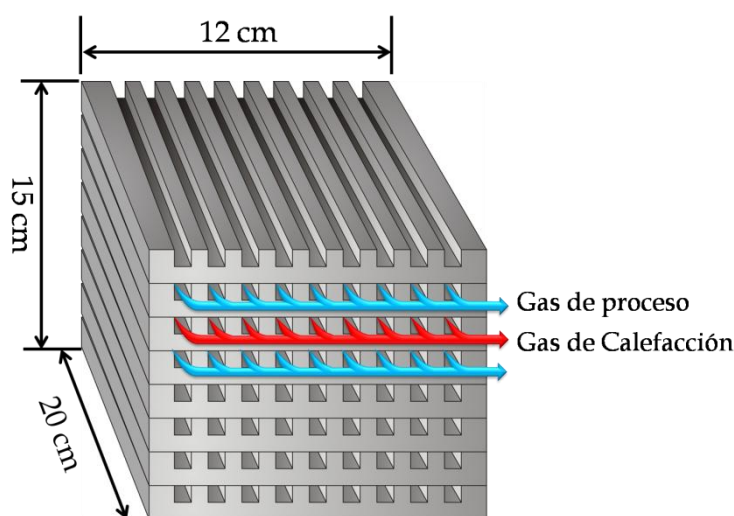


Figura IV.1 Esquema del micro-reactor formado por placas apiladas.

Se trata de un reactor que consiste en placas metálicas, que en algunos casos son elaboradas con metales como acero inoxidable o Nicrofer. Estas placas son acanaladas mecánicamente, formando micro-canales sobre cuyas paredes se deposita el catalizador. Posteriormente se apilan y sueldan las placas, formando un arreglo de canales paralelos de sección cuadrada (Figura IV.2).

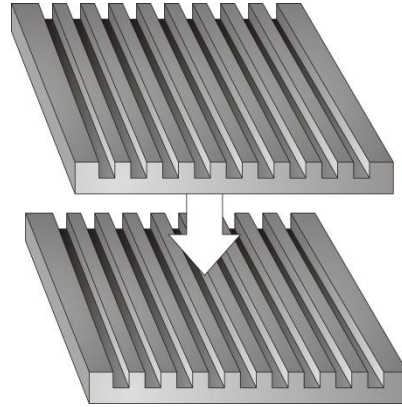


Figura IV.2 Placas acanaladas por separado

Hoy en día existen tecnologías que permiten generar micro-canales y realizar impregnaciones del catalizador en las paredes con gran precisión (Görke et al., 2009).

Las características geométricas para el caso base, seleccionadas para modelar el micro-reactor se detallan en la Tabla IV.1. El espesor del *washcoat* se mantiene constante y en el mismo valor medido en el monolito del Capítulo III, con el objetivo de mantener condiciones similares a las empleadas en el proceso de obtención de la cinética.

Tabla IV.1 Parámetros geométricos del micro-reactor

| | |
|--|-------|
| Longitud del reactor, L [cm] | 20 |
| Altura de la pila [cm] | 15 |
| Ancho de la pila [cm] | 12 |
| Ancho de canal, b [μm] | 200 |
| Espesor de pared, e [μm] | 100 |
| Canales por placa | 200 |
| Número de canales, NC | 50000 |
| Espesor del catalizador <i>washcoat</i> , wc [μm] | 2 |
| Densidad del catalizador [$\text{kg}_{\text{cat}} \text{m}^{-3}_{\text{reactor}}$] | 219 |

En la Figura IV.3 se muestra el diagrama de flujo de un proceso de reformado de etanol con vapor que utiliza etanol como combustible, concepto en el que está basado el presente estudio de simulación. En el diseño se puede observar que parte del etanol es enviado como materia prima al reactor junto con el vapor, mientras que otra fracción se deriva a la cámara de combustión. Los gases provenientes de la combustión se utilizan para calefaccionar el reactor y entregar la energía necesaria para la reacción de reformado (endotérmica). La energía remanente del gas de salida se aprovecha para precalentar la mezcla alimentada. Los productos de reacción se dividen en una corriente de condensables y en una corriente gaseosa que debe ser posteriormente purificada para obtener el H₂ con las características requeridas en una celda de combustible.

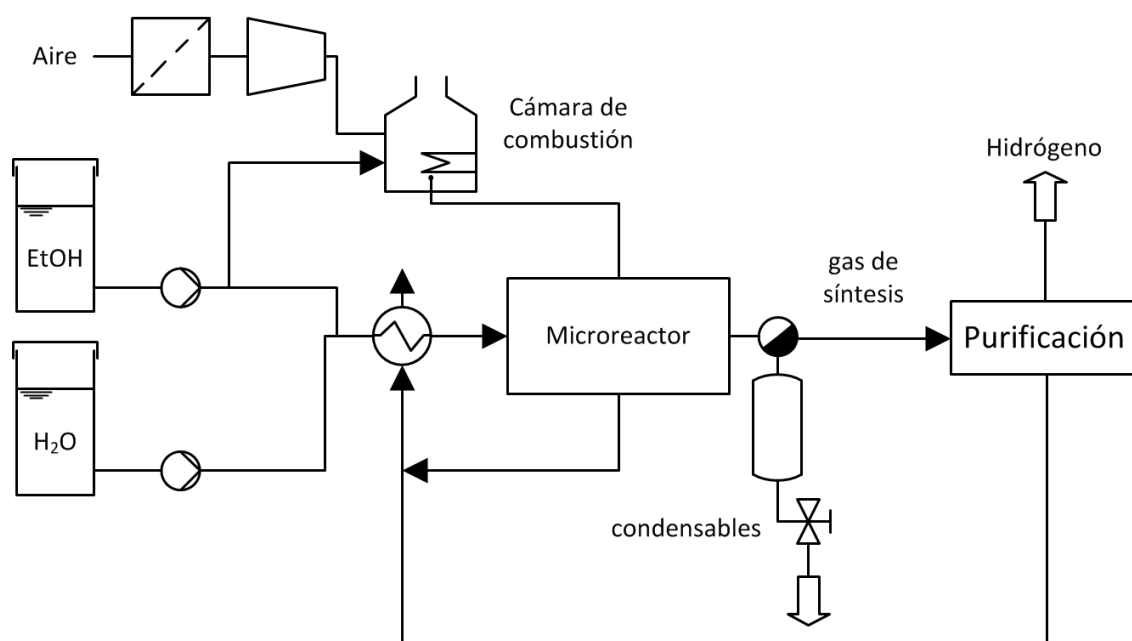


Figura IV.3 Diagrama de flujo del reformado de etanol con vapor utilizando una cámara de combustión externa.

IV.3. Modelo Matemático del Micro-reactor

Se plantea un modelo unidimensional pseudohomogéneo no isotérmico en estado estacionario, incorporando el modelo cinético para el reformado de etanol sobre Pd-Rh/CeO₂ presentado en el Capítulo III.

Las suposiciones adoptadas para el planteo del modelo son las siguientes:

- Flujo uniforme en todos los canales.
- Pérdidas de calor desde el reactor al medio ambiente despreciables.
- No se consideran gradientes de temperatura y composición en la dirección transversal al flujo.
- Se desprecian los fenómenos de dispersión axial.
- Se asume operación isobárica.
- Se consideran dos canales contiguos (reactivos y gas calefactor) como representativos de todo el reactor. El esquema de flujo adoptado es el de cocorriente.

La Figura IV.4 ilustra el arreglo de canales considerado y los flujos calóricos desde la corriente de gas calefactor hacia la corriente de proceso. Aparecen definidos en la figura algunos de los parámetros geométricos que estarán incluidos en las ecuaciones del modelo.

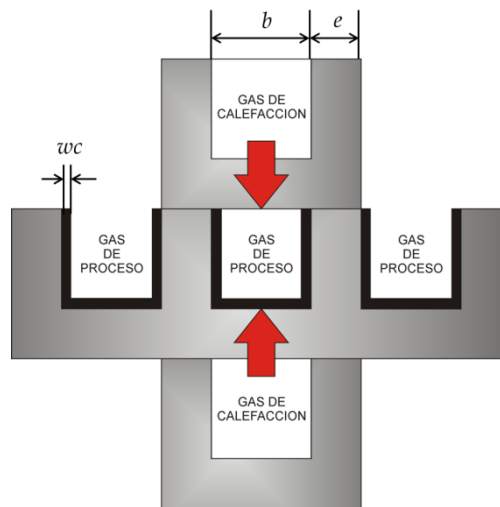


Figura IV.4 Distribución de los canales y flujo de calor hacia un canal.

IV.3.1 Ecuaciones de balance

Las ecuaciones del modelo surgen de los balances de masa y energía para el gas de proceso y para la corriente de medio calefactor, según el esquema de flujo representado en la Figura IV.5.

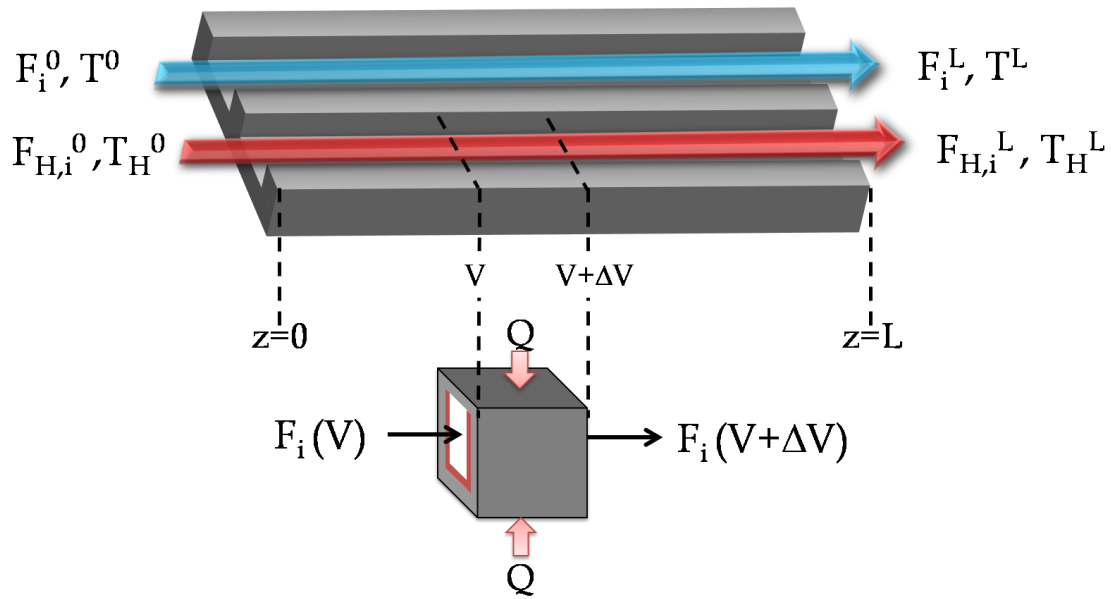


Figura IV.5 Esquema de los canales del micro-reactor para los balances diferenciales y condiciones de borde.

Tomando un diferencial de volumen (dV) del micro-reactor las ecuaciones resultan en:

Lado Proceso:

Balance molar de la especie j:

$$\frac{dF_j}{dz} = \rho_B \cdot A_T \sum_{i=1}^4 (\gamma_{ji} r_i) \quad \text{IV.1}$$

Donde γ_{ij} es el coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción i

Balance de energía

$$\frac{dT}{dz} = \frac{A_T \left[\sum_{i=1}^M (r_i) (-\Delta H_{R,i}) + U \cdot a (T_H - T) \right]}{\sum_{j=1}^N F_j \cdot C_{p,j}} \quad \text{IV.2}$$

N= número de componentes

M= número de reacciones consideradas

Lado medio calefactor:

Balace de energía

$$\frac{dT_H}{dz} = (\pm) \frac{A_T [U \cdot a(T_H - T)]}{\sum_{j=1}^N F_{H,j} \cdot C_{PH,j}} \quad \text{IV.3}$$

Los signos (+) y (-) en la ecuación IV.3 corresponden al sentido de flujo en el cual el gas de calefacción fluya, i.e., si el gas de calefacción va a cocorriente o en contracorriente respecto a la corriente de gas de proceso respectivamente. En esta Tesis se incluyen sólo resultados de la configuración a cocorriente. Resultados correspondientes a contracorriente, para un catalizador de Pd soportado, pueden encontrarse en una Tesis Doctoral reciente (Bruschi, 2014).

Las propiedades termodinámicas de los componentes y el calor de reacción se detallan en el Apéndice.

El coeficiente global de transferencia de calor contempla tres resistencias en serie (Ecuación IV.4), dos asociadas a la convección a cada lado de los canales y otra que contempla la conducción de calor a través de la pared. Este último efecto se puede despreciar, teniendo en cuenta la pequeña contribución del término ε/λ_m , debido a la elevada conductividad térmica de la pared metálica y al pequeño espesor (ε) de la misma (Tabla IV.1)

$$U^{-1} = \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{h_H} + \frac{\varepsilon}{\lambda_m} \right)^{-1} \quad \text{IV.4}$$

Los coeficientes de transferencia de calor convectivos para ambos lados de la pared (h y h_H) se calculan a partir de la expresión propuesta por Hawthorn (1974) para reactores estructurados con canales de sección cuadrada (Cybulski y Moulijn, 1998):

$$Nu = \frac{hd_h}{\lambda} = \left(1 + 0.095 \cdot Re \cdot Pr \frac{b}{L} \right)^{0.45} \quad \text{IV.5}$$

IV.3.2 Modelo cinético

Se adopta para la simulación el esquema de reacción y modelo cinético descrito en el Capítulo III, el cual corresponde a un catalizador de Pd-Rh/CeO₂. Las reacciones consideradas, así como las expresiones de velocidad de reacción correspondientes se resumen en la Tabla IV.2.

| Tabla IV.2 Expresiones de velocidad (Capítulo III). | | | |
|---|---|---|---|
| # | Reacción | Ecuación | |
| 1 | $C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$ | IV.6 | |
| 2 | $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ | IV.7 | |
| 3 | $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ | IV.8 | |
| 4 | $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$ | IV.9 | |
| Expresiones de velocidad [mol mg _{cat} ⁻¹ min ⁻¹] | | $k_{\infty,i}$ [mol mg _{cat} ⁻¹ min ⁻¹ bar ⁻ⁿ] | E_i [kJ mol ⁻¹] |
| $r_1 = k_1 p_{EtOH}$ | | 4.3×10^1 | 87 |
| $r_2 = k_2 \left[p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{K_2} \right]$ | | 3.6×10^{-1} | 70 |
| $r_3 = k_3 \left[p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{K_3} \right]$ | | 5.3×10^2 | 154 |
| $r_4 = k_4 \left[p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^4}{K_4} \right]$ | | 5.2×10^3 | 156 |
| $k_i = k_{\infty,i} e^{\frac{-E_i}{RT}}$ | | $K_2 = 10^{\left[\frac{1910}{T} - 1.784 \right]}$ | $K_3 = 10^{\left[\frac{-11650}{T} + 13.076 \right]}$ |
| | | $K_4 = K_2 \cdot K_3$ | |

IV.3.3 Condiciones de borde

El sistema de ecuaciones diferenciales IV.1 – IV.3 para el caso flujo a cocorriente se plantea como un problema de condiciones iniciales. Esto es:

$$z = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} F_j = F_j^0 \\ T = T^0 \\ T_H = T_H^0 \end{array} \right. \quad \text{IV.10}$$

para $j = \text{EtOH}, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2$

El esquema de calefacción a contracorriente, en cambio, define un problema de condiciones de borde, y no será tratado en la presente Tesis (Anzola et al., 2011; Bruschi, 2014).

IV.3.4 Solución numérica del modelo matemático planteado

El modelo matemático del micro-reactor se implementa en lenguaje Fortran y se resuelve numéricamente mediante un algoritmo de Gear.

La consistencia termodinámica del modelo planteado se verificó por medio de simulaciones isotérmicas para grandes longitudes de reactor, comparando las composiciones calculadas para $L \rightarrow \infty$ con las composiciones de equilibrio correspondientes a esa temperatura de salida y composición de entrada.

IV.3.5 Condiciones de operación

En la Tabla IV.3 se resumen las condiciones operativas consideradas de referencia para realizar las simulaciones.

Las condiciones de alimentación corresponden a un reformador de etanol típico (Vaidya y Rodrigues, 2006a; Mas et al., 2008a; Görke et al., 2009), tomando como base un valor de producción de hidrógeno requerido. Como se ha tratado en el Capítulo I, si se desea generar electricidad en una pila de combustible tipo PEM de 5 kW (10 kW_{th} aprox.), es necesario producir un flujo de hidrógeno puro de alrededor de 3.4 Nm³ h⁻¹. Una vez calculado el caudal de alimentación necesario (ver sección IV.4.1), se asumen para ambos lados del proceso velocidades lineales típicas para micro-reactores (Görke et al., 2009; Hessel et. al., 2004). En cuanto a la composición del medio calefactor, se asumen fracciones molares características de gases provenientes de una cámara de combustión de etanol, asumiendo conversión completa y un exceso de aire típico.

Tabla IV.3 Condiciones de las corrientes de entrada al reactor (z=0)

| | |
|--|-------|
| Presión, P [bar] | 3 |
| Flujo total de alimentación (gas de proceso), F^0 [Nm ³ h ⁻¹] | 10.24 |
| Relación molar Vapor/Carbono, S/C [mol _{H₂O} /mol _C] | 3 |
| Flujo total de gas de calefacción, F_{H^0} [Nm ³ h ⁻¹] | 14.51 |
| Temperatura de entrada gas de proceso, T^0 [°C] | 600 |
| Temperatura de entrada gas de calefacción, T_{H^0} [°C] | 800 |
| Fracciones molares del gas de calefacción: CO ₂ (10.43%); H ₂ O (15.78%); O ₂ (3.05%); N ₂ (70.74%) | |

IV.4. Resultados y discusión

IV.4.1 Simulación del caso de referencia

En la Figura IV.6 se muestra el perfil axial de conversión de etanol, para las condiciones de referencia indicadas en la Tabla IV.3. Se observa que el etanol se descompone rápidamente, alcanzándose prácticamente conversión total en la primera mitad del reactor. Sin embargo, la distribución de productos en función de la posición axial (Figura IV.7), indica que la producción de hidrógeno sigue aumentando más allá de mitad el reactor, gracias al avance de las reacciones de reformado de metano y WGS. En la zona vecina a la entrada, el H₂, CH₄ y CO aumentan de manera similar, debido principalmente al avance de la descomposición de etanol (Ecuación IV.6). El CO generado inicialmente por descomposición, más el generado por reformado de metano (Ecuación IV.8), comienzan a reaccionar con agua dando dióxido de carbono y aumentando la producción de H₂ por WGS (Ecuación IV.7). También sigue avanzando la reacción de reformado de metano hacia CO y CO₂ y (Ecuaciones IV.8 y IV.9) viéndose que, más allá de 0.1 m, se detecta una pequeña caída del flujo molar de CH₄. Aun así, a la salida queda una cantidad importante de CH₄ residual, que limita la producción de H₂. A la salida del reactor la composición molar de la mezcla (base seca) es la siguiente: 55% de H₂, 17 % de CH₄, 18% de CO₂ y 9% de CO. Para la cantidad de etanol alimentado (1.46 Nm³ h⁻¹) el flujo molar de H₂ a la salida es de 3.61 Nm³ h⁻¹ (equivalente a los 0.0448 mol/s mostrados en la ordenada derecha de Figura IV.7), una cantidad suficiente para alimentar a una pila de combustible que genere una potencia de 5 kW eléctricos (ver sección I.4.5, capítulo I).

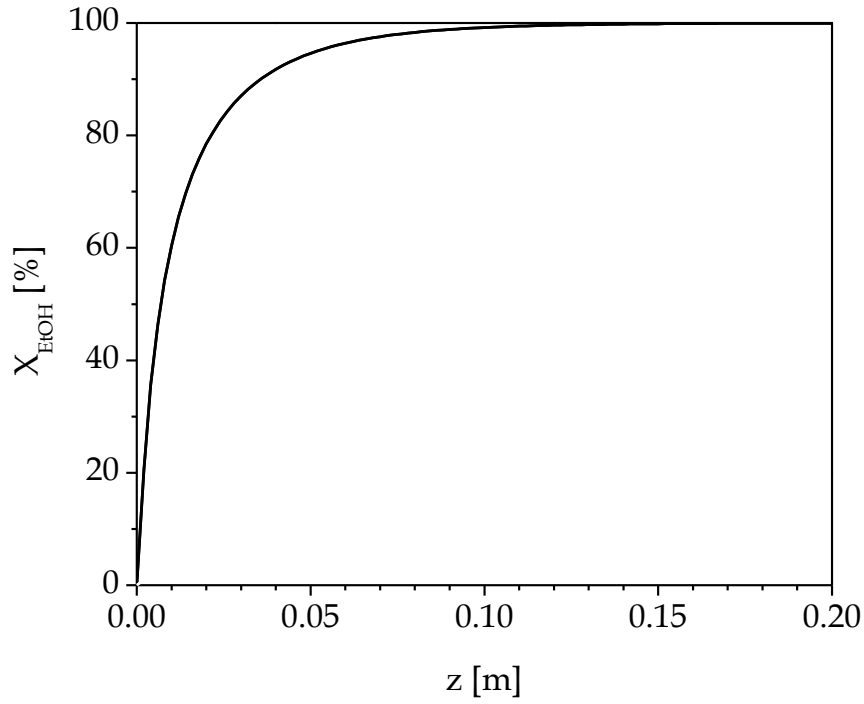


Figura IV.6 Conversión de etanol vs longitud del reactor para las condiciones de referencia (Tabla IV.3).

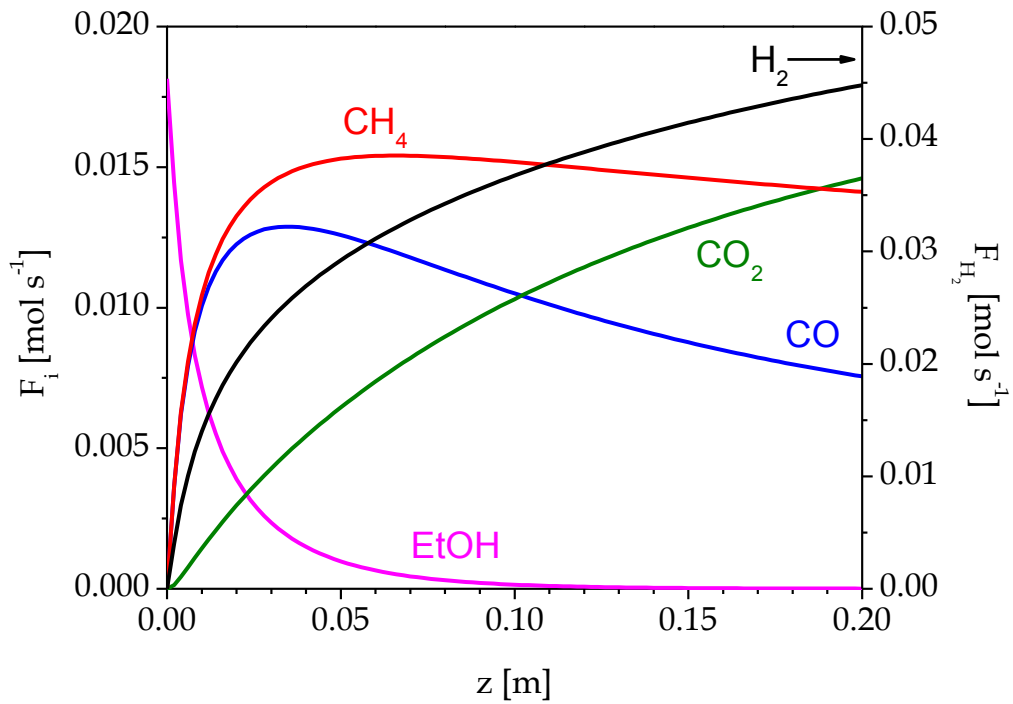


Figura IV.7 Distribución axial de productos para las condiciones de referencia (Tabla IV.3).

Con la finalidad de alcanzar la producción de H₂ necesaria para la pila de 5 kW de potencia se ingresó al micro-reactor un flujo de etanol total ($F_{\text{EtOH}}^0 = 1,46 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1} = 0.018 \text{ mol/s}$). Bajo esa condición se obtuvo la producción de H₂ mencionada de 3.61 Nm³ h⁻¹, lo cual conduce a un rendimiento a H₂ de 2.47 (Ecuación IV.11).

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2}}{F_{\text{EtOH}}^{\text{alim}}} \quad \text{IV.11}$$

En la Figura IV.8 se muestra la evolución el rendimiento a H₂ vs. la posición axial, donde la línea punteada muestra el objetivo de 2.47 ya mencionado. Como se ve, el rendimiento requerido es alcanzado ligeramente antes de la salida del reactor. Cabe destacar que la corriente de salida tiene un porcentaje de CO elevado, por lo que se necesitaría una etapa de purificación posterior para disminuir el nivel de CO a valores que impidan el envenenamiento del electrocatalizador de la pila tipo PEM.

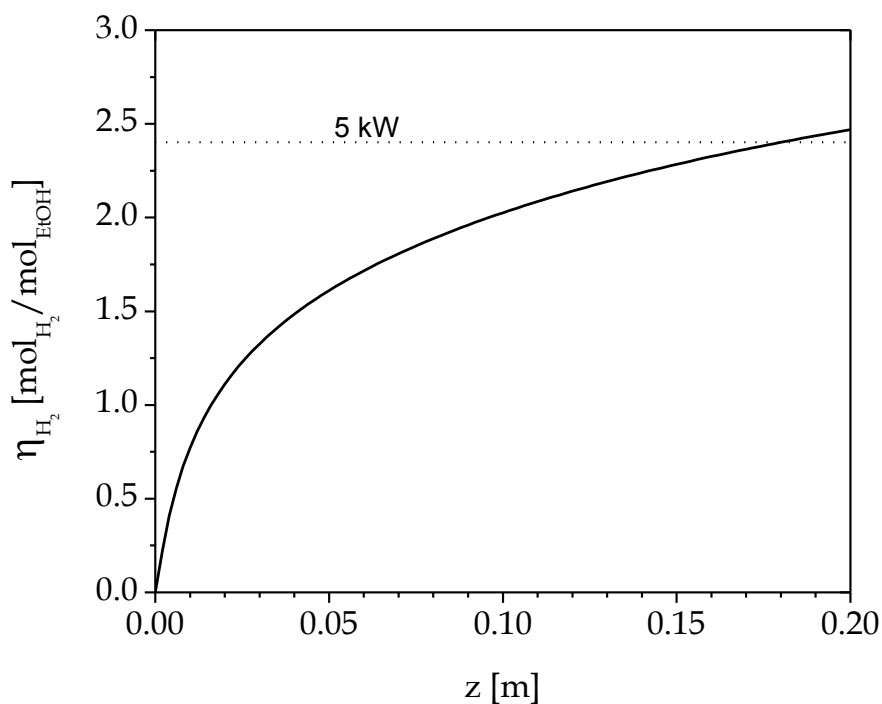


Figura IV.8 Rendimiento a hidrógeno en función de la longitud para las condiciones de referencia (Tabla IV.3).

En la Figura IV.9 se muestran los correspondientes perfiles axiales de temperatura del gas de proceso (T) y gas de calefacción (T_H). La temperatura de gas de proceso presenta un aumento pronunciado en la primera sección del reactor, luego se iguala prácticamente con la temperatura del gas calefactor, fenómeno favorecido por los altos valores de los coeficientes de transferencia de calor. Luego de ese quasi-solapamiento (ver ampliación en la Figura IV.9), las dos temperaturas disminuyen gradualmente hacia la salida debido al carácter endotérmico global de las reacciones de reformado.

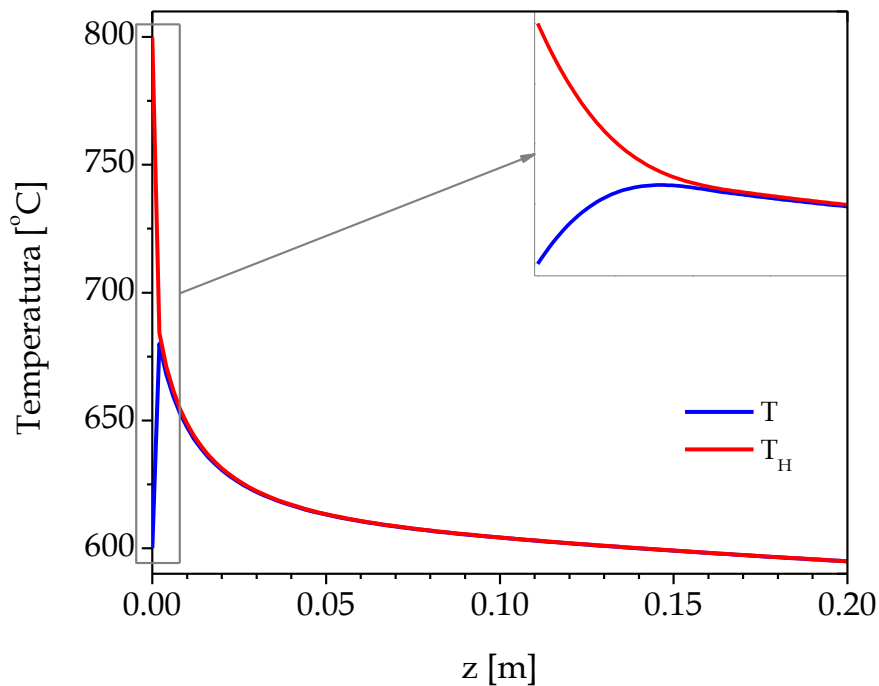


Figura IV.9 Perfiles axiales de temperatura para la condición de referencia (Tabla IV.3).

En la sección de entrada la fuerza impulsora para la transferencia de calor es máxima, produciéndose un aumento brusco de alrededor de 80°C en la temperatura del fluido de proceso. Esta mayor temperatura en la primera sección del reactor conduce a mayores velocidades de reacción y en consecuencia a un incremento pronunciado en la conversión de etanol (Figura. IV.6) y en la producción de hidrógeno (Figura IV.7).

El flujo local de calor q [kW m^{-1}], es calculado a partir del calor transferido desde la corriente de gas calefactor, en cada intervalo diferencial de longitud, Δz , i.e.:

$$q = \frac{F_H \bar{C}_{p,H} (T_H^{z+\Delta z} - T_H^z)}{\Delta z} \quad \text{IV.12}$$

De una observación de la Figura IV.10, se desprenden dos ideas principales: a) los flujos locales alcanzan valores muy elevados, debido al gran área de transferencia de calor y a los grandes valores de U resultantes ($U = 620 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ para estas condiciones) y b) el perfil de flujo calórico es fuertemente descendente, fenómeno típico del suministro de calor convectivo a cocorriente. Esos importantes flujos calóricos a través de las paredes de los canales permiten el avance ulterior de las reacciones de generación de H_2 , más allá de la cota en donde se alcanza conversión total de etanol (ver Figuras IV.6 y IV.7).

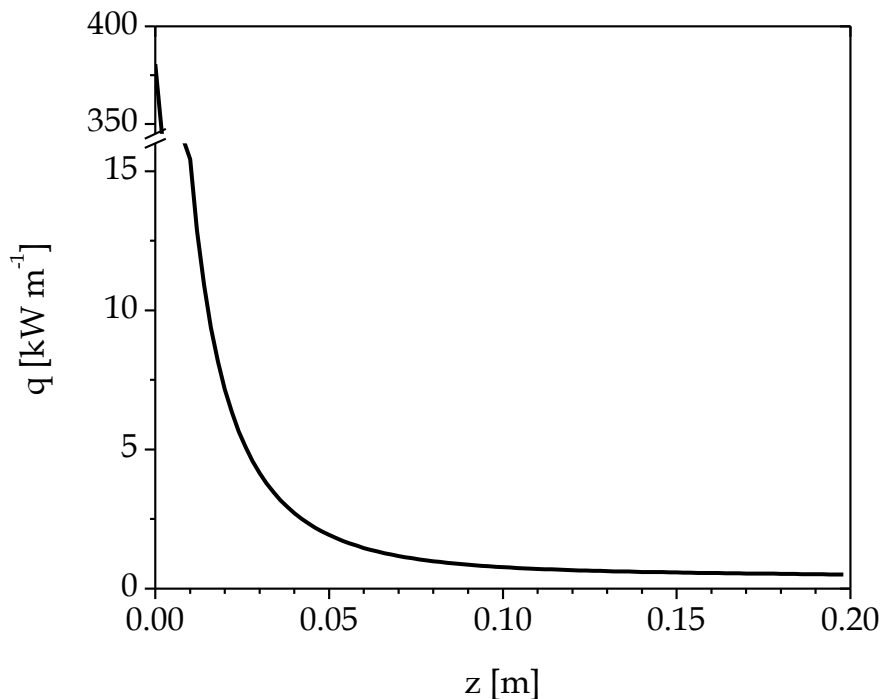


Figura IV.10 Perfil axial del flujo de calor local en el micro-reactor para las condiciones de referencia. (Tabla IV.3).

IV.4.2 Influencia del gas de calefacción

A fin de analizar la influencia de las condiciones de suministro de calor sobre el comportamiento del micro-reactor, se mantuvieron constantes las condiciones de alimentación del fluido de proceso en la entrada (Tabla IV.3) y se modificó sólo el suministro de calor. La carga calórica puede ser modificada por dos vías diferentes: cambiando la temperatura del gas de calefacción T_H^0 , (manteniendo el flujo de gas calefactor constante) y variando el flujo molar del gas de calefacción F_H^0 para una misma temperatura de entrada, T_H^0 .

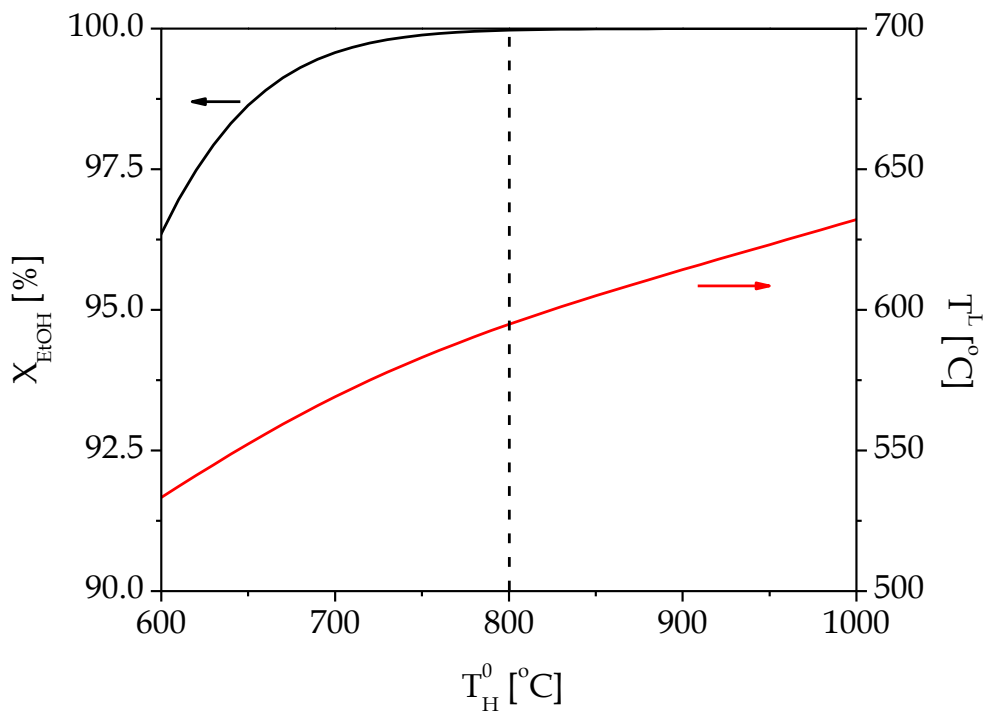


Figura IV.11 Conversión de etanol y temperatura de salida del gas de proceso en función de la temperatura de entrada de gas de calefacción. Condiciones de referencia Tabla IV.3 $T_H^0 = 600$ °C; $F_H^0 = 0.18$ mol/s.

A medida que se incrementa T_H^0 , a un flujo de gas de calefacción constante ($F_H^0 = 0.18$ mol/s), la conversión de etanol a la salida del micro-reactor y la temperatura de salida del gas de proceso (T^L) aumentan (Figura IV.11). La línea punteada vertical representa la condición de referencia de la Tabla IV.3. Los valores de conversión de etanol son en general elevados y se obtiene conversión casi completa en $T_H^0 \sim 800$ °C.

El comportamiento de los rendimientos a hidrógeno (η_{H_2}) y metano (η_{CH_4}) para las mismas condiciones operativas mencionadas se observa en la Figura IV.12. El rendimiento a H_2 aumenta monótonamente con T_H^0 , resultando que la producción de H_2 necesaria para alimentar una pila de 5 kW se obtendría para $T_H^0 = 775$ °C. En cuanto al rendimiento a metano, su comportamiento es no monótono con respecto a la temperatura de entrada del medio calefactor. El rendimiento η_{CH_4} aumenta hasta alcanzar un máximo para $T_H^0 \sim 610$ °C, esto se debe a que la reacción de descomposición de etanol (Ecuación IV.6) predomina sobre el reformado de metano (Ecuaciones IV.8 y IV.9). Cuando se seleccionan temperaturas de T_H^0 mayores, el metano residual comienza a decrecer y esto está directamente asociado al continuo crecimiento del rendimiento a H_2 observado en la misma figura.

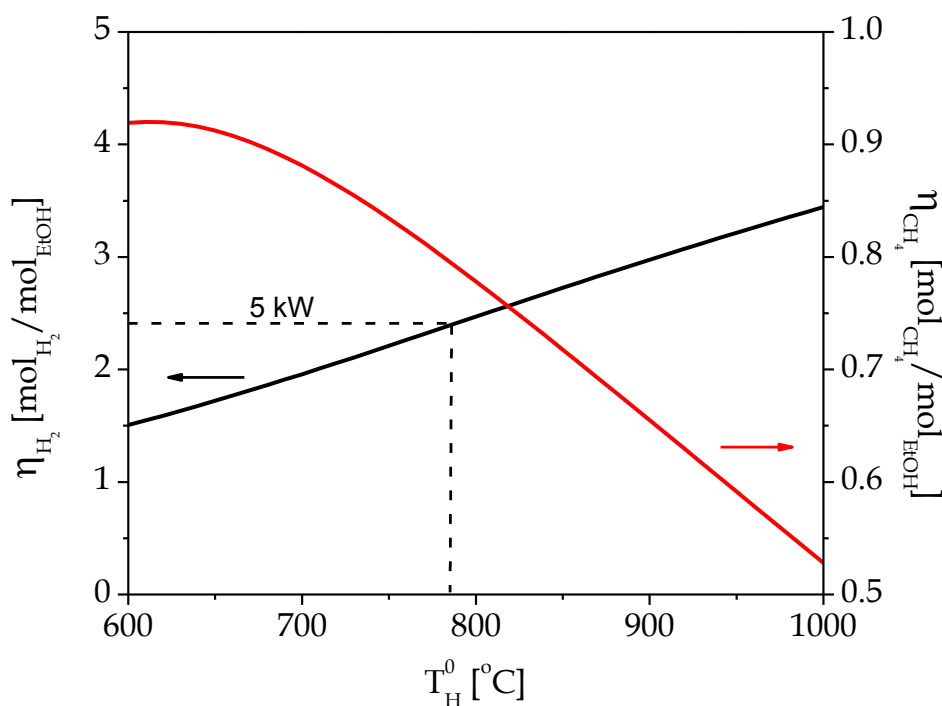


Figura IV.12 Rendimiento a hidrógeno y metano en función de la temperatura de entrada, variando T_H^0 . $T^0 = 600$ °C y condiciones de referencia Tabla IV.3.

La cantidad total de calor transferido (o *carga térmica*) no es el único factor que define el comportamiento del micro-reactor, sino también la forma del perfil de flujo calórico a lo largo del reactor.

Para el siguiente análisis se varió, por una parte, el flujo de gas de calefacción (F_H^0) en el rango de 0.01 - 0.4 mol/s, manteniendo T_H^0 en 800 °C. Por otra parte, se mantuvo un caudal constante de $F_H^0 = 0.18$ mol/s (i.e., 14.51 Nm³ h⁻¹) y se varió la temperatura T_H^0 entre 600 °C y 1000 °C. El calor total suministrado Q se calculó en ambos casos mediante la Ecuación IV.13,

$$Q = F_H \bar{C}_{p,H} (T_H^0 - T_H^L) \quad \text{IV.13}$$

En la Figura IV.13 se observan los rendimientos a hidrógeno y metano, en función del calor total suministrado (Q), calculado a través de la Ecuación IV.13. Las líneas punteadas corresponden a la variación de T_H^0 (Figura IV.11) y las líneas sólidas corresponden a la variación del flujo, F_H^0 . Si bien las tendencias en ambas variables coinciden con las descritas en la Figura IV.12, existe una leve diferencia entre los resultados alcanzados con ambas políticas de suministro calórico. Es claro que para alcanzar altos rendimientos a H₂ (en el rango de $Q > 1.5$ kW), conviene trabajar con altas temperaturas T_H^0 más que elegir la variante de altos flujos F_H^0 . Los altos valores de T_H^0 permiten maximizar los flujos calóricos locales en la primera sección del reactor, lo que se traduciría en un efecto beneficioso sobre la producción.

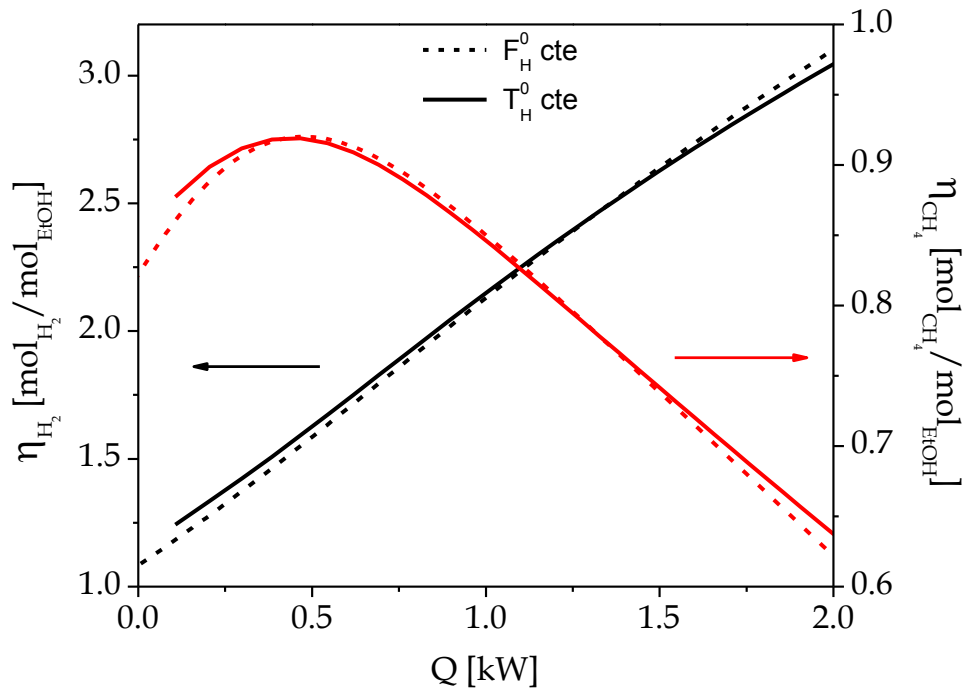


Figura IV.13 Rendimiento de hidrógeno y metano en función del calor suministrado. Líneas punteadas Figura IV.12; líneas sólidas variando F_H^0 .

Esto está en línea con resultados previos alcanzados tanto para el reformado de metano con vapor (Piña et al., 2003) como para el reformado de etanol con vapor (Anzola et al., 2011). Por último, el rendimiento a metano presenta un comportamiento inverso al del rendimiento a H₂, en lo referido a la política de calefacción.

Cabe aclarar que operar a mayores caudales de gas de calefacción, puede presentar inconvenientes en la operación del micro-reactor, porque esto implica tener mayores velocidades y caída de presión del lado del medio calefactor. La diferencia de presión entre un canal y otro puede llevar a un estrés mecánico de las paredes, posibilitando fracturas en el material y la mezcla indeseada entre las corrientes. Igualmente las temperaturas máximas de gas de calefacción están limitadas por la generación de energía en la cámara de combustión aguas arriba del micro-reactor y la resistencia térmica del material, además de los costos vinculados a mantener estas condiciones.

IV.4.3 Influencia de las condiciones de gas de proceso

IV.4.3.1 Temperatura de alimentación:

Para analizar el efecto de la temperatura de alimentación del gas de proceso, se mantienen invariantes las condiciones de la Tabla IV.3 y T⁰ se modifica en el rango de 200 - 800°C.

En la Figura IV.14 se muestra la respuesta de la conversión de etanol y del rendimiento a hidrógeno cuando varía la temperatura de entrada del gas de proceso. Incluso a bajos valores de T⁰, los valores de conversión son relativamente elevados, como consecuencia del aporte de calor recibido desde la corriente calefactora. Sin embargo, los rendimientos a H₂ son todavía pobres. A medida que se ingresa los reactivos a mayores temperaturas, tanto la conversión como el rendimiento de salida aumentan, como consecuencia del mayor aporte entálpico en la entrada. Por encima de T⁰=500 °C ya se alcanzan conversiones de etanol completas y el rendimiento a H₂ continúa creciendo, a expensas de menores contenidos de CH₄ residual (resultado no mostrado en la Figura IV.14). Las cargas térmicas transferidas dentro del micro-reactor son cada vez menores a medida que aumenta T⁰, dado que decae la fuerza impulsora

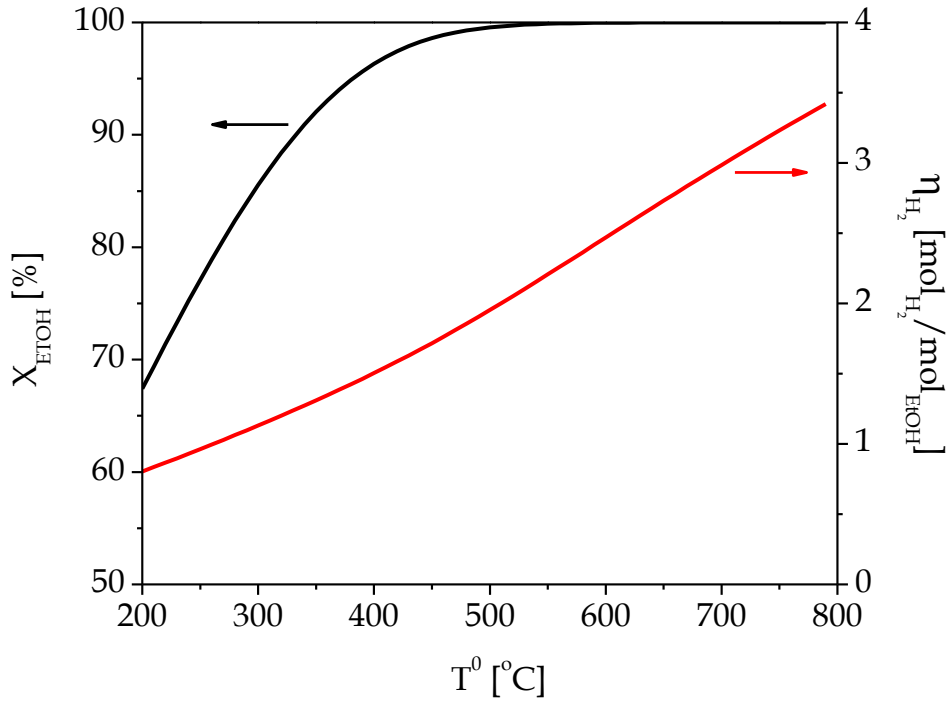


Figura IV.14 Conversión de etanol y rendimiento de hidrógeno en función de la temperatura del gas de proceso de entrada. $T_{\text{H}}^0=800$ °C y condiciones de referencia Tabla IV.3.

para transferir calor entre ambas corrientes (ver Figura IV.15). Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que para precalentar la alimentación a mayores temperaturas de entrada se requieren cantidades de calor crecientes en el intercambiador externo que estaría ubicado aguas arriba del reformador.

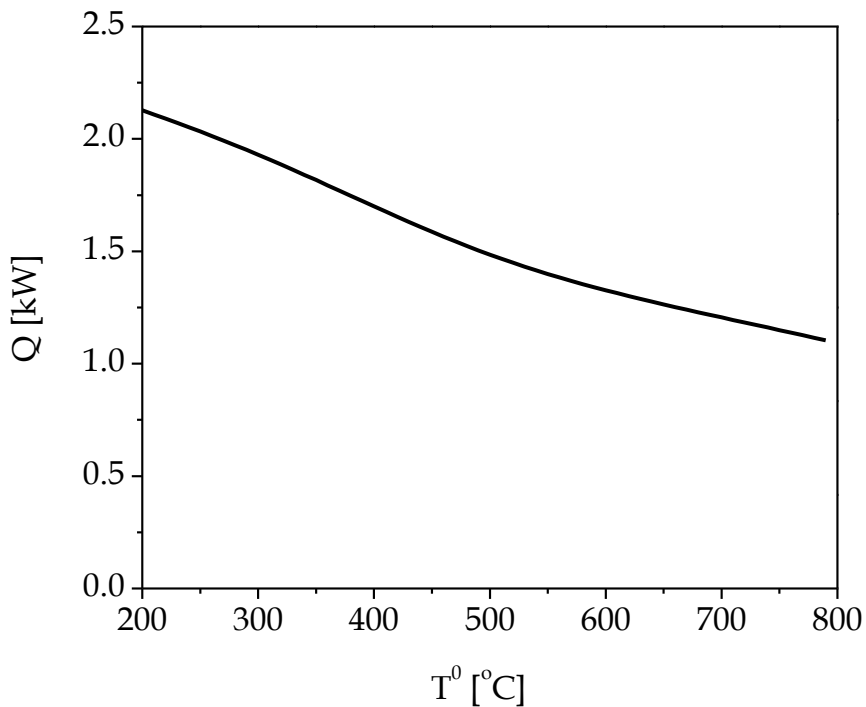


Figura IV.15 Calor suministrado en función de la temperatura del gas de proceso de entrada. Condiciones de referencia Tabla IV.3.

Por último, en la Figura IV.16 se muestra la temperatura de salida del gas de proceso (T^L) en función de la temperatura de entrada, para iguales condiciones que las de las Figuras IV.14 y IV.15. Para comparación, se incluye también en línea punteada una recta a 45°. Es claro que a bajos valores de T^0 , donde hay escaso calor consumido por reacción química (Figura IV.14) y alta carga térmica aportada por el calefactor (Figura IV.15), las temperaturas de salida resultan superiores a las de entrada. Por el contrario, cuando se opta por ingresar la alimentación suficientemente precalentada (altos valores de T^0), el calor consumido por reacción es elevado, el aporte desde el calefactor disminuye y por ende la temperatura de salida resulta inferior a la de entrada.

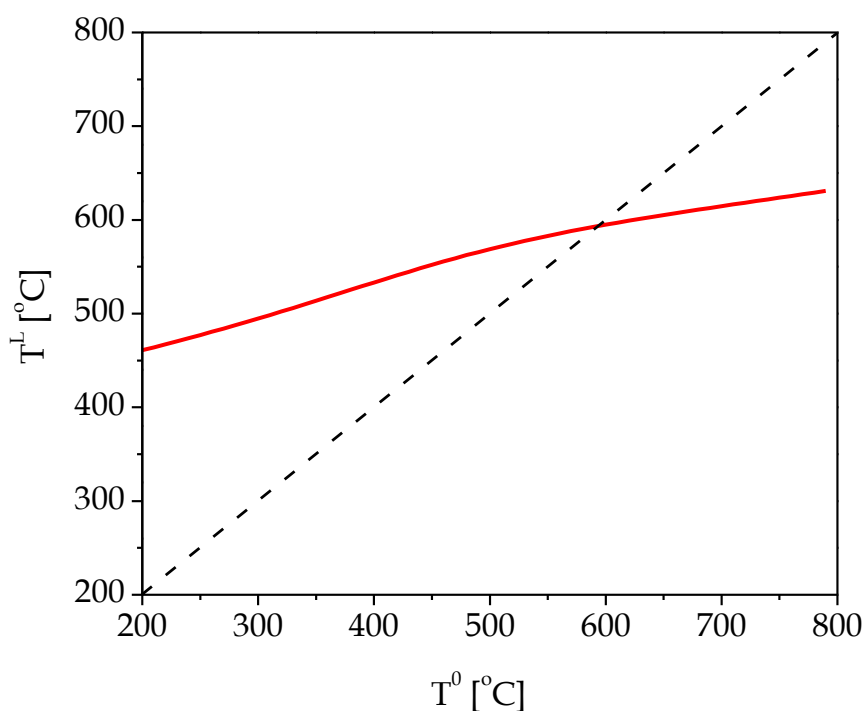


Figura IV.16 Temperatura de salida del gas de proceso en función de la temperatura del gas de proceso de entrada. Línea punteada: recta para $T^L=T^0$. Condiciones de referencia Tabla IV.3.

Cuando se eleva la temperatura T^0 , se consigue conversión completa y elevados rendimientos a H_2 . El calor suministrado disminuye con T^0 debido a la disminución de la fuerza impulsora para la transferencia de calor entre ambas corrientes (T_H-T). Así, a pesar de que el calor transferido es gradualmente menor, la corriente de proceso entra al micro-reactor con mayor energía, impactando favorablemente sobre el rendimiento a H_2 .

IV.4.3.2 Relación vapor-carbono S/C

En la Figura IV.17 se describe el comportamiento del rendimiento y de la producción de hidrógeno al variar la composición de entrada de los reactivos (etanol+agua). En las simulaciones mostradas en la figura, a medida que la relación S/C aumenta, la cantidad de agua (vapor) en la corriente de gas de proceso se incrementa a expensas de la cantidad de etanol. Esto sucede debido a que el caudal total de alimentación (lado proceso) se mantiene constante en las condiciones de referencia ($F^0 = 10.24 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$), para mantener el mismo tiempo de residencia. Para la relación S/C = 2, se presenta la condición con más cantidad de etanol alimentada.

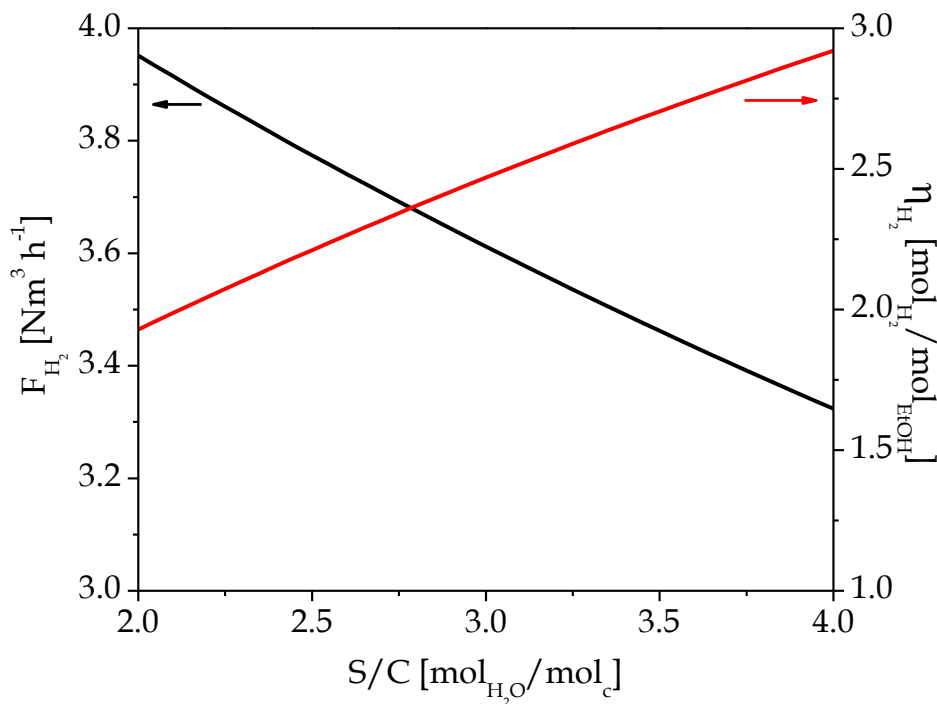


Figura IV.17 Producción y rendimiento de hidrógeno en función de la relación S/C. Condiciones de referencia Tabla IV.3.

En este caso la producción de H₂ es máxima ($3.95 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$), sin embargo, el rendimiento es el más bajo, por las siguientes razones: a) el menor exceso de agua desfavorece el equilibrio químico, b) la carga térmica por mol de etanol alimentado es la menor dentro del rango de S/C analizado (resultado no mostrado en la Figura

IV.17). A medida que aumenta la relación S/C, la alimentación se diluye, la velocidad de producción decae y el rendimiento aumenta.

Algunos perfiles axiales de producción de hidrógeno para diferentes relaciones S/C, se pueden apreciar en la Figura IV.18. El hidrógeno presenta un aumento monótono a lo largo del reactor, con una pendiente elevada a la entrada debido a los altos flujos calóricos. Para un mismo tiempo de residencia, la relación S/C = 2 consigue la producción necesaria para generar 5 kW en una pila de combustible ($3.4 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$) cerca de la mitad del micro-reactor, y para mayores contenidos de vapor de agua (S/C = 3 y 4) la longitud del micro-reactor debe ser mayor para conseguir el objetivo de producción.

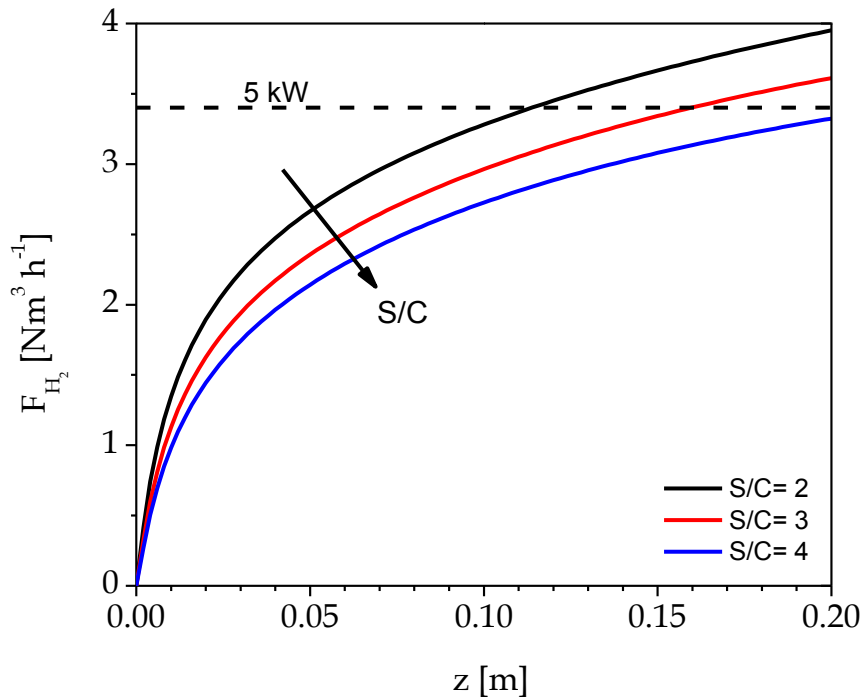


Figura IV.18 Perfiles axiales de flujo de hidrógeno para diferentes relaciones S/C. Condiciones de referencia Tabla IV.3.

IV.4.3.3 Flujo de alimentación

La variación del caudal total de alimentación afecta directamente el tiempo de residencia del gas de proceso dentro del micro-reactor. Las Figuras IV.19 y IV.20 muestran respectivamente la producción y el rendimiento a hidrógeno, para diferentes

tiempos de residencia, manteniendo constantes el resto de las variables operativas. El tamaño del micro-reactor se mantuvo constante y el flujo de alimentación se varió en un rango de (0.24 – 32.2 Nm³ h⁻¹). La línea punteada destaca la condición de referencia. La Figura IV.19 muestra que la velocidad de producción de H₂ aumenta cuando el flujo de alimentación es mayor (pequeños tiempos de residencia). Sin embargo, como ya se mencionó, lo hace a costa de una pérdida en el rendimiento. (Figura IV.20).

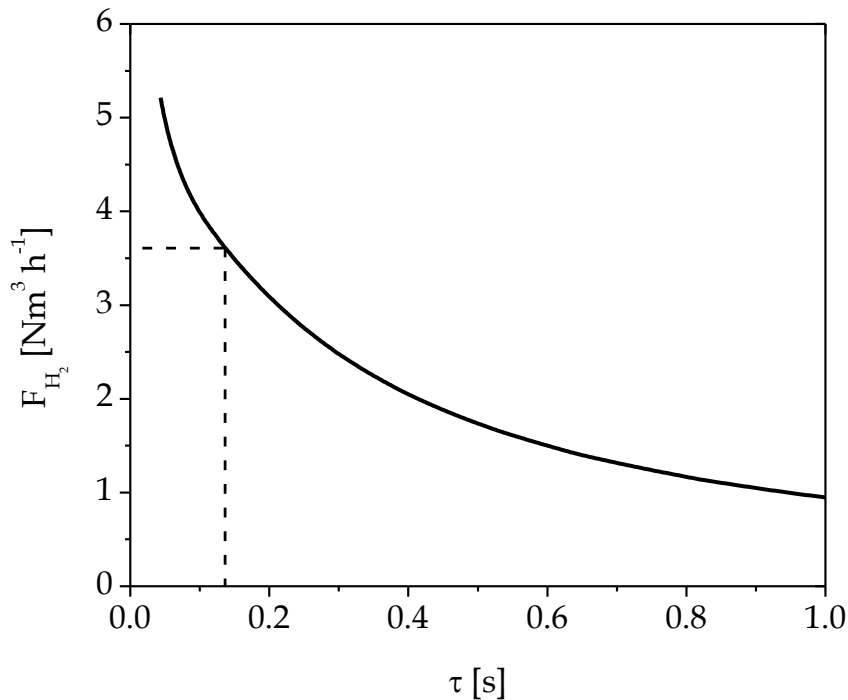


Figura IV.19 Flujo de hidrógeno en función del tiempo de residencia, variando el flujo de alimentación (0.24 – 32.2 Nm³ h⁻¹). Condiciones de referencia Tabla IV.3.

Alimentar caudales de alimentación bajos hace que el micro-reactor este sobrediseñado y convierta más eficientemente. Cuando el tiempo de residencia tiende a infinito, el rendimiento a hidrógeno es máximo y corresponde al valor de equilibrio, lo que indica la máxima producción posible por mol de etanol. Sin embargo, si el flujo de alimentación es bajo, a pesar de los elevados rendimientos, la producción de H₂ será mínima.

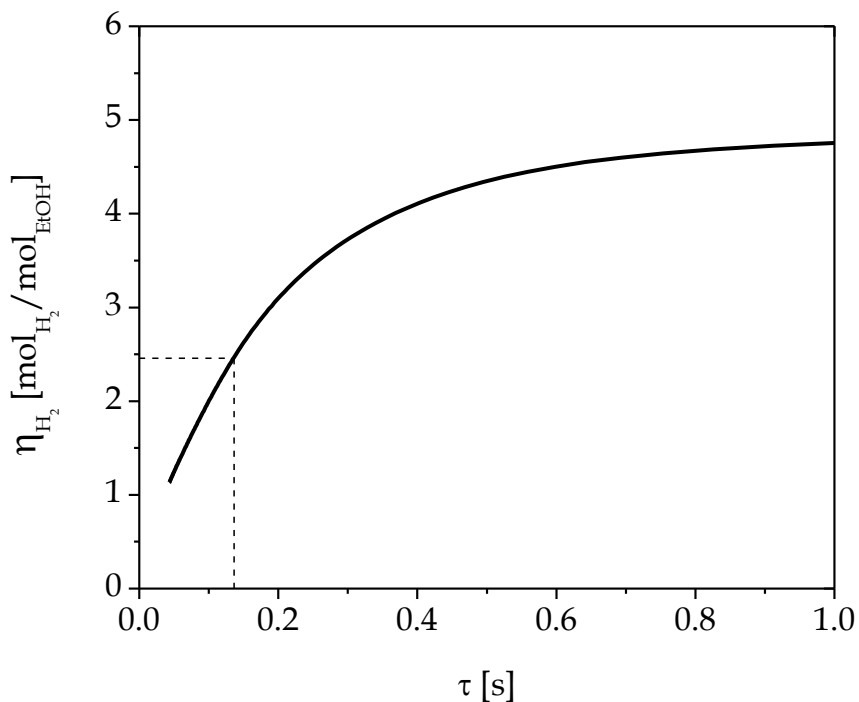


Figura IV.20 Rendimiento de hidrógeno en función del tiempo de residencia variando el flujo de alimentación (0.24 - 32.2 Nm³ h⁻¹). Condiciones de referencia Tabla IV.3.

IV.4.4 Influencia de la presión

La cinética presentada en el capítulo III fue obtenida para un rango de presiones entre 1 y 6 bar. En esta sección se analiza por lo tanto la influencia de la presión dentro del mismo rango. Para las simulaciones se considera que las presiones de operación del lado de gas de proceso y gas calefactor son iguales, a fin de preservar la estabilidad mecánica de los materiales del micro-reactor.

La Figura IV.21 muestra la influencia de la presión sobre el rendimiento a hidrógeno en las condiciones de la Tabla IV.3, para tres temperaturas de entrada de gas de calefacción, i.e, $T_H^0 = 800, 900$ y 1000 °C. En la zona de bajas presiones el rendimiento a hidrógeno es bajo, aumentando hasta un valor máximo a presiones intermedias y luego disminuye ligeramente con el incremento de P. Como se mostró anteriormente, aumentos de T_H^0 conducen a mayores rendimientos dentro del rango completo de presiones analizado.

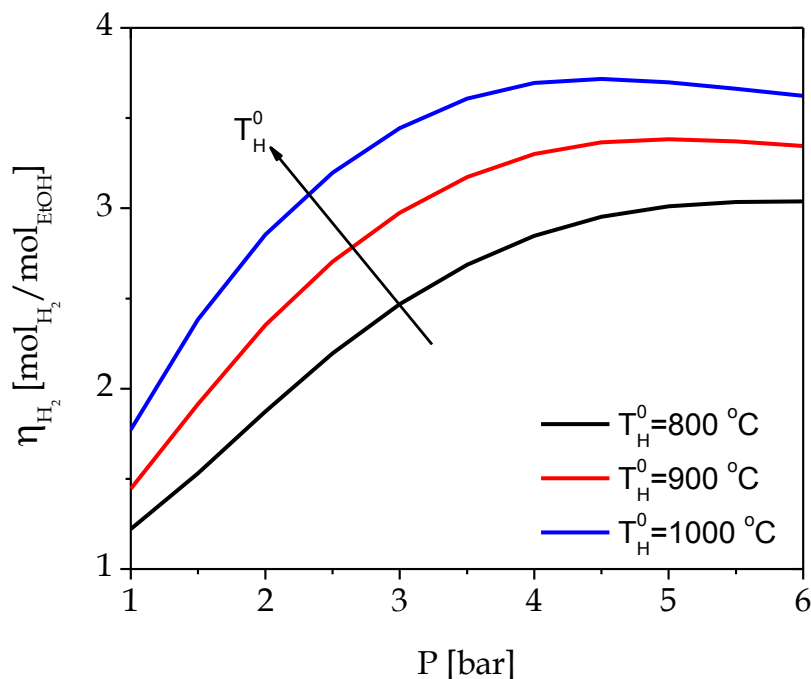


Figura IV.21 Rendimiento a hidrógeno en función de la presión de operación, a distintos T_H^0 . Condiciones de referencia Tabla IV.3.

El rendimiento máximo a hidrógeno se produce en diferentes presiones de operación, según sea la temperatura de gas de calefacción utilizada. En el caso en el que $T_H^0 = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, no se observa el máximo, sin embargo extrapolando la validez de la cinética a presiones mayores, se detecta un máximo a un valor de presión mayor a 6 bar (no mostrado en el gráfico).

En la Figura IV.22 se muestra sólo la curva correspondiente a $T_H^0 = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ de la Figura IV.21. Se incluye además el rendimiento en condiciones de equilibrio para las diferentes presiones simuladas (línea punteada). Para cada presión, la composición de equilibrio de la mezcla se calcula evaluando las constantes de equilibrio termodinámico al valor de temperatura de salida calculado en la simulación. Como se menciona en el capítulo II, el equilibrio termodinámico del reformado de etanol está favorecido a presiones bajas y a temperaturas elevadas. A presión atmosférica se tiene el mayor rendimiento de equilibrio (5.1), no obstante el rendimiento a hidrógeno del proceso es de apenas 1.77. En la presión de referencia (3 bar) la diferencia entre los rendimientos de equilibrio y del proceso no es tan pronunciada y a mayores presiones el gas abandona el reactor prácticamente en equilibrio químico.

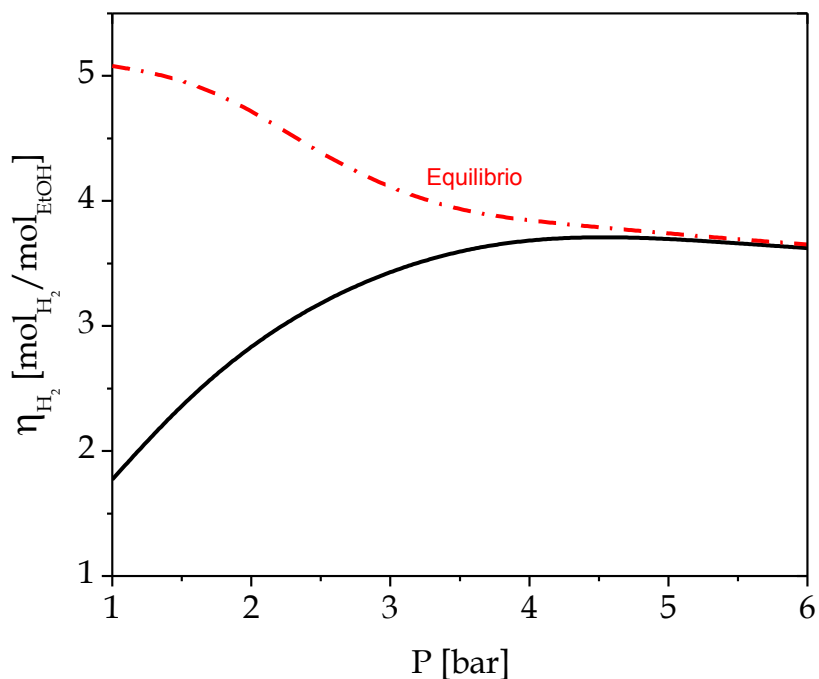


Figura IV.22 Rendimiento de hidrógeno en función de la presión de operación a $T_H^0 = 1000^\circ\text{C}$ y condiciones de la Tabla IV.3.

En la Figura IV.23 se muestran los perfiles axiales de temperatura de gas de proceso y gas de calefacción para dos diferentes presiones (1.5 y 6 bar) de las incluidas en la Figura IV.22. Se observa claramente que la condición de $P = 6$ bar presenta menores niveles de temperatura promedio en todo el reactor, debido al mayor avance de las reacciones de reformado, i.e., mayor consumo de calor por reacción.

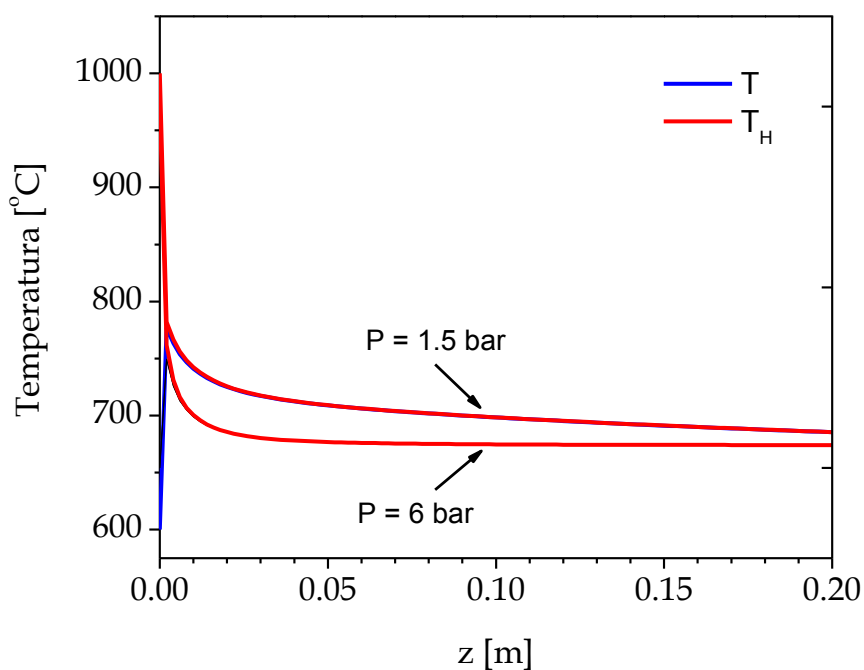


Figura IV.23 Perfiles axiales de temperatura para dos diferentes presiones. $T_H^0 = 1000^\circ\text{C}$ y condiciones de referencia Tabla IV.3.

En la Figura IV.24 se muestran perfiles axiales de H_2 producido para tres presiones de operación. Es claro que una mayor presión aumenta las velocidades de generación de H_2 , conduciendo a incrementos sensibles en la producción del mismo.

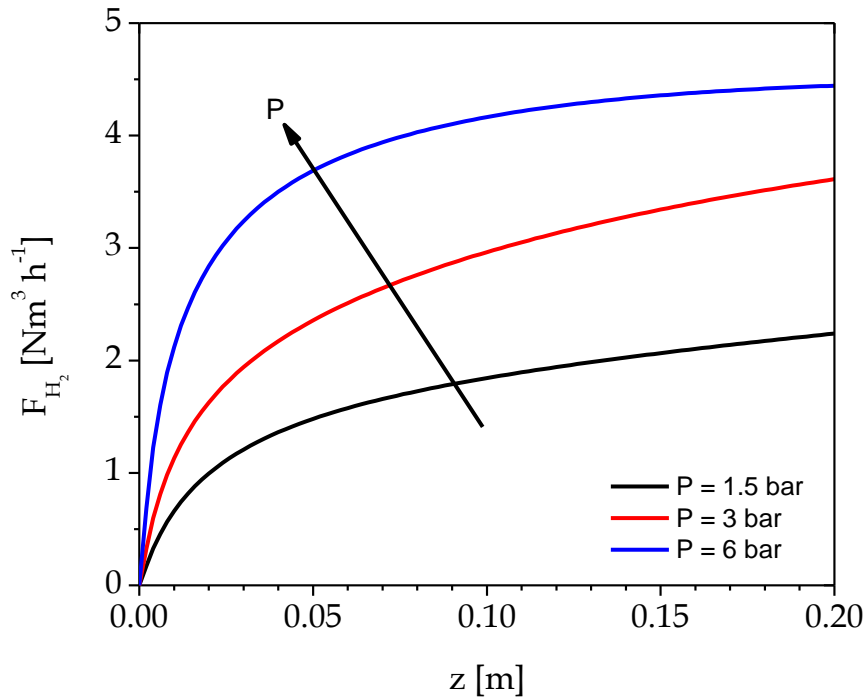


Figura IV.24 Perfiles axiales del flujo de hidrógeno a diferentes presiones. Condición de referencia Tabla IV.3.

Paralelamente, el suministro de calor desde la corriente calefactora también aumenta notoriamente con la presión, como se aprecia en la Figura IV.25. Esto está asociado a las mayores fuerzas impulsoras para la transferencia de calor entre ambas corrientes gaseosas.

En resumen, la presión presenta diversos efectos sobre la performance del micro-reactor. Por un lado, la presión influye en la presión parcial de todos los componentes y por tanto en las velocidades de reacción. Una mayor presión implica un aumento promedio en las velocidades de generación de H_2 . Por otro lado, la presión tiene un efecto contrapuesto sobre el proceso: una presión elevada desplaza el equilibrio hacia los reactivos. Además, un aumento de P implica un aumento en la densidad del gas que fluye por los canales. Dado que el caudal másico total se ha mantenido constante,

un incremento de densidad implica una menor velocidad lineal del gas de proceso, y por tanto un mayor tiempo de residencia de los reactivos. Esto en términos de la reacción es favorable, ya que aumentan simultáneamente las velocidades de reacción y los flujos calóricos desde la corriente de gas calefactor. La suma de estos efectos tanto favorables como adversos determina el comportamiento del proceso y en especial la tendencia no-monótona observada en el rendimiento a hidrógeno. Volviendo a la Figura IV.22 y resumiendo, puede decirse que en el rango de presiones donde se verifica un aumento de rendimiento está predominando un efecto cinético favorable; contrariamente, en el rango de presiones donde el rendimiento disminuye (a la derecha del máximo), está predominando el efecto desfavorable de la presión sobre el equilibrio.

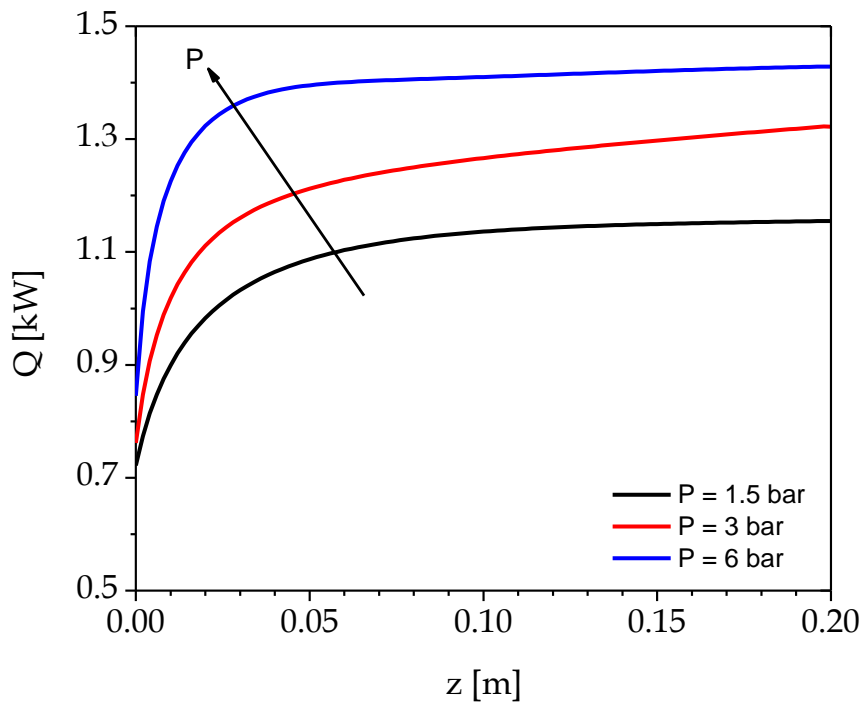


Figura IV.25 Flujo de calor suministrado a diferentes presiones. Condiciones de referencia Tabla IV.3.

IV.4.5 Influencia del ancho de canal

En las secciones anteriores se resolvió el modelo y se analizaron las condiciones de proceso sin modificar el diseño del micro-reactor. Un aspecto distintivo de los micro-reactores y que tiene un directo impacto en la transferencia de calor es el tamaño

de los micro-canales. En esta sección se presenta un análisis del impacto del tamaño de canal sobre la transferencia de calor para el reactor modelado.

El tamaño de canal resulta ser un parámetro clave en la performance del sistema. Para modificar el tamaño del canal es necesario mantener constantes algunos parámetros a fin de tener una base de referencia en el análisis de resultados. A modo de comparación, se mantuvo constante el área libre de sección transversal (A_T , NC=19.4 cm²) y el tiempo de residencia de las dos corrientes (gas de proceso y de calefacción). Esto se logra manteniendo la velocidad lineal de las corrientes y la longitud del reactor. También se conservó el espesor del *washcoat* ($wc = 2 \mu\text{m}$), a fin de mantener la validez de la cinética. Los parámetros que fueron mantenidos constantes se incluyen en la Tabla IV.4.

Tabla IV.4 Parámetros que permanecen constantes en las simulaciones

| | |
|--|-------|
| Área total de flujo, A_T -NC [m ²] | 19.4 |
| Longitud del reactor, L [cm] | 20 |
| Velocidad de gas de proceso, u [cm s ⁻¹] | 146.6 |
| Velocidad de gas de calefacción, u_h [cm s ⁻¹] | 207.8 |
| Espesor del catalizador <i>washcoat</i> , wc [μm] | 2 |

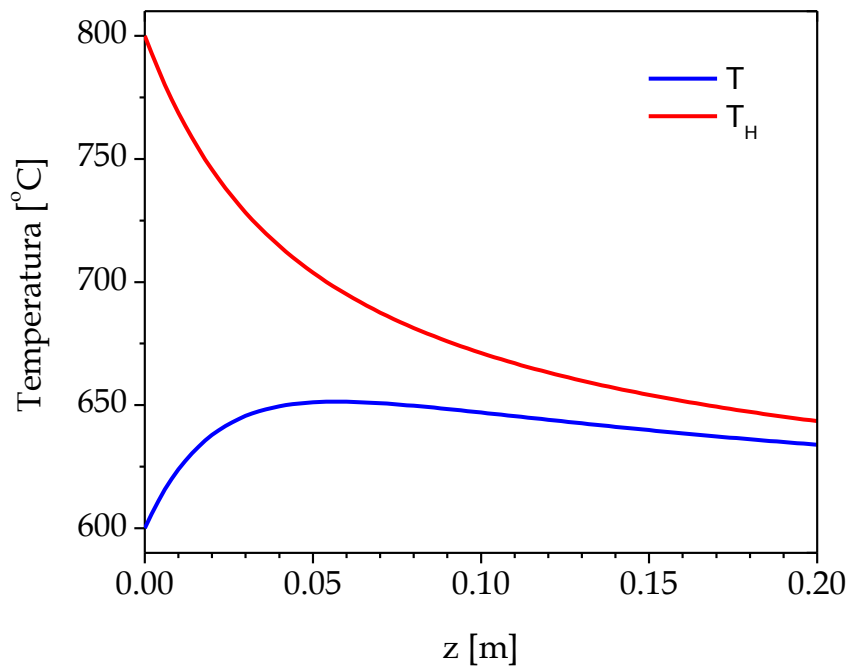


Figura IV.26 Perfiles axiales de temperatura para la condición de referencia y $b = 2000 \mu\text{m}$.

Las simulaciones fueron realizadas para diferentes tamaños de canal (b), variando este parámetro entre 200 y 2000 μm . Cabe destacar que, para cada valor de (b), se cambió el número de canales (NC) y la masa total de catalizador (afectando el parámetro ρ_B del modelo matemático) a fin de satisfacer las restricciones especificadas en la Tabla IV.4.

En la Figura IV.26 se muestran los perfiles axiales de temperatura para un ancho de canal de $b = 2000 \mu\text{m}$. Como se observa, las temperaturas no cambian tan bruscamente como en los casos ilustrados previamente, lo cual permite esperar que la distribución de flujo calórico a lo largo del micro-reactor sea mucho más uniforme y distribuida que en el caso de $b = 200 \mu\text{m}$ (Figura IV.9).

En la Figura IV.27 se presenta la influencia del tamaño de canal sobre la conversión de etanol, para tres temperaturas de gas de calefacción. Cuando $b = 2000 \mu\text{m}$, la conversión no es completa para las condiciones operativas del caso de referencia, tampoco se consigue conversión total cuando la temperatura de gas de calefacción aumenta hasta 1000 $^{\circ}\text{C}$. A medida que disminuye el tamaño de canal, se consiguen conversiones de etanol mayores, e incluso cercanas al 100%.

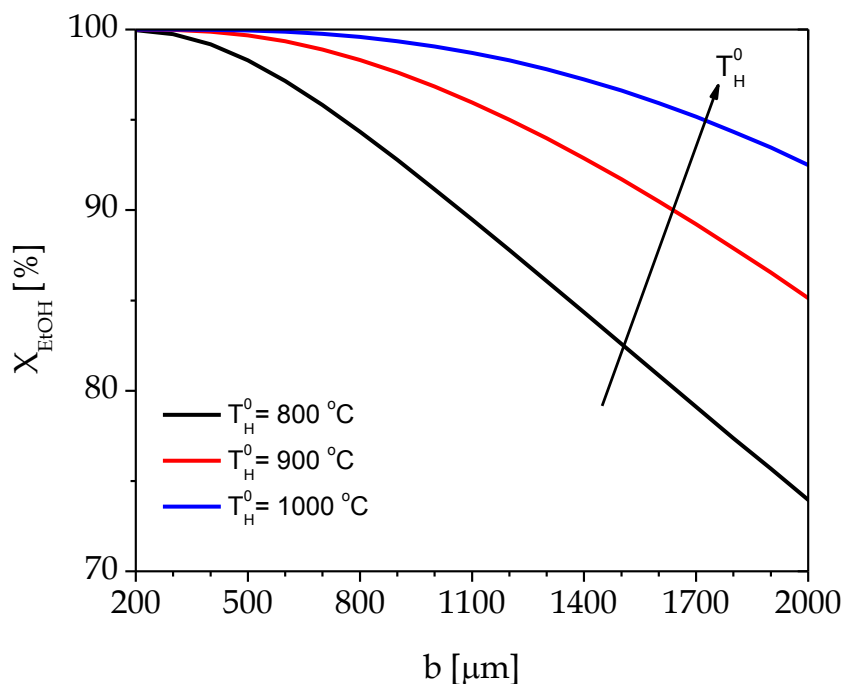


Figura IV.27 Conversión de etanol en función del ancho del canal (b) para diferentes temperaturas de gas de calefacción a la entrada. Condiciones de referencia Tabla IV.3.

El rendimiento a H_2 (Figura IV.28) decrece fuertemente con el aumento del ancho de canal (b). Como es de esperar, tanto la conversión de etanol como el rendimiento aumentan con la temperatura del gas de calefacción (T_H^0). Es importante notar en que el micro-reactor produce hidrógeno con rendimientos entre 2.5 y 3.5, empleando canales suficientemente pequeños y temperaturas mayores a $900^\circ C$ (Nótese que el rendimiento teórico del reformado de etanol es $\eta_{H_2} = 6$, si todo el etanol alimentado al micro-reactor fuera convertido en CO_2 y que a la salida del reactor no se observara CH_4 ni CO).

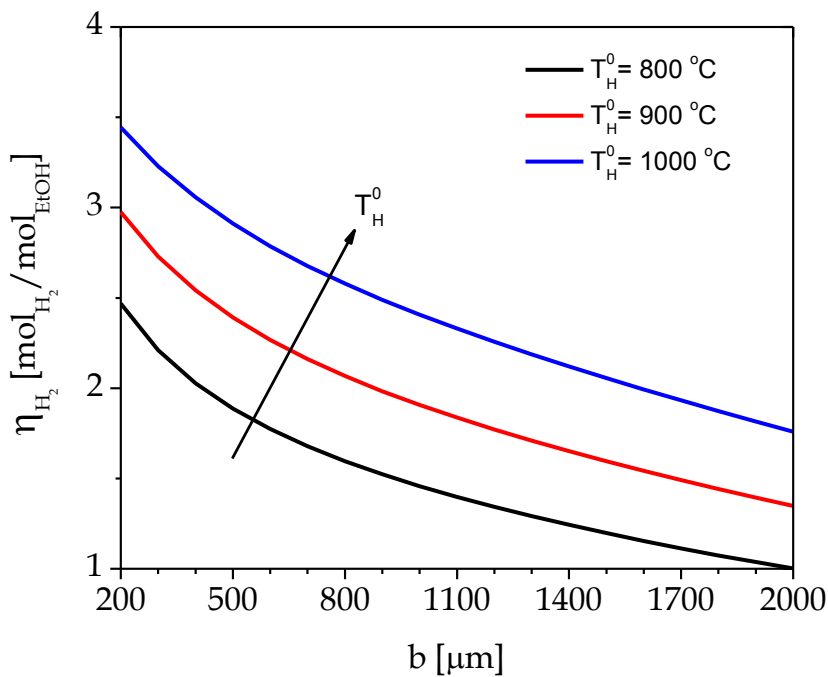


Figura IV.28 Rendimiento a hidrógeno en función del ancho del canal (b) para diferentes temperaturas de gas de calefacción a la entrada. Condiciones de referencia Tabla IV.3.

El rendimiento a CH_4 vs. el ancho de canal se presenta en la Figura IV.29. Todas las curvas tienen máximos, que se localizan en valores crecientes de b a medida que aumenta la temperatura del medio calefactor. Para valores pequeños del ancho de canal (e.g., $b=200 \mu m$), el metano residual disminuye con el aumento de T_H^0 . Dado que para $b=200 \mu m$ la conversión de etanol es siempre completa, aumentar el nivel térmico implica un mayor avance de las reacciones de reformado de CH_4 . Por el contrario, para los mayores canales analizados (e.g., $b=2000 \mu m$) se observa un efecto contrario. Este

último fenómeno está asociado a los aumentos de conversión de etanol con T_H^0 que se observan en la Figura IV.27 para grandes tamaños de canal.

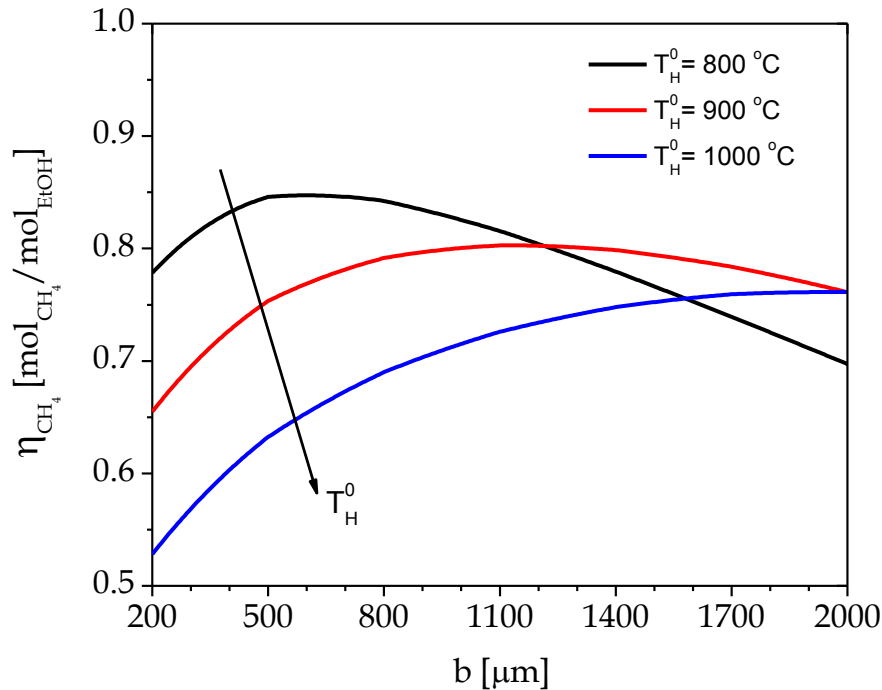


Figura IV.29 Rendimiento de metano en función del ancho del canal (b) para diferentes temperaturas de gas de calefacción a la entrada. Condiciones de referencia de Tabla IV.3.

El tamaño de canal tiene además una fuerte influencia sobre el calor total transferido. Como se observa en la Fig. IV.30, a cada valor de T_H^0 la carga térmica decae sensiblemente con el aumento del tamaño de canal. Las mayores cargas térmicas se detectan para $b = 200 \mu m$, ancho de canal para el que también se consiguen los mayores rendimientos a H_2 (Fig. IV.28).

El comportamiento del sistema ante los cambios en el ancho de canal se puede atribuir a tres razones principales:

- el área específica de transferencia de calor depende inversamente del tamaño del canal seleccionado (i.e., $a = 2/b$).
- el número de Nusselt presenta una débil dependencia con el número de Reynolds para las condiciones operativas seleccionadas. Dado este comportamiento asintótico del Nu , los coeficientes locales de

transferencia de calor (h) resultan casi inversamente proporcionales al diámetro hidráulico ($d_h=b$) para los dos lados del proceso (gas de proceso y de calefacción).

- mantener el espesor del *washcoat* en un valor fijo, hace que la cantidad total de catalizador disminuya a medida que se aumenta el tamaño de canal.

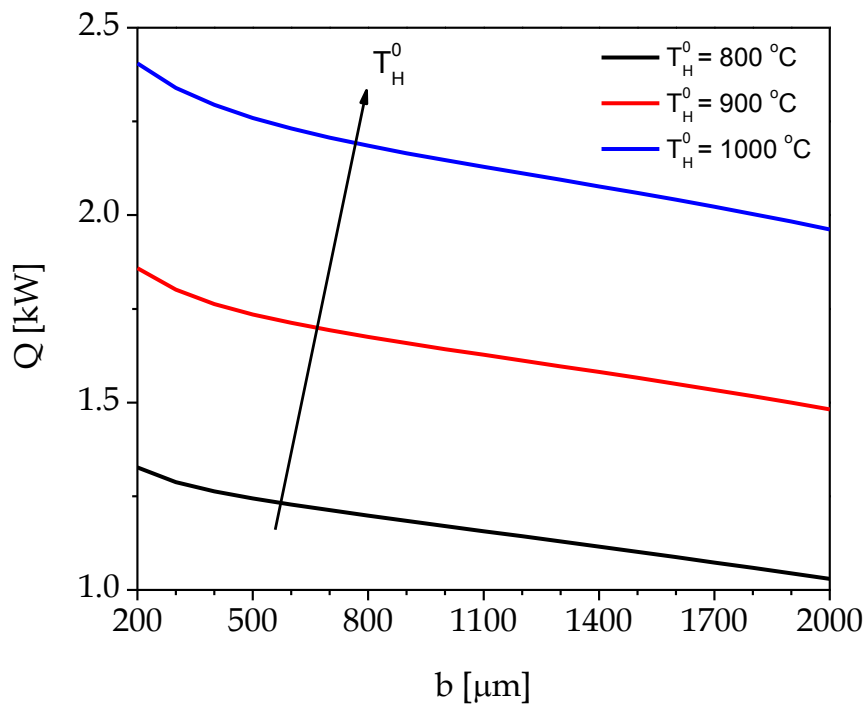


Figura IV.30 Calor total en función del ancho del canal (b) para diferentes temperaturas de gas de calefacción a la entrada. Condiciones de referencia de Tabla IV.3.

La Figura IV.31 muestra la influencia del ancho b sobre el área específica de transferencia de calor (a), el coeficiente global de transferencia de calor (U) y la densidad del catalizador (ρ_B). Para agruparlos en una misma figura se divide cada parámetro por su valor máximo, i.e., el correspondiente al menor ancho de canal ($b=200 \mu\text{m}$). Como se observa, las tres variables tienen la misma dependencia cualitativa con respecto al tamaño de canal, y son la causa del deterioro observado en el rendimiento a H_2 a medida que se diseñan canales de mayores dimensiones (Fig. IV.28).

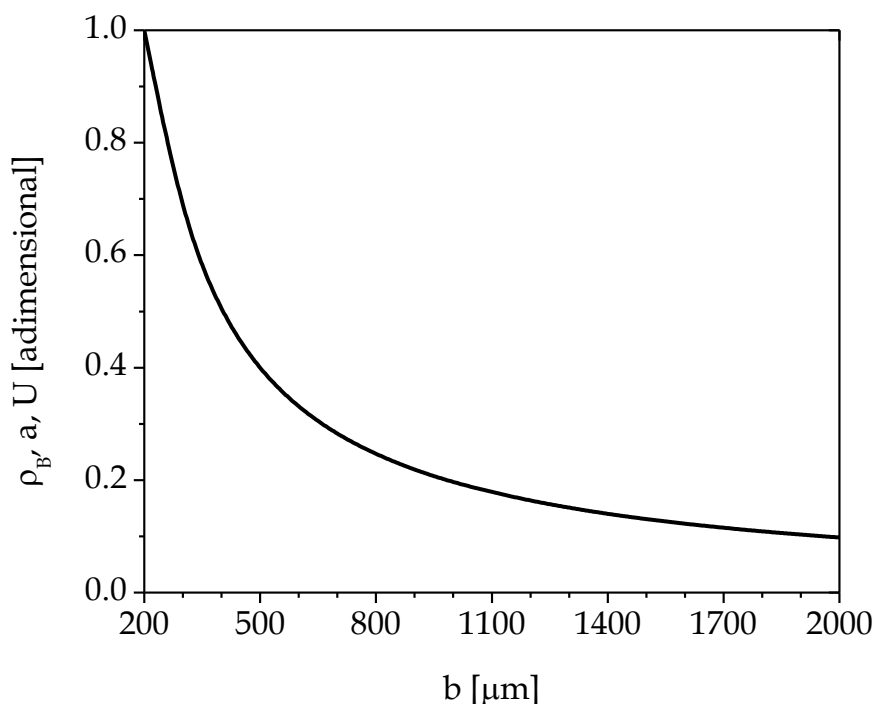


Figura IV.31 Densidad de catalizador, área específica de transferencia de calor y coeficiente global de transferencia de calor adimensionales en función del tamaño de canal.

IV.5. Conclusiones

Empleando un modelo matemático al que se ha incorporado la cinética presentada en el Capítulo III, se ha analizado aquí la influencia de las diferentes variables de diseño y de operación de un micro-reformador de etanol con vapor.

Los resultados mostraron que la conversión de etanol, el rendimiento de metano y el rendimiento a hidrógeno están directamente controlados por el suministro de calor. Sin embargo la producción de hidrógeno no solo está determinada por la cantidad de calor total suministrada sino también por la evolución axial del flujo de calor transferido, aunque con una influencia menor.

Las simulaciones realizadas permitieron comprobar un fuerte efecto de la presión de operación sobre los rendimientos a H_2 . Si bien las mayores presiones desfavorecen el equilibrio químico, provocan sensibles aumentos en las velocidades de reacción y los tiempos de residencia y consecuentemente en el rendimiento a H_2 . Esto permite incrementar los flujos calóricos transferidos por convección, e incluso puede permitir

incrementar el caudal total de reactivos a procesar. Esto aumenta notablemente la capacidad del micro-reactor, intensificando el proceso.

Se ha demostrado que el aumento del ancho de canal (b) afecta negativamente la producción de H_2 , para varias temperaturas de fluido calefactor analizadas. Esta variable de diseño resulta decisiva sobre el área de transferencia de calor y sobre los coeficientes de transporte, determinando los flujos calóricos a ser suministrados al proceso. Además, mayores anchos de canal conducen a menores cantidades totales de catalizador depositado, efecto que provoca caídas adicionales en la producción, considerando que se emplee el mismo catalizador.

Capítulo

V

*Reformado oxidativo de etanol
sobre catalizadores estructurados con
metales nobles*

V.1. Descripción del reformado oxidativo (OSR)

V.2. Experimental

V.3. Resultados y discusión

V.3.1 Efecto de la composición de la alimentación

V.3.2 Efecto de la temperatura de reacción

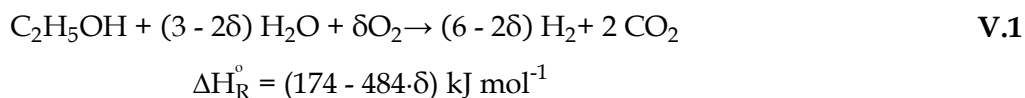
V.4. Conclusiones

V. REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL SOBRE CATALIZADORES ESTRUCTURADOS CON METALES NOBLES

V.1. Descripción del reformado oxidativo (OSR)

En el Capítulo II se han mencionado las vías de obtención de hidrógeno: dentro de éstas el reformado de etanol con vapor (ESR), la oxidación parcial de etanol (POE) y el reformado oxidativo de etanol (OSR). El OSR puede considerarse una combinación de oxidación parcial y reformado con vapor. La alimentación de mezclas conteniendo etanol, aire (u oxígeno puro) y vapor permite utilizar el calor generado a partir de la oxidación del etanol (exotérmica) para promover las reacciones de reformado con vapor (endotérmicas), generando una corriente de gas de síntesis rica en H₂ apta para las pilas de combustible.

La reacción de reformado oxidativo con vapor para producir gas de síntesis (OSR) se puede expresar por medio de la Ecuación global:



donde el parámetro δ define el rendimiento a hidrógeno (η_{H_2}) y los efectos térmicos presentes en la reacción. Existe una condición de funcionamiento particular en la que el calor liberado en las reacciones de oxidación se equilibra con el calor consumido por las reacciones de reformado, haciendo que la reacción global sea térmicamente neutra. Esto se denomina *reformado autotérmico* (ATR), que es un caso especial de OSR.

Lo que se busca con la adición de agua con aire (u oxígeno) es maximizar la producción de hidrógeno y minimizar el contenido de CO, mediante un proceso exotérmico que genera calor que puede ser utilizado en el proceso (Figura V.1). Si bien es conocido que en presencia de O₂ en la alimentación los rendimientos a H₂ pueden ser menores que los de ESR, el OSR resulta en principio atractivo por las razones que se discuten a continuación.

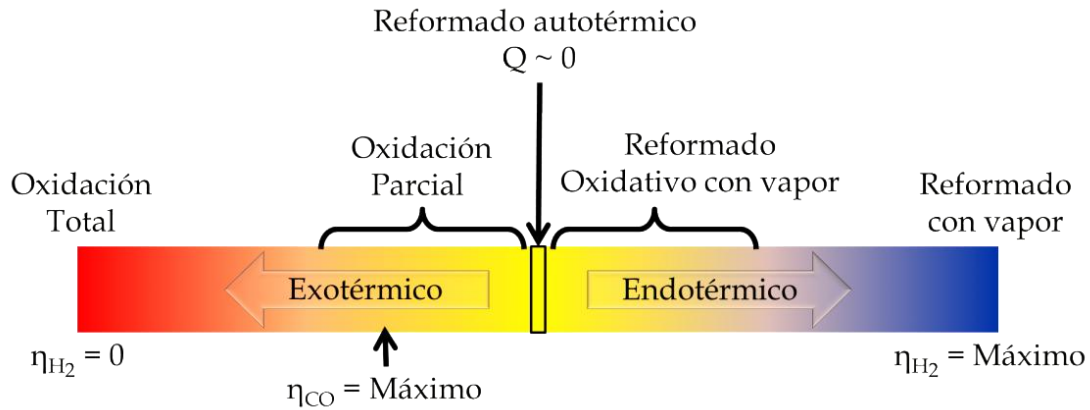


Figura V.1 Diferentes condiciones para el reformado de etanol (Rabenstein y Hacker, 2008).

Es conocido que el proceso de reformado oxidativo es llevado a cabo a nivel industrial en reactores de lecho fijo adiabáticos, a diferencia del proceso de reformado con vapor donde se emplean reactores multitubulares que requieren de calefacción. Esto elimina la necesidad de disponer tubos empacados con catalizador dentro de hornos, empleándose un solo reactor compacto que conduce a menores costos de producción.

En el Laboratorio Nacional de Argonne se ha demostrado que el OSR puede ser apto para aplicaciones de transporte (Ahmed y Krumpelt, 2001; Danial et al., 2001;). Ahmed y Krumpelt, (2001) mencionan que al igual que en la oxidación parcial, las cinéticas de OSR son rápidas, lo que se traduce en cortos tiempos de puesta en marcha y rápida capacidad de respuesta ante cambios en la exigencia del sistema; sin embargo, la inercia térmica del proceso juega un papel fundamental sobre la dinámica. Adicionalmente, la integración térmica del proceso de OSR, donde eventualmente se puede prescindir de fuentes externas de calefacción, permitiría utilizar materiales menos sofisticados que en ESR, haciendo a los reactores más livianos.

Sin embargo, el proceso de OSR también presenta desventajas: la necesidad de oxígeno en el proceso implica que, si se requiere emplear aire como materia prima, la corriente de proceso se verá diluida por la presencia de nitrógeno. Si no se quiere diluir la corriente de productos con nitrógeno, es necesario separar el oxígeno aguas arriba del reactor para evitar la dilución; en este caso, la instalación de plantas separadoras de O_2 del aire puede elevar sensiblemente los costos de inversión.

El OSR presenta dificultades en el control de la temperatura de reacción, debido a la generación de puntos calientes pronunciados en la zona de entrada. Esto puede ocasionar daños en el catalizador y supone exigencias para los materiales del reactor en la zona de tope, donde se localiza la cámara de combustión (Rodríguez et al., 2010; Winter y Olsson, 2007). Adicionalmente, los perfiles de temperatura generados dependen de la cantidad de oxígeno alimentado, siendo esta variable clave para la eficiencia del proceso.

Cuando se busca trabajar en condiciones de ATR, el funcionamiento autotérmico teórico es difícil de lograr debido a las pérdidas de calor desde el sistema y a la necesidad de obtener elevados rendimientos a H_2 a la salida, a pesar de las ventajas obvias de llevar a cabo una reacción con una necesidad mínima de suministro calórico. En este sentido, las pérdidas de calor se compensan normalmente mediante excesos de oxígeno, i.e., relaciones de oxígeno a carbono (O_2/C) más altas que la teórica. Generalmente se selecciona la composición de alimentación sobre la base de la cantidad total de carbono alimentado (relación O_2/C).

Cuando se lleva a cabo el OSR en fase homogénea (sin catalizador), el avance de la reacción es muy lento y se alcanzan composiciones de salida muy lejanas a las de equilibrio; por lo tanto se hace necesario el uso de catalizadores.

Varios de los catalizadores usados para ESR son también selectivos a gas de síntesis cuando se emplean condiciones de OSR. Como se mencionó en el capítulo II, los metales del Grupo VIII (Rh, Ru y Pt) y el Ni, utilizados en ESR, son conocidos por ser también catalizadores activos y selectivos para OSR. Los catalizadores basados en metales nobles han resultado ser adecuados para las reacciones de reformado de etanol. Idriss et al., (2008) y López et al., (2012a) han reportado buenos valores de actividad y selectividad de un catalizador de Pd-Rh/ CeO_2 para el reformado de etanol con vapor, resultando una opción atractiva para llevar a cabo el OSR de etanol. Los rendimientos a hidrógeno suelen ser razonablemente altos en OSR de hidrocarburos y alcoholes (Ferreira-Aparicio et. al., 2005), tanto utilizando como reactivo aire u oxígeno puro.

En este capítulo se estudia el reformado oxidativo de etanol (OSR) sobre catalizadores de Pd-Rh/ CeO_2 depositados sobre monolitos de cordierita. Se obtienen

datos experimentales a escala laboratorio y se analizan los efectos de algunas variables operativas clave sobre la distribución de productos.

V.2. Experimental

Las experiencias se llevaron a cabo en un equipo cinético instalado en el laboratorio de PLAPIQUI, que incluye la inyección de la alimentación de etanol y agua en fase líquida (Figuras V.2 y V.3). Una vez inyectada la alimentación, la corriente se evapora por medio de resistencias eléctricas y se precalienta hasta una temperatura de 180 °C. A la salida del evaporador se dispone de una válvula que permite alimentar alternativamente aire para el reformado oxidativo, o N₂ para el caso de reformado con vapor. Luego del mezclado la corriente ingresa al reactor monolítico, instalado en un horno eléctrico con control de temperatura.

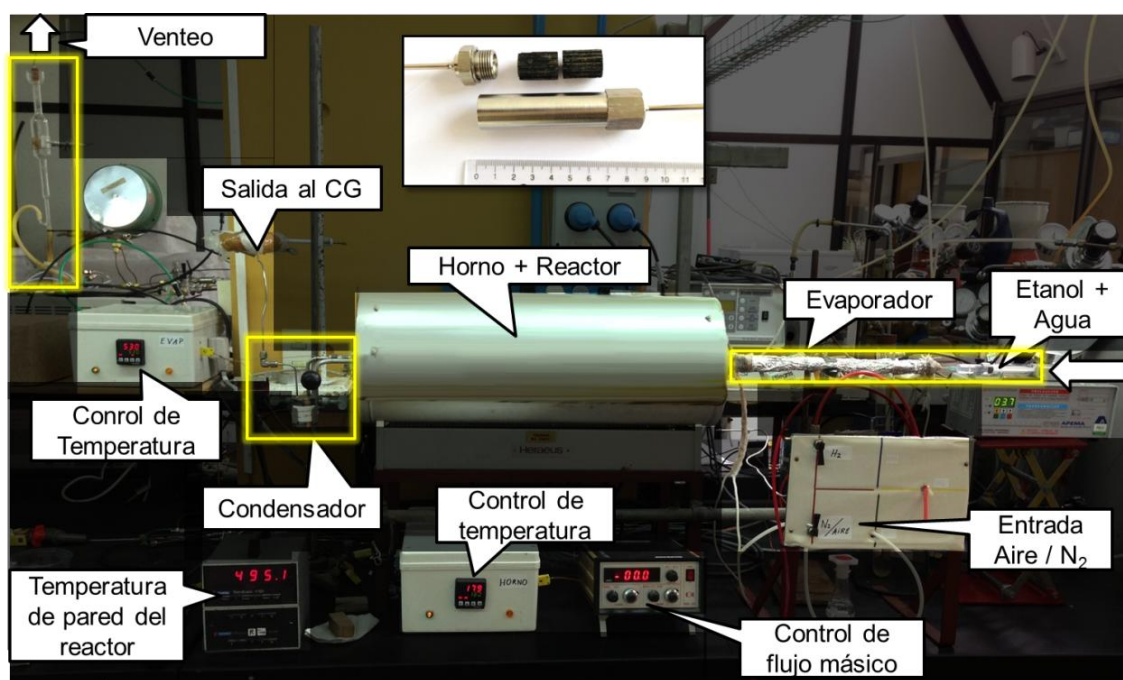


Figura V.2 Equipo utilizado para OSR

El reactor consiste de un tubo de acero inoxidable de 2 cm de diámetro interno y 4 cm de longitud en el cual se situaron dos monolitos cilíndricos de cordierita en serie, cada uno de ellos de 2 cm de diámetro, 2 cm de longitud y 400 cpsi (Tabla V.1). Sobre ellos

se realizó la deposición de CeO_2 y se impregnaron Rh-Pd como metales activos, según se describe en la sección III.1.1 de la presente Tesis. La preparación del catalizador fue realizada en la UPC de Barcelona (Idriss et al., 2008). A la salida del reactor, la corriente circula por un condensador que separa los componentes condensables a temperatura ambiente. El caudal volumétrico de gases es cuantificado mediante un caudalímetro de burbuja, y los productos gaseosos son analizados en un cromatógrafo de gases equipado con columnas Porapak Q y Carboxen 1000 y un detector TCD.

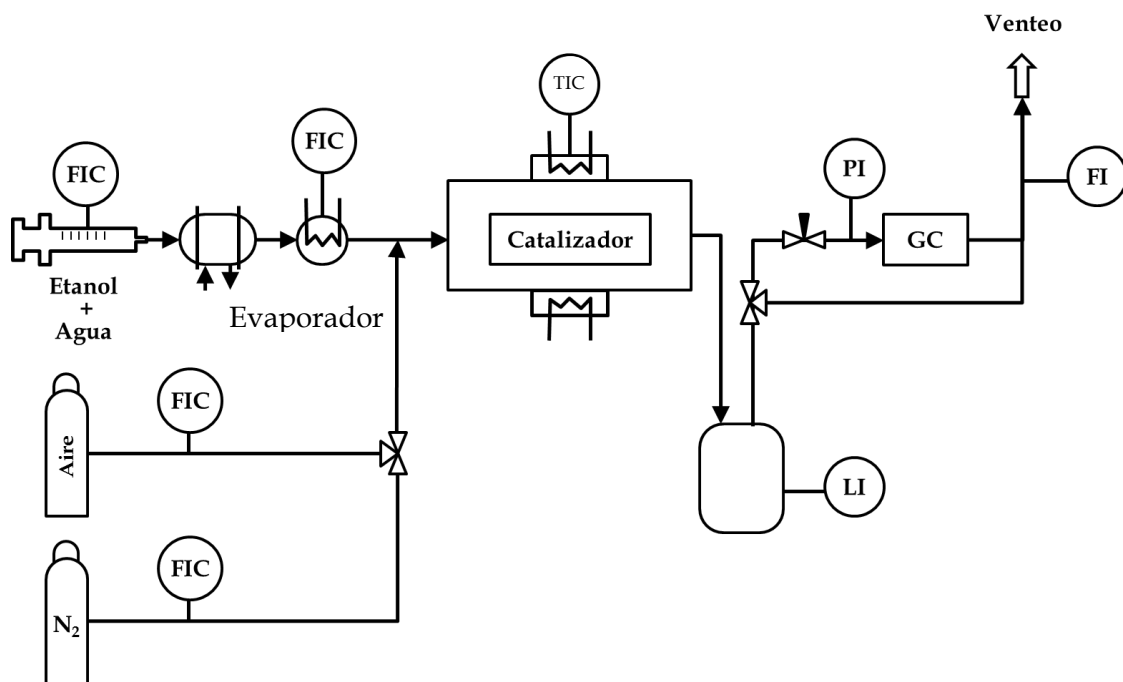


Figura V.3 Esquema del sistema de reacción para OSR.

| Tabla V.1 Especificaciones del monolito | |
|---|-----|
| Longitud [cm] | 2 |
| Diámetro [cm] | 2 |
| Ancho de canal [mm] | 1 |
| Número de canales | 165 |
| Carga de catalizador [mg] | 250 |

La Tabla V.2 resume las condiciones de operación estudiadas en los experimentos de reformado oxidativo de etanol. Manteniendo la presión a 1 bar, se realizaron

experiencias barriendo un rango de temperaturas, de relaciones vapor/carbono (S/C) y de O₂/C; esta última relación se regula a través del caudal de aire alimentado.

Aguas abajo de la condensación de la corriente de salida, se realizaron medidas cromatográficas junto a la cuantificación del flujo de salida de los gases no condensables, los cuales permiten verificar el cierre de los balances de masa, la evaluación de la actividad y selectividad para cada experiencia. No se observó salida de oxígeno en ninguno de los casos.

Tabla V.2 Condiciones experimentales

| | |
|--|--|
| Temperatura [°C] | 502 - 757 |
| Presión [bar] | 1 |
| Alimentación [$\mu\text{liq mg}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$] | 0.22 - 0.76 |
| Concentración [$\text{mol}_{\text{EtOH}} : \text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}$] | 1:2 - 1:13 (S/C = 1 - 6.5) |
| Concentración [$\text{mol}_{\text{EtOH}} : \text{mol}_{\text{O}_2}$] | 0 - 1:1.3 (O ₂ /C = 0 - 0.65) |

V.3. Resultados y discusión

En esta sección se describen los resultados obtenidos en el OSR de etanol, barriendo las condiciones descritas en la Tabla V.2. Se analiza en primer lugar el efecto de la composición de la alimentación (relaciones O₂/C y S/C) y luego el efecto de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos.

V.3.1 Efecto de la composición de la alimentación

La influencia de la composición de la alimentación sobre la performance del catalizador para la reacción de OSR se muestra en las Figuras V.4a y b. Para T = 677°C, presión atmosférica y relaciones S/C = 2, se alimentan diferentes cantidades de O₂ puro al sistema. Los porcentuales molares (en base seca) de los productos gaseosos presentan una variación suave con respecto a la relación O₂/C. Los puntos representan datos experimentales y se incluyen líneas de tendencia para seguir más fácilmente la evolución de los distintos componentes presentes en la fase gas. Las desviaciones estándar de los datos aquí presentados fueron menores a 3%.

En la Figura V.4 se puede observar que la fracción molar (%) de H₂ decae continuamente con la relación O₂/C, i.e., el valor máximo se observa para O₂/C=0, que representa el caso de ESR convencional. Se muestra además en línea punteada la fracción de H₂ de equilibrio, que desciende con la relación O₂/C, dado que fracciones crecientes de etanol son consumidas en la reacción de combustión. Se observa un acercamiento de las composiciones medidas a la curva de equilibrio a medida que crece la relación O₂/C.

Para estas experiencias se observa la presencia de CH₄, CO y CO₂, sin presencia de otros componentes. La composición de CO₂ presenta al inicio un ligero mínimo, y luego un aumento sensible con la relación O₂/C, debido a la mayor importancia relativa de las reacciones de combustión respecto de las de reformado. Paralelamente, el CH₄ sufre una caída continua con el aumento de O₂. El CO presenta un ligero máximo para O₂/C = 0.11 (que se corresponde con el mínimo de la curva de CO₂) y luego decrece monótonamente.

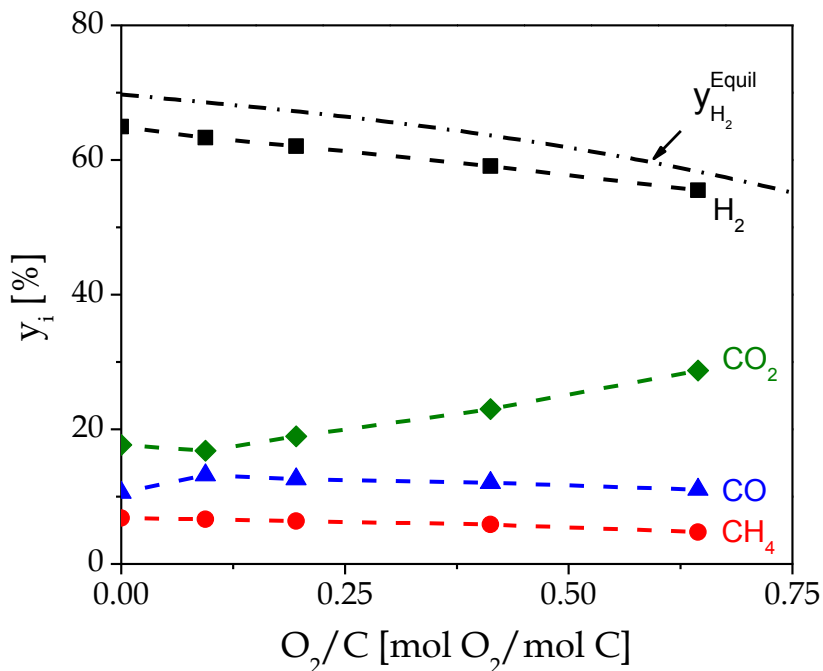


Figura V.4 Fracción molar (b.s.) en función de la relación O₂/C. VE_{liq} = 0.22 μl_{liq} mg_{cat}⁻¹ min⁻¹, S/C=2, T=677°C, P = 1 bar.

La Figura V.5 reporta el rendimiento a hidrógeno (η_{H_2}) y el calor total asociado al sistema (Q) para diferentes mezclas de alimentación. El calor Q resulta de un balance

entálpico utilizando para los cálculos los datos experimentales de los flujos molares de entrada y salida del reactor. Se asume aquí implícitamente un comportamiento isotérmico ideal del reactor controlado por el horno a $T = 677\text{ °C}$. De manera análoga a lo mostrado en la Figura V.4, el rendimiento a hidrógeno para la relación $S/C=2$ sufre una caída aproximadamente lineal a medida que se alimenta más oxígeno. El máximo rendimiento para el caso de $S/C=2$ ($\eta_{H_2} = 3.6$) se presenta para la relación $O_2/C=0$, resultado que corresponde a ESR. A medida que se adiciona oxígeno aumenta el término δ de la reacción V.1, consiguiéndose un mejor balance energético a expensas de la disminución en η_{H_2} . Paralelamente, el calor Q disminuye desde valores positivos para bajas relaciones O_2/C (preponderancia de los consumos de calor por reformado), hasta valores negativos, que indican un mayor efecto del calor liberado en las reacciones de combustión. En aproximadamente $O_2/C = 0.2$ el calor generado en la combustión se equilibra con el calor consumido en las reacciones endotérmicas.

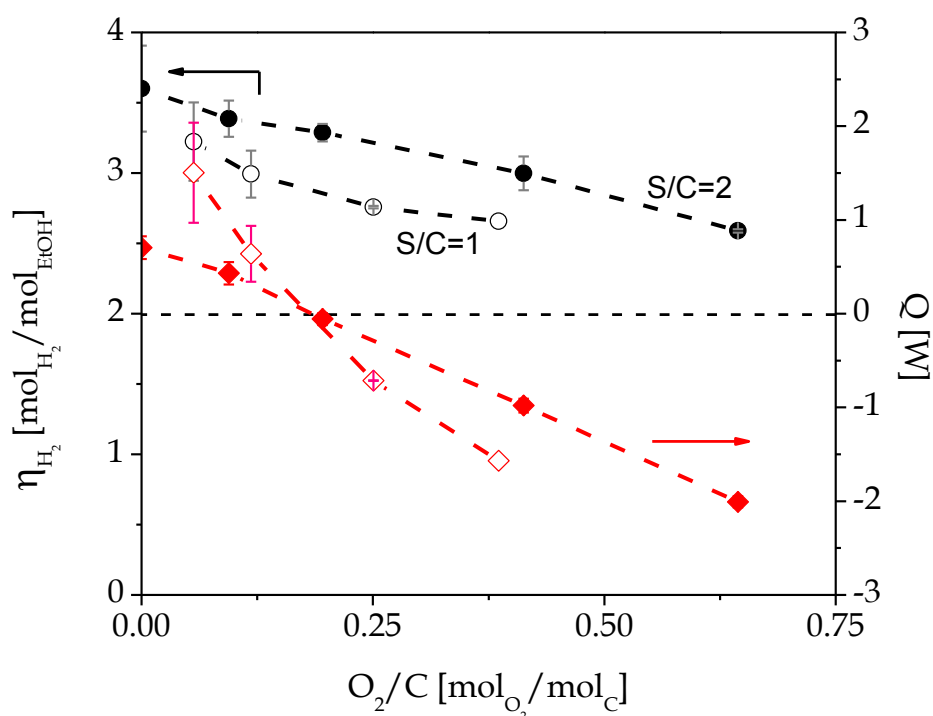


Figura V.5 Q y rendimiento a hidrógeno en función de la relación O_2/C , $S/C=1$ (\circ, \diamond), $S/C=2$ (\bullet, \blacklozenge). $T=677\text{ °C}$, para las mismas condiciones de la Figura V.4.

En la misma Figura V.5 se incorporan resultados correspondientes a una menor relación vapor/carbono ($S/C=1$). Los resultados correspondientes a $S/C=1$ fueron

obtenidos por el Dr. Eduardo López en la UPC de Barcelona (Divins et al., 2013), y se los incluye aquí a efectos comparativos. Es importante destacar que el caudal de etanol alimentado no se ha mantenido constante en ambos casos; i.e., cuando se disminuye la relación S/C desde 2 hasta 1, el descenso en el ingreso de agua debe ser compensado con un aumento del etanol alimentado, de manera de mantener constante el caudal total de alimentación. El comportamiento con respecto a la relación O₂/C es similar para ambas relaciones S/C. Los rendimientos a H₂ son mayores en el caso de S/C=2, lo cual es esperable considerando la presencia de mayor cantidad de agua disponible para llevar adelante las reacciones de reformado. Los valores de calor Q para S/C=1 presentan una mayor pendiente que los correspondientes a la relación S/C=2, como consecuencia de un mayor caudal de etanol alimentado al reactor.

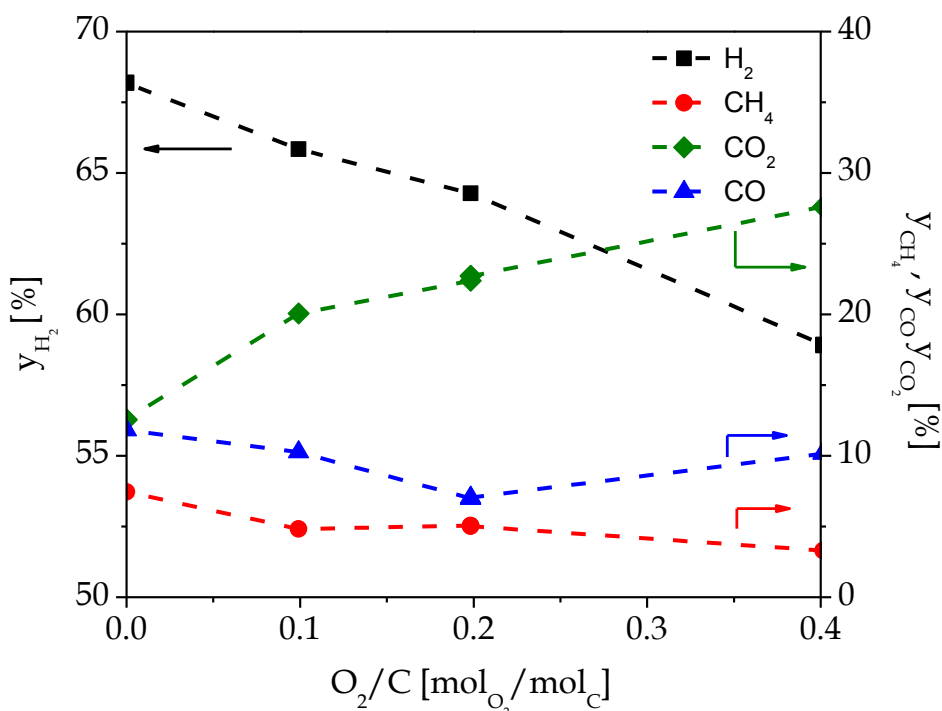


Figura V.6 Fracción molar (b.s.) de los principales gases de salida en función de la relación O₂/C. V_{Eliq} = 0.22 μ_{liq} mg_{cat}⁻¹ min⁻¹, Q_{gas}=19 ml min⁻¹, S/C = 6.5, T = 652 °C, P = 1 bar.

La Figura V.6 muestra la composición molar en base seca vs. la relación O₂/C, para una temperatura de 652 °C y un mayor contenido de agua. La relación de alimentación elegida (S/C = 6.5) representa aproximadamente una solución acuosa de bioetanol procedente del fermentador, antes del proceso de purificación por destilación. Como en los resultados mostrados anteriormente, se observa un descenso

en el rendimiento a H₂ a medida que se incorpora más oxígeno a la alimentación, efecto que va acompañado de un aumento en el contenido de CO₂ en los productos. Por comparación con la Figura V.4, se aprecia que el aumento en la relación S/C provoca un incremento en el contenido de H₂ en los productos. (Debe advertirse, además, que la temperatura de reacción en los resultados de la Figura V.6 es 25 °C menor que en la Figura V.4).

Aumentar la relación S/C en principio resulta beneficioso, aunque debe tenerse en cuenta que, cuando se opere a mayor escala un gran exceso de agua en la alimentación puede producir una caída en los niveles de temperatura dentro del reactor, con el consiguiente deterioro en producción. Conclusiones análogas pueden extraerse de la Figura V.7, realizada a la misma relación de alimentación (S/C=6.5) y a mayor temperatura (T=727 °C). En estas condiciones, las curvas de CO y de CH₄ muestran máximos para la relación O₂/C= 0.1.

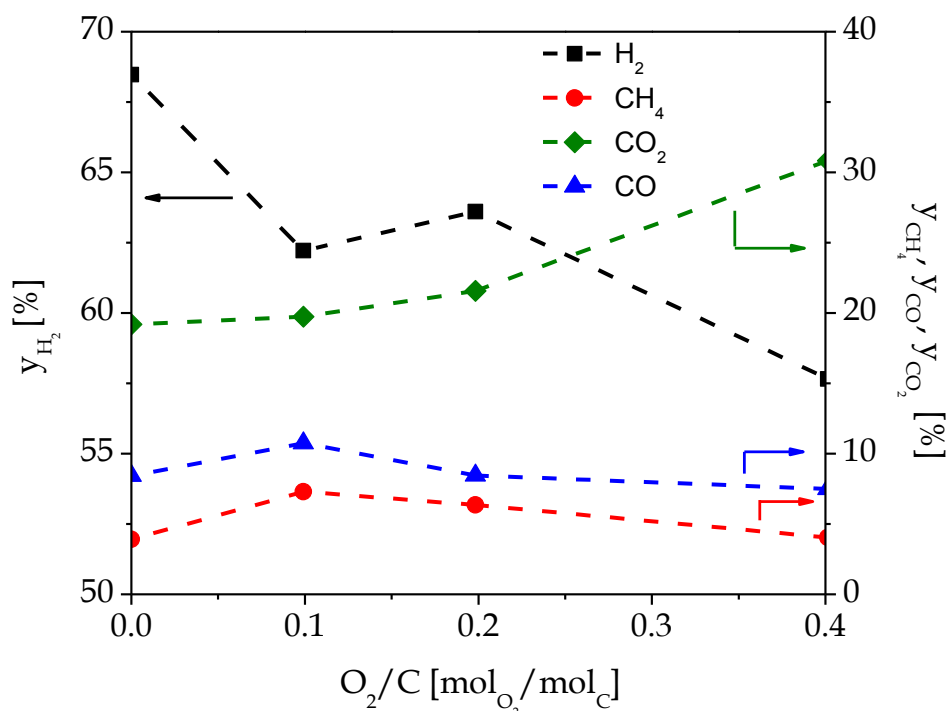


Figura V.7 Fracción molar (b.s.) de los principales gases de salida en función de la relación O₂/C. V_{Eliq} = 0.22 μ_{liq} mg_{cat}⁻¹ min⁻¹, Q_{gas}=19 ml min⁻¹, S/C = 6.5, T = 727 °C, P = 1 bar.

Las Figuras V.8a y V.8b muestran los balances de C para las experiencias incluidas en las Figuras V.6 y V.7, respectivamente. Cabe aclarar que sólo se consideran en el balance el C alimentado como etanol y el presente en las especies carbonosas de la fase gas a la salida, sin considerar la posible presencia de C en la fase líquida retenida en el condensador. La línea punteada horizontal representa la cantidad de etanol alimentada como etanol (0.4 mmol/min). Como se puede observar, existen desviaciones bajas (menores al 10%) para todo el rango de O_2/C , lo que confirma la no presencia de otros componentes como etanol o acetaldehído en la fase líquida o gaseosa y que la conversión de etanol es completa en todos los casos.

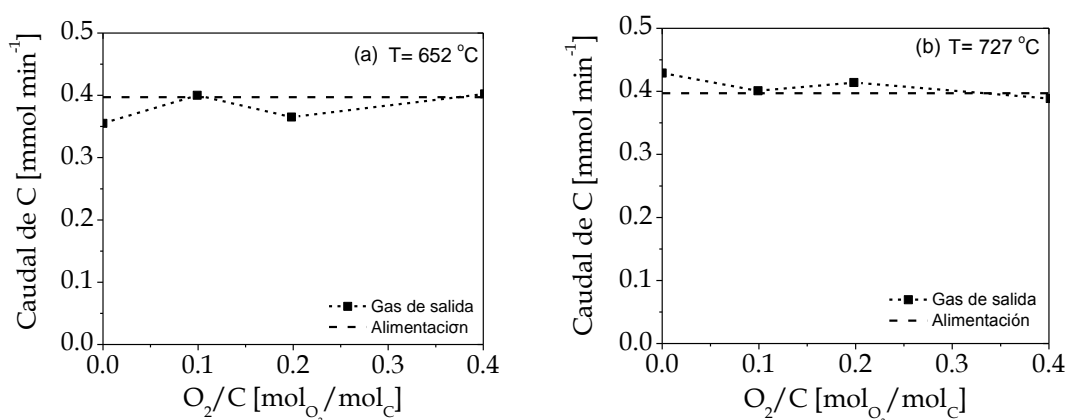


Figura V.8 Balance de carbono en función de la relación O_2/C . $VE_{liq} = 0.22 \mu l_{liq} mg_{cat}^{-1} min^{-1}$, $V_{gas} = 19 ml min^{-1}$, $S/C = 6.5$, a) $T = 652$; b) 727 °C, $P = 1$ bar.

V.3.2 Efecto de la temperatura de reacción

En la Figura V.9, se muestra el rendimiento a H_2 en función de la temperatura de reacción, que fue variada dentro del rango 500 - 750 °C. La composición de la alimentación se mantuvo invariante en todas las experiencias, i.e., $O_2/C = 0.2$ y $S/C = 2$. Por propósitos comparativos, también se incluyen algunas experiencias con mayor contenido de agua ($S/C = 6.5$).

Para el caso de la relación $S/C = 2$, el rendimiento aumenta monótonamente con la temperatura. En el rango de bajas temperaturas ($T < 600$ °C), el aumento del rendimiento es relativamente modesto. A partir de los 600 °C las reacciones de reformado comienzan a desarrollarse en mayor extensión y a temperaturas de 750 °C el rendimiento alcanza valores realmente elevados (η_{H_2} aprox. = 4) para experiencias de

reformado oxidativo. Por último, las experiencias correspondientes a $S/C=6.5$ muestran rendimientos a H_2 mayores, a las dos temperaturas estudiadas. Este aumento puede estar originado en un desplazamiento favorable del equilibrio termodinámico, debido al mayor contenido de agua en la mezcla gaseosa. Sin embargo, como se aclaró anteriormente, a mayores escalas pueden presentarse limitaciones en cuanto al exceso de agua alimentado, asociadas al control de la temperatura dentro del reactor. Es decir, aumentar la relación S/C tiende a disminuir la temperatura dentro del reactor, aspecto que a escala laboratorio no se manifiesta, si se acepta la hipótesis de reactor isotérmico.

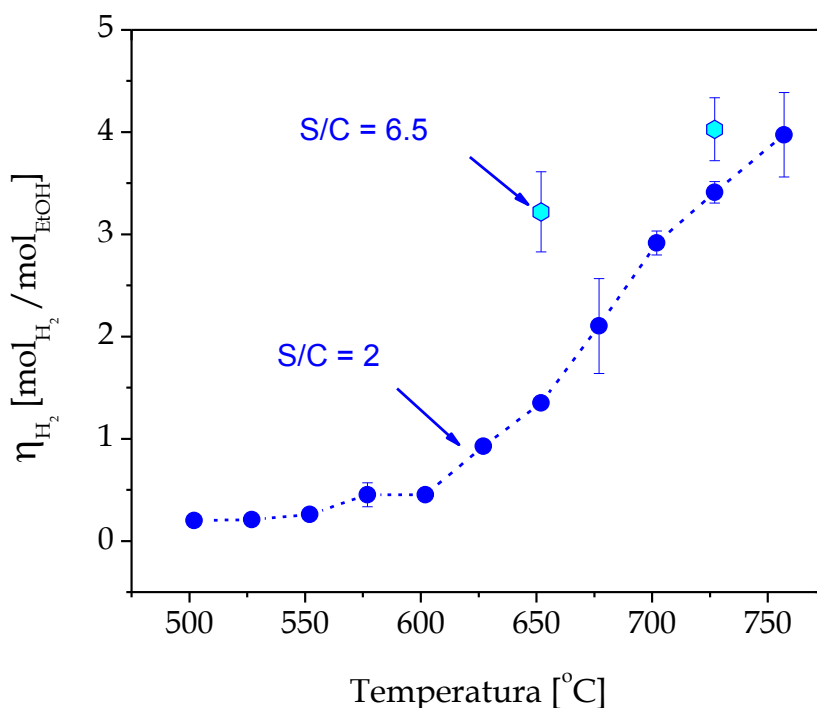


Figura V.9 Rendimiento a hidrógeno en función de la temperatura de proceso.
 $VE_{liq} = 0.22 \mu_{liq} mg_{cat}^{-1} min^{-1}$, $O_2/C = 0.2$, $S/C = 2 - 6.5$, $P = 1$ bar.

La influencia de la temperatura de operación sobre la distribución de los principales productos a la salida se observa en la Figura V.10, para las mismas condiciones operativas de la Figura V.9, incluyéndose sólo los resultados correspondientes a $S/C = 2$. En concordancia con los resultados obtenidos para ESR (capítulo III), el aumento de las temperaturas favorece la producción de hidrógeno, y provoca un descenso gradual de CO_2 y un aumento del CO , consistentes con el desplazamiento del equilibrio de la reacción de WGS hacia CO . En este caso el CH_4

presenta un comportamiento de intermediario, y se estaría produciendo por descomposición de etanol y consumiendo por reformado con vapor y, eventualmente, por combustión con O_2 . La curva de CH_4 muestra un aumento hasta temperaturas intermedias ($T = 627\text{ }^\circ\text{C}$), para luego descender en todo el rango de mayores temperaturas.

Cabe aclarar que las desviaciones estándar de todas las medidas realizadas tienen un promedio de 2%.

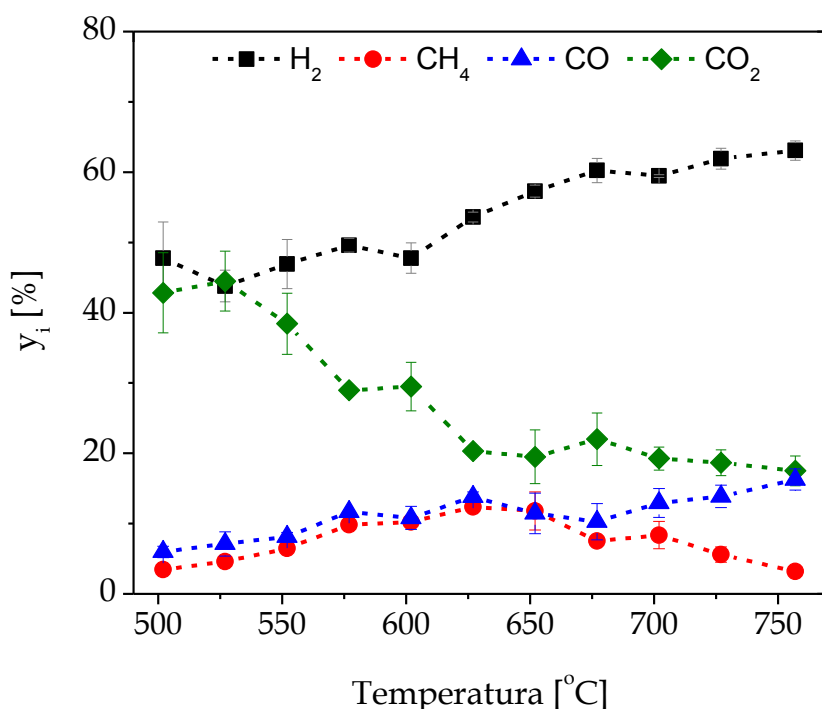


Figura V.10 Fracción molar (b.s.) en función de la temperatura para el reformado oxidativo.
 $VE_{liq} = 0.22\ \mu\text{l}_{liq}\ \text{mg}_{cat}^{-1}\ \text{min}^{-1}\ O_2/C=0.2, S/C=2, P = 1\ \text{bar}.$

Sin embargo, los resultados a bajas temperaturas mostrados en las Figuras V.9 y V. 10 deben ser tomados con cautela, por las razones que siguen.

En la Figura V.11 se muestra, a modo ilustrativo, la presencia cualitativa de otras especies en fase gas, como etanol, acetaldehído y metanol a bajas temperaturas. Recién para $T= 700\text{ }^\circ\text{C}$ estas señales desaparecen de la cromatografía. La presencia de estas especies en la corriente gaseosa indica que la conversión de etanol pudo no haber sido completa, con presencia de otros componentes en la fase líquida (dentro del

condensador). Así, el cromatógrafo estaría detectando la fracción correspondiente a la saturación de la mezcla gaseosa con estos nuevos componentes, a la temperatura y presión del condensador.

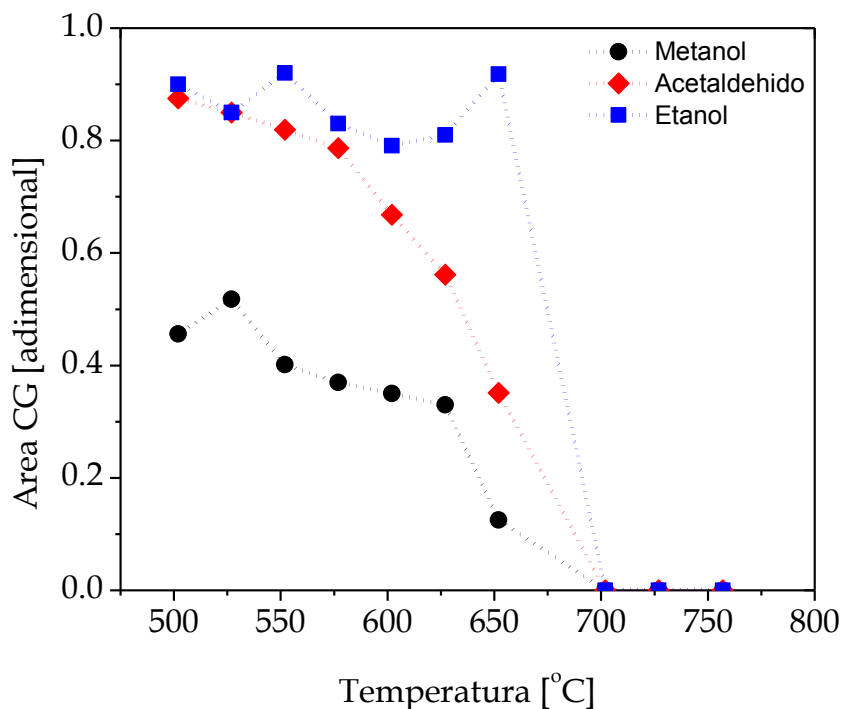


Figura V.11 Área medida en el cromatógrafo de los subproductos en función de la temperatura (adimensional en referencia a su valor máximo). $V_{E_{liq}} = 0.22 \mu_{liq} \text{ mg}_{cat}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $V_{aire} = 19 \text{ ml min}^{-1}$, $S/C = 2$, $O_2/C = 0.2$, $P = 1 \text{ bar}$.

Esto se confirma en la Figura V.12, donde se ve claramente que el balance de C (entre la entrada y la salida en fase gas) está lejos de satisfacerse a temperaturas bajas (lo que confirmaría la presencia de otras especies carbonosas en fase líquida y en fase gas). Debe notarse que a $T = 652 \text{ °C}$ el balance todavía no cierra, y sí cerraba razonablemente a igual temperatura y una relación S/C mayor, como se mostró en la Figura V.8a. Esto evidencia un mayor avance de las reacciones de reformado a medida que aumenta el contenido de agua.

Finalmente, en la Figura V.13 se comparan los rendimientos a hidrógeno en función de la temperatura, para los casos de OSR ($O_2/C=0.2$) y de ESR ($O_2/C=0$), a una relación $S/C = 2$. Nuevamente se confirman los mayores rendimientos en los casos de reformado no oxidativo, a todas las temperaturas estudiadas.

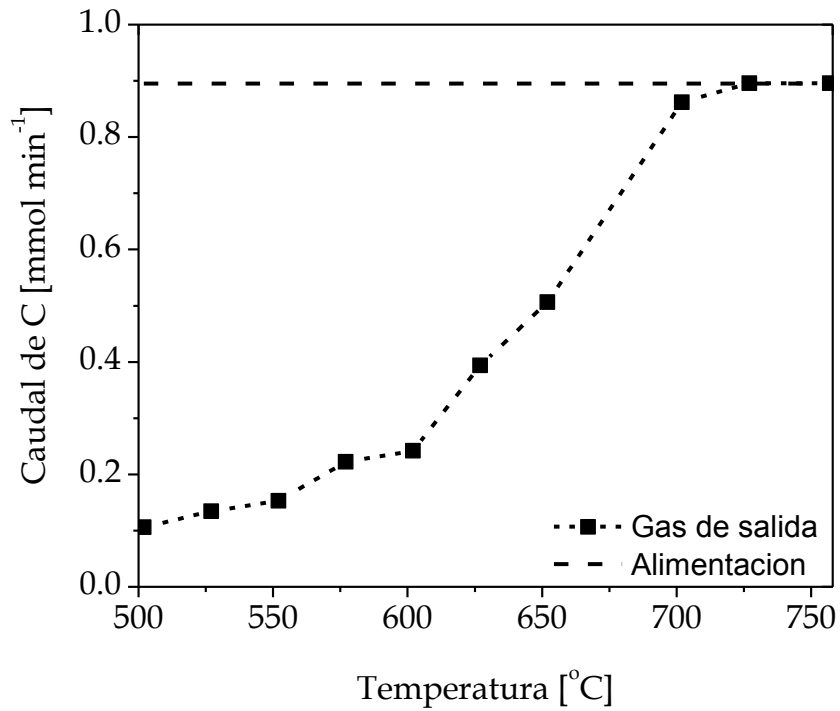


Figura V.12 Balance de carbono entre los gases de entrada y salida en función de la temperatura.
 $VE_{liq} = 0.22 \mu_{liq} \text{ mg}_{cat}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $V_{aire} = 19 \text{ ml min}^{-1}$, $S/C=2$, $O_2/C = 0.2$, $P = 1 \text{ bar}$.

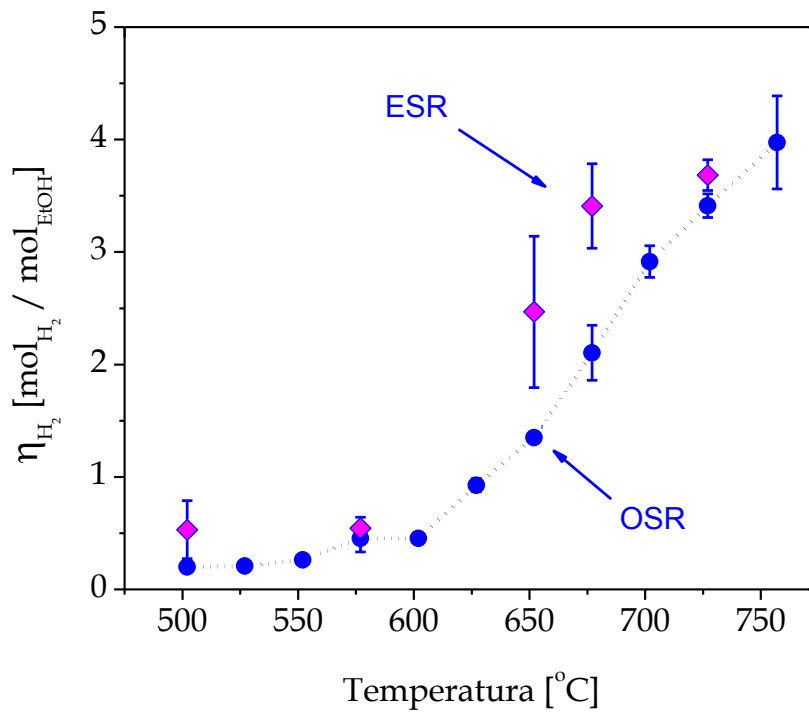


Figura V.13 Rendimiento de hidrógeno en función de la temperatura de proceso, $O_2/C = 0 - 0.2$, $S/C=2$, $VE_{liq} = 0.22 \mu_{liq} \text{ mg}_{cat}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $Q_{gas} = 19 \text{ ml min}^{-1}$, $P = 1 \text{ bar}$.

V.4. Conclusiones

Del estudio experimental realizado pueden derivarse las siguientes conclusiones:

Se exploró el efecto de algunas variables operativas clave sobre el comportamiento del reformado oxidativo de etanol en un reactor monolítico con un catalizador de Rh-Pd/CeO₂. Así, se analizó la influencia de la composición de la alimentación y la temperatura sobre la distribución de productos en fase gas.

El catalizador propuesto presenta adecuados niveles de actividad y selectividad para la generación de H₂, operando de manera autotérmica bajo condiciones de alimentación no-diluida.

Los tiempos de residencia seleccionados fueron menores que aquellos empleados en los datos del capítulo III. Esto generó la presencia de intermediarios en algunas de las experiencias. Estos compuestos pueden causar depósitos de carbón sobre el catalizador lo que conduciría a una pérdida de actividad.

La adición de oxígeno promueve la producción de CO₂ y reduce la producción de H₂, aunque mejora el balance energético. Es importante destacar que esta conclusión depende fuertemente de la escala considerada. A mayores escalas que la del laboratorio analizada aquí, aumentar la relación O₂/C lleva a importantes aumentos de temperatura a la salida. Es decir, trabajando en condiciones cercanas a las adiabáticas, muy bajas relaciones O₂/C llevan a un reactor demasiado apagado, con rendimientos a H₂ bajos. Por el contrario, relaciones O₂/C muy elevadas, aumentan en demasía la importancia de las reacciones de combustión, además de la temperatura, provocando de nuevo caídas en la producción de H₂. A mayores escalas, pueden aparecer valores óptimos en la relación O₂/C.

En la zona de bajas temperaturas se detectó una gran cantidad de intermediarios. Al adicionar agua, i.e. al aumentar la relación S/C a un valor de 6.5, se logró convertir a todos los intermediarios en H₂, CH₄, CO y CO₂. A temperaturas superiores a 700 °C, prácticamente no se detectan especies intermediarias.

Los datos experimentales obtenidos en el laboratorio pueden resultar útiles para el desarrollo de un modelo cinético del reformado oxidativo de etanol sobre Pd-

Rh/CeO₂. Para este fin, deberá prestarse especial atención a la verificación de las condiciones de isothermicidad en el reactor monolítico, y realizarse experiencias específicas destinadas a la cuantificación de la/s velocidad/es de combustión.

Capítulo

VI

*ESR sobre catalizador estructurado de
hidrotalcitas con Co*

VI.1. Introducción

VI.2. Presentación del problema

VI.3. Experimental

VI.4. Resultados y discusión

VI.5. Conclusiones

VI. ESR SOBRE CATALIZADOR ESTRUCTURADO DE HIDROTALCITAS CON Co

VI.1. Introducción

La generación de hidrógeno a partir de etanol ha demostrado ser una alternativa para la alimentación de celdas de combustible para la producción distribuida de energía, especialmente para el mercado de aplicaciones portátiles y móviles (Kolb, 2008; Llorca, 2010).

La búsqueda de un catalizador que sea eficiente, activo y estable en las condiciones más favorables de producción de hidrógeno y consumo energético, ha puesto en marcha la investigación hacia nuevos materiales activos y soportes. Un catalizador eficiente debe romper el enlace C-C, manteniendo una baja concentración de CO en las condiciones de operación, para simplificar los procesos posteriores de purificación. En los capítulos anteriores se ha trabajado con catalizadores de metales nobles, los cuales se presentan como una de las opciones más convenientes para llevar a cabo la reacción de reformado de etanol con vapor (Deluga et al., 2004; Frustreri y Freni, 2007, Idriss et al., 2008)

Los metales nobles mostraron ser estables y tienen buena actividad. Sin embargo, son costosos y para ser activos requieren de temperaturas relativamente elevadas. Estas temperaturas son necesarias debido al mecanismo de reacción, que involucra la descomposición de etanol en una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y metano, siendo este último reformado con vapor de agua (MSR). Este último paso se desarrolla de manera significativa cuando se emplean temperaturas de operación elevadas.

Con el fin de llevar a cabo el ESR a temperaturas más bajas, se requiere un tipo de catalizador diferente; en particular, un catalizador que no produzca metano como producto intermedio. Los catalizadores de cobalto cumplen con este requisito, además de ser más económicos. Esto sucede debido a que el mecanismo de reacción en principio no produce metano como especie intermedia, (Haga et al., 1997; Domínguez et al., 2010). Cuando se trabaja con Co a baja temperatura, se favorece el equilibrio de la reacción de WGS hacia la producción de hidrógeno y dióxido de carbono, de esta manera se maximiza la producción de hidrógeno y podría reducirse el volumen de los

reactores aguas abajo del reformador, encargados de la purificación del hidrógeno. Las bajas temperaturas también simplifican el diseño de los equipos para la transferencia de calor hacia el reformador y el tratamiento de las corrientes de proceso (Espinal et al., 2012a).

La desventaja de los catalizadores a base de Co es la importante desactivación que sufren durante el reformado, debido a la formación y deposición de carbón. Esto sucede por los cambios del estado de oxidación del Co. Estudios *in-situ* han revelado que las partículas metálicas de Co se forman fácilmente bajo condiciones de reacción y se desprenden rápidamente del soporte del catalizador, originándose nanotubos, nanofibras y plaquetas de carbón. Esto aumenta la selectividad a CH₄ y a otros compuestos hidrocarbonados a expensas de los productos del reformado (H₂, CO y CO₂).

Recientemente, se ha reportado que los catalizadores derivados de hidrotalcitas de Co/Mg/Al son activos para el ESR a 550 °C y no acumulan carbón debido a que no se forma Co metálico (Espinal et al., 2012a). Este resultado resulta interesante ya que permite diseñar catalizadores que contengan cobalto para ESR sin deposición de coque (sin cobalto metálico), mediante la apropiada disposición de las especies activas de Co²⁺. Se ha reportado estabilidad en la operación durante 300 h con un catalizador de hidrotalcita con Co dopado con K⁺, empleando cargas elevadas de etanol y bioetanol (Espinal et al., 2012b).

En el presente capítulo se extiende el estudio del reformado de etanol a catalizadores de hidrotalcita con Co, operando en un reactor monolítico con el objetivo de obtener una corriente rica en H₂. Se reportan aquí resultados de la performance del sistema para diferentes temperaturas y flujos de alimentación con y sin inertes. El trabajo se realizó en el marco del proyecto de movilidad PRI-AIBAR-2011-1092 entre PLAPIQUI (UNS-CONICET) y el INTE de la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC) titulado "Obtención de hidrógeno ultra-puro a partir de bioetanol en reactores de membrana", financiado por el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva (Argentina) y el Ministerio de Ciencia e Innovación (España).

VI.2. Presentación del problema

En el marco del proyecto de cooperación PLAPIQUI-INTE, se propuso llevar a cabo la reacción de ESR para producir H₂ puro a través de reactores de membrana a baja temperatura, mediante el uso de catalizadores funcionalizados con Co. Para esto en el INTE se preparó un catalizador de hidrotalcita de Co/Mg/Al de fórmula [Co₂Mg₄Al₂(OH)₁₆]CO₃·4H₂O. El catalizador en polvo fue depositado sobre monolitos de cordierita (400 celdas por pulgada cuadrada) por medio de impregnaciones consecutivas hasta llegar a una carga del 5% con respecto al soporte. El procedimiento de preparación, caracterización y pruebas de estabilidad están descritos por Espinal et al. (2012a, 2012b). Los autores asumen que sobre estos catalizadores a base de Co el etanol se deshidrogena en una mezcla de H₂ y acetaldehído (Ecuación VI.1); luego el acetaldehído reacciona con vapor de agua para producir H₂ y CO (Ecuación VI.2), que participan en la reacción de WGS (Ecuación VI.3), o se descompone en CO y CH₄ (Ecuación VI.4), quien a su vez se reforma con vapor (Ecuación VI.5):



Posteriormente, se realizaron en el INTE una serie de experiencias en las cuales el autor de esta Tesis participó, durante una estadía en Barcelona durante 2012. La Tabla VI.1 muestra el tipo de reactor empleado y resume el rango de condiciones analizado. Detalles adicionales fueron publicados en la Tesis del Dr. Raúl Espinal, desarrollada en el INTE (Espinal, 2013).

En una de las configuraciones analizadas, se realizaron experiencias con los monolitos dispuestos en serie con la membrana, bloqueando la salida de la misma. De esta manera se alcanza un comportamiento de reacción sin separación ni influencia de la membrana (reactor monolítico convencional).

En la Figura VI.1 se muestran los resultados del rendimiento a H₂ en función de la presión, para diferentes temperaturas, con la membrana bloqueada. Se muestra un

subconjunto del total de datos obtenido, para rangos de presión de 1 a 14 bar y de temperatura entre 500 y 600 °C. Como se observa, el rendimiento decae con la presión para todas las temperaturas analizadas, con una caída más pronunciada para las menores temperaturas. Este comportamiento puede deberse al efecto desfavorable de la presión sobre el equilibrio químico en las reacciones de reformado.

Tabla VI.1 Especificaciones del reactor y condiciones analizadas en INTE-UPC (Espinal et al., 2013)

| Reactor | |
|--------------------------|---|
| Tipo de reactor | Membrana. |
| Catalizador | Hidrotalcita con Co depositados en 9 monolitos de cordierita de 2 cm de longitud. |
| Membrana | Pd-Ag sobre acero inoxidable |
| Longitud | 23 cm |
| Diámetro | 2.2 cm |
| Condiciones de operación | |
| Alimentación | Etanol + Agua sin inertes |
| S/C | 0.02 - 0.23 $\mu\text{l mg}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$ |
| Temperatura | 1.8 - 3.0 |
| Presión | 400 - 600 °C |
| Membrana | 1 - 18 bar |
| | Experiencias con membrana y con membrana bloqueada (reactor convencional) |

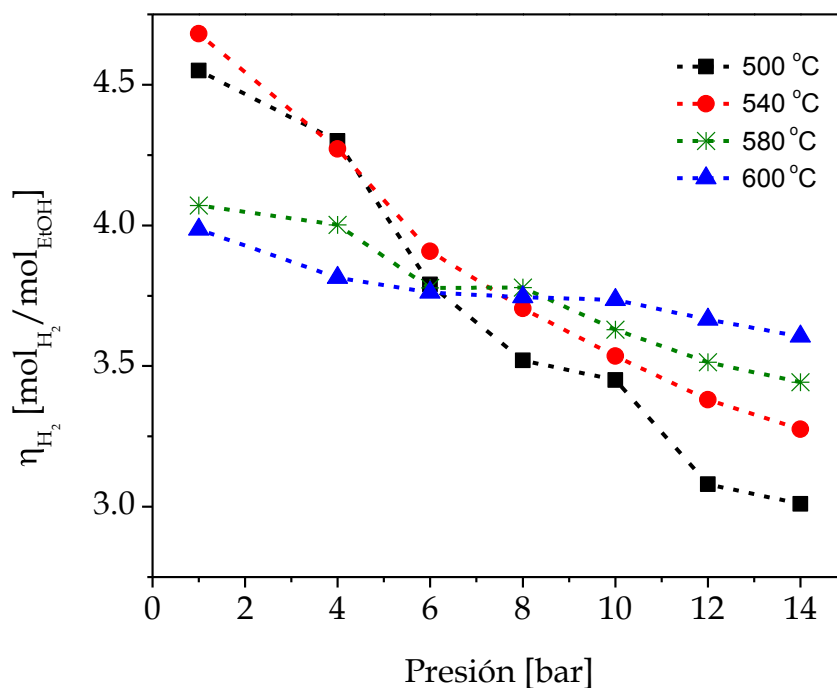


Figura VI.1 Rendimiento a hidrógeno en función de la presión para diferentes temperaturas. (Reactor UPC). $VE_{\text{liq}} = 0.23 \mu\text{l mg}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$, S/C = 3.

La influencia de la temperatura se puede observar más claramente en la Figura VI.2, donde se muestran los mismos datos experimentales en función de la temperatura, para diferentes presiones. Para presiones elevadas, e.g., $P = 8, 10, 12$ bar, η_{H_2} aumenta con la temperatura, siguiendo un comportamiento típico de procesos de reformado con vapor. Cuando se trabaja a menores presiones, en cambio, se observa un comportamiento no monótono: existe un tramo donde el η_{H_2} aumenta y luego desciende para mayores temperaturas, descenso que es más pronunciado en el caso de $P = 1$ bar. Este fenómeno es realmente particular para un producto de reacción y podría estar indicando un comportamiento típico de intermediario: generación/consumo. El consumo de H_2 podría en principio atribuirse a la metanación, i.e., la reversa de la reacción VI.5 (Espinal et al., 2014). Esto parece estar en línea con lo observado para el CH_4 en las mismas condiciones. Obsérvese, por ejemplo, la curva para $P = 1$ bar en la Figura VI.3, donde el CH_4 presenta un mínimo para $T = 540$ °C, valor de temperatura donde el H_2 alcanza su máximo (Figura VI.2).

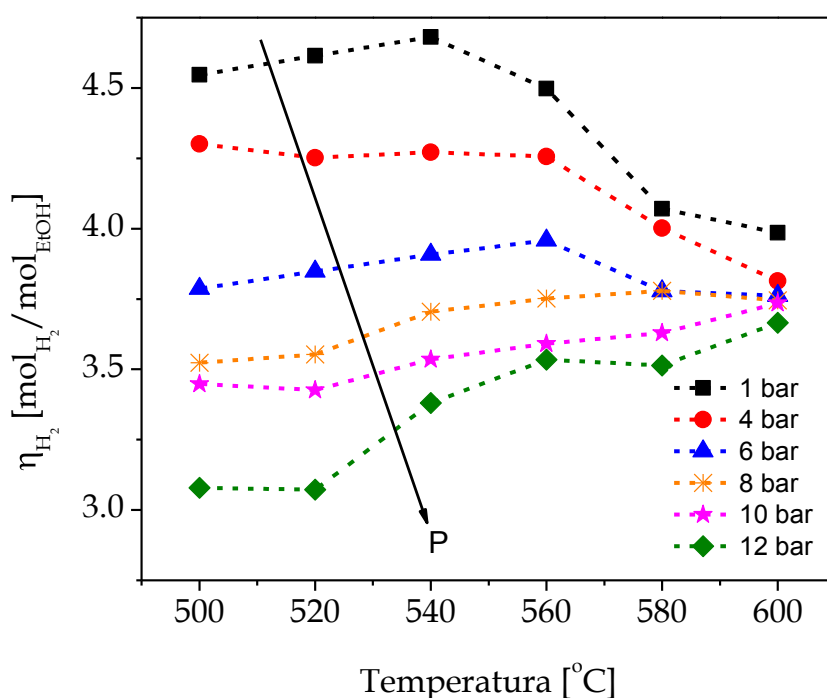


Figura VI.2 Rendimiento a hidrógeno en función de la temperatura para diferentes presiones. Mismas condiciones de la Figura VI.1.

Un análisis más detallado de estos resultados cae fuera del alcance de la presente Tesis y puede ser encontrado en una Tesis Doctoral reciente (Espinal, 2013).

Sin embargo, dado el comportamiento no monótono observado en η_{H_2} , se decidió proseguir los estudios en PLAPIQUI, por lo que se trasladaron a Bahía Blanca algunos de los monolitos preparados en INTE para llevar a cabo experimentos complementarios a bajas P, tratando de explicar el fenómeno encontrado.

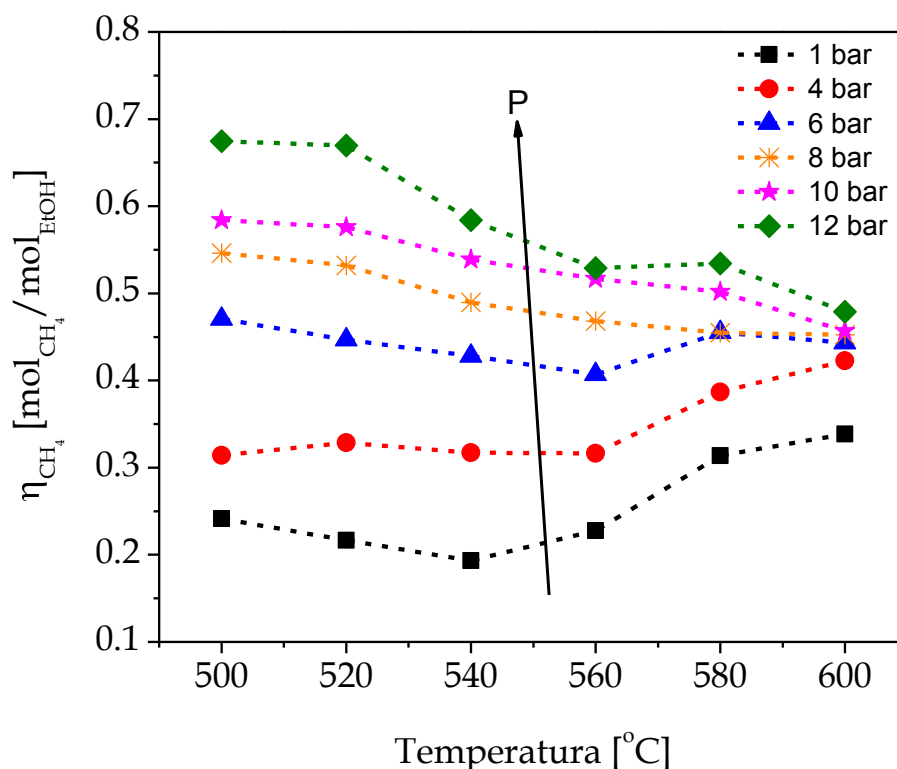


Figura VI.3 Rendimiento a metano en función de la temperatura para diferentes presiones. Mismas condiciones de la Figura VI.1.

VI.3. Experimental

Con el objetivo de reproducir y explicar el comportamiento observado a bajas presiones en las Figuras VI.1, VI.2 y VI.3, se llevaron a cabo experiencias de ESR en el laboratorio de PLAPIQUI, utilizando un equipo similar al descrito en el Capítulo V.

El esquema del dispositivo utilizado se observa en la Figura VI.4. Se evapora una mezcla líquida de etanol y agua, la cual se mezcla con una corriente de nitrógeno

y se dirige al reactor, instalado dentro de un horno eléctrico para mantener condiciones isotérmicas. El reactor es de acero inoxidable de 4 cm de longitud y 2 cm de diámetro interno donde se colocaron dos monolitos de cordierita impregnados con la hidrotalcita de Co y dispuestos en serie. Para esto los monolitos se cortaron en piezas cilíndricas de 2 cm de longitud y 2 cm de diámetro. La cantidad total de hidrotalcita depositada en los dos monolitos es de 270 mg. A la salida del reactor, la corriente de productos se envía a un condensador que separa la corriente gaseosa a temperatura ambiente. Los productos de la corriente gaseosa se analizaron por cromatografía de gases. El flujo volumétrico de la corriente de gases se midió con un caudalímetro de burbuja.

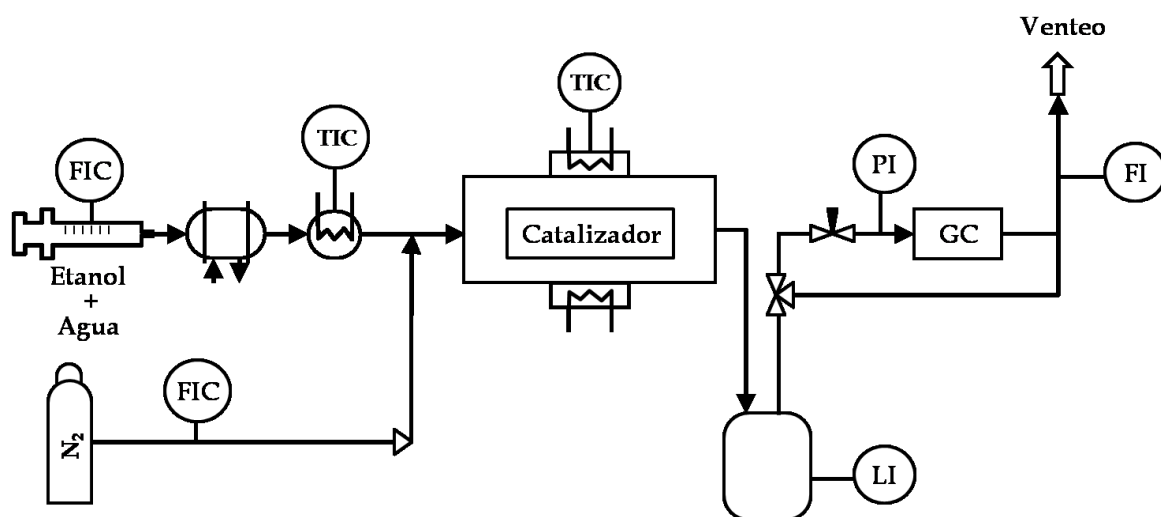


Figura VI.4 Esquema del sistema de reacción para ESR.

Tabla VI.2 Especificaciones del reactor y condiciones analizadas en PLAPIQUI

| | |
|---------------------------------|--|
| <i>Reactor</i> | |
| Catalizador | Hidrotalcita con Co depositados en 2 monolitos de cordierita de 2 cm de longitud. |
| Longitud | 4 cm |
| Diámetro | 2 cm |
| <i>Condiciones de operación</i> | |
| Alimentación | Etanol + Agua con inertes $0.02 - 0.74 \mu\text{l mg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| S/C | 3.0 |
| Temperatura | 300 - 700 °C |
| Presión | 1 bar |
| Flujo de inerte | 1 - 10 ml min ⁻¹ de nitrógeno |

Las condiciones de operación seleccionadas en estas experiencias, así como las especificaciones del reactor utilizado en PLAPIQUI se resumen en la Tabla VI.2. Las especies detectadas por el cromatógrafo fueron principalmente H₂, CO₂, CO y CH₄. En algunas experiencias a baja temperatura se presentaron además picos de acetaldehído y etanol.

Los experimentos realizados se clasifican en 5 grupos de experiencias, enumerados en la Tabla VI.3.

Tabla VI.3 Grupos de experiencias, Reactor de PLAPIQUI*

| Grupo | Alimentación [$\mu\text{liq mg}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$] | Temperatura [°C] | Flujo de Nitrógeno [ml min ⁻¹] |
|-------|--|---------------------|---|
| 1 | 0.23 | 300 – 700 | 10 |
| 2 | 0.1 | 480 – 600 | 10 |
| 3 | 0.14 | 400 – 600 | 1 |
| 4 | 0.06 - 0.62 | 520 | 1 |
| 5 | 0.06 – 0.74 | 600 | 1 |

*Todas las experiencias se realizaron a P = 1 bar y S/C = 3

VI.4. Resultados y discusión

Se decidió en primer lugar ajustar la misma velocidad espacial que la utilizada en el equipo del INTE (Tabla VI.1), i.e., emplear el mismo caudal de alimentación por masa de catalizador. Esta corriente posteriormente se mezcla con 10 ml min⁻¹ de nitrógeno. Esto configuró el Grupo 1 de experiencias detallado en la Tabla VI.3. Debe aclararse aquí que el rango de temperaturas barrido (300-700 °C) es considerablemente más amplio que el explorado en el INTE.

Los rendimientos de los principales productos del ESR en función de la temperatura se observan en la Figura VI.5. En este conjunto de experiencias, el ascenso de η_{H_2} es monótono dentro de todo el rango de temperaturas analizado. Por su parte, el CH₄ presenta un máximo y en particular, en el rango analizado en el INTE (500 - 600°C), un descenso monótono. Por lo tanto, el fenómeno observado en la Figuras VI.2 y VI.3 no pudo ser confirmado. La distribución de los productos con la temperatura se podría analizar en tres partes; la primera en la zona de bajas temperaturas, donde

existe un aumento en los rendimientos de todas las especies. Este incremento vendría dado por el avance de las reacciones VI.1- VI.4, donde se deshidrogena el etanol, se reforma el acetaldehído, y se convierte el CO en CO₂ por medio de la reacción de WGS. Sin embargo, a menores temperaturas (300 - 400 °C), fue detectado acetaldehído y etanol en la corriente gaseosa, por lo cual estos datos se deben interpretar cuidadosamente debido a conversión incompleta del etanol a bajas temperaturas. En la zona de temperaturas intermedias el rendimiento a CH₄ presenta, como se adelantó, un máximo a T= 500 °C. A su vez, el CO pasa por un valor máximo y luego decrece a un valor mínimo, caso común de la evolución de la reacción de WGS (Francesconi et al., 2007). Finalmente, en la zona de altas temperaturas, el rendimiento a CO se incrementa, por reformado de CH₄ y eventualmente por la reversa de WGS. El CO₂, por último, crece en forma continua hasta T=500 °C y permanece aproximadamente en los mismos valores para mayores temperaturas.

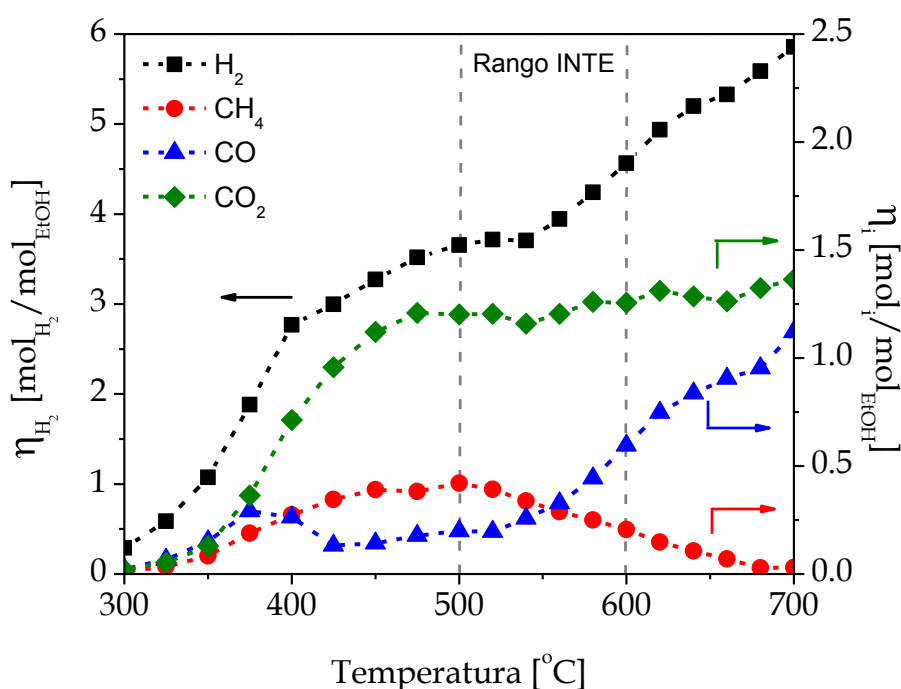


Figura VI.5 Rendimiento de productos en función de la temperatura. $VE_{liq} = 0.23 \mu l mg_{cat}^{-1} min^{-1}$, $V_{N_2} = 10 ml min^{-1}$, $S/C = 3$, $P = 1 bar$ (Grupo 1, Tabla VI.3).

Se decidió en segunda instancia adoptar igual tiempo de residencia que el empleado en las experiencias de INTE. Para ello se ajustó el caudal de alimentación en un nuevo valor, constituyendo el Grupo de experiencias número 2 de la Tabla VI.3. El

caudal resultó menor al del Grupo 1, dado que la carga de catalizador en los monolitos usados de PLAPIQUI difería de la empleada en INTE. Se considera el mismo flujo de N_2 que en las experiencias del Grupo 1, por lo que resulta una mezcla de alimentación más diluida con inertes, para la misma cantidad de catalizador.

La Figura VI.6 presenta los rendimientos de los diferentes productos en un rango de temperaturas menor al anterior, pero que incluye el rango analizado en INTE (500 - 600 °C). Nuevamente se observa que el η_{H_2} es creciente en el rango de temperaturas analizado y los productos presentan una tendencia similar a los experimentos del *Grupo 1*. En la corriente de salida no se detectó presencia de productos intermedios, tales como acetaldehído, etano, etileno, o etanol.

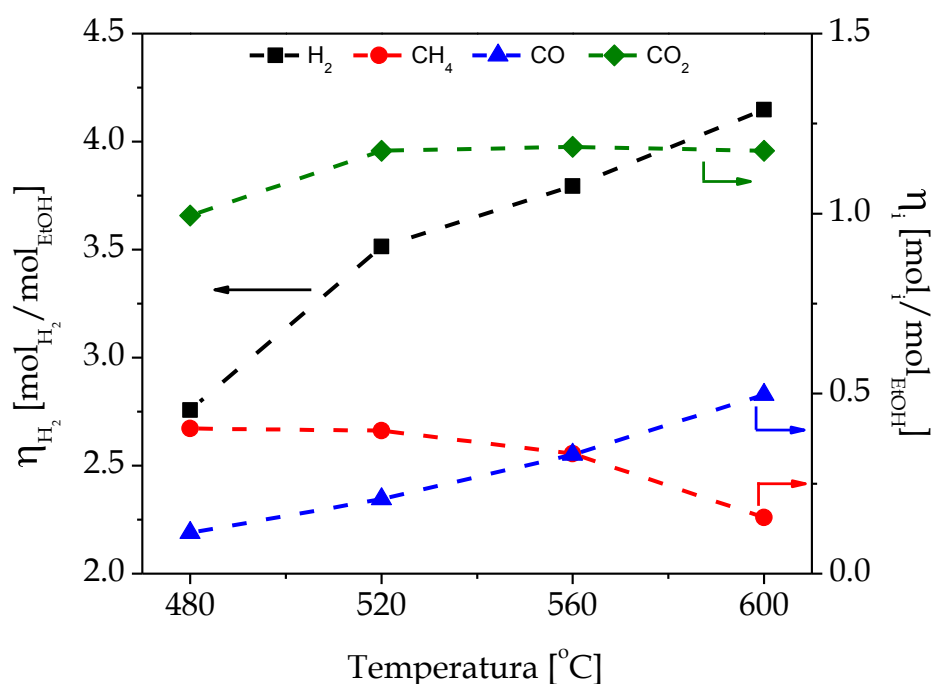


Figura VI.6 Rendimiento de productos en función de la temperatura. $VE_{liq} = 0.10 \mu l mg_{cat}^{-1} min^{-1}$, $V_{N_2} = 10 ml min^{-1}$, $S/C = 3$, $P = 1 bar$. (Grupo 2, Tabla VI.3).

Al no haberse confirmado las tendencias de las Figuras VI.2 y VI.3, se planteó un nuevo conjunto de experimentos disminuyendo el flujo de N_2 alimentado, ante la sospecha de que la dilución pudiera estar interfiriendo (dado que en UPC no se empleaba N_2). Estas nuevas condiciones (Grupo 3 de Tabla VI.3) mantienen igual

tiempo de residencia entre ambos laboratorios, reduciendo el N₂ al mínimo (1 ml min⁻¹) y compensando con reactivos (etanol + H₂O). Por cuestiones operativas no se eliminó totalmente la corriente de N₂. La Figura VI.7 muestra nuevamente que el H₂ crece en forma monótona, incluso de manera más pronunciada que en la Figura VI.6. La mayor alimentación de etanol con respecto a los experimentos del Grupo 2 conduce a una mayor producción de H₂, dado que ambos rendimientos son similares. El rendimiento a CH₄ muestra ahora un máximo dentro del rango de temperaturas analizado, a diferencia del descenso continuo observado en las experiencias del Grupo 2.

Posteriormente, se analizó la influencia del tiempo de residencia sobre los rendimientos; para ello se varió el caudal total de reactivos alimentado, manteniendo la masa de catalizador constante. Se realizaron experiencias a dos temperaturas diferentes dentro del rango examinado en el INTE; estos experimentos se corresponden con los Grupos 4 (T=520 °C) y 5 (T=600 °C) de la Tabla VI.3.

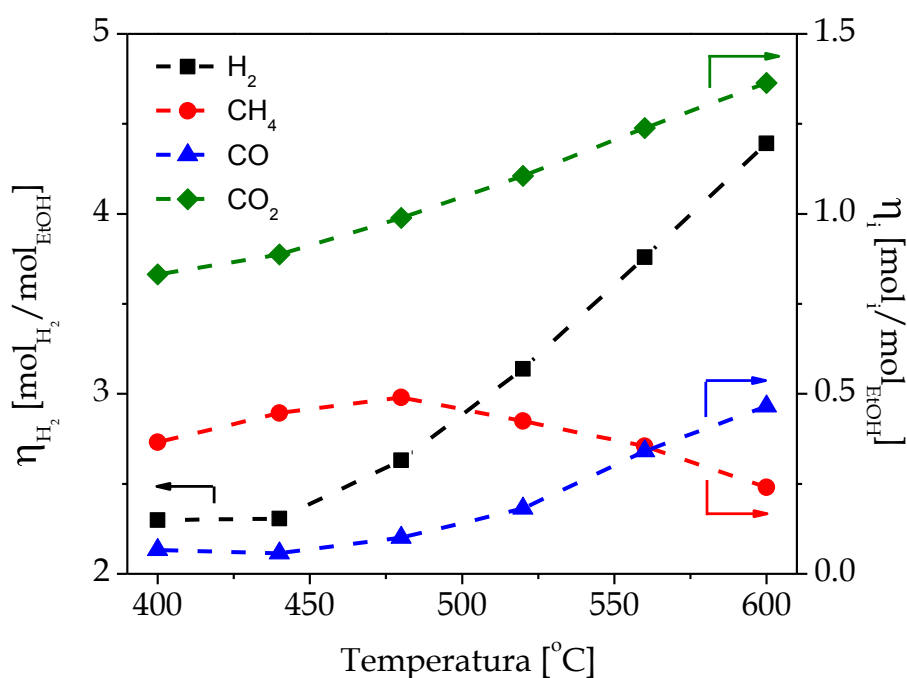


Figura VI.7 Rendimientos de productos en función de la temperatura. $VE_{liq} = 0.14 \mu\text{l mg}_{cat}^{-1} \text{min}^{-1}$, $V_{N_2} = 1 \text{ ml min}^{-1}$, $S/C = 3$, $P = 1 \text{ bar}$. (Grupo 3, Tabla VI.3).

La Figura VI.8 muestra los rendimientos a hidrógeno y metano para T = 520 °C, en función de la velocidad espacial, variando el caudal total de líquido alimentado. Se observa un tramo de crecimiento del rendimiento a hidrógeno a medida que

disminuye el tiempo de residencia (aumento del caudal total). Este comportamiento no monótono es análogo al observado en la Figura VI.2 con respecto a la temperatura, i.e, el H₂ tendría el comportamiento característico de un intermediario de reacción. El aumento del CH₄ hacia la izquierda de la Figura VI.8, asociado a la disminución del H₂, parece sostener la idea de que la metanación estaría consumiendo parte del H₂ generado a medida que aumenta el tiempo de residencia

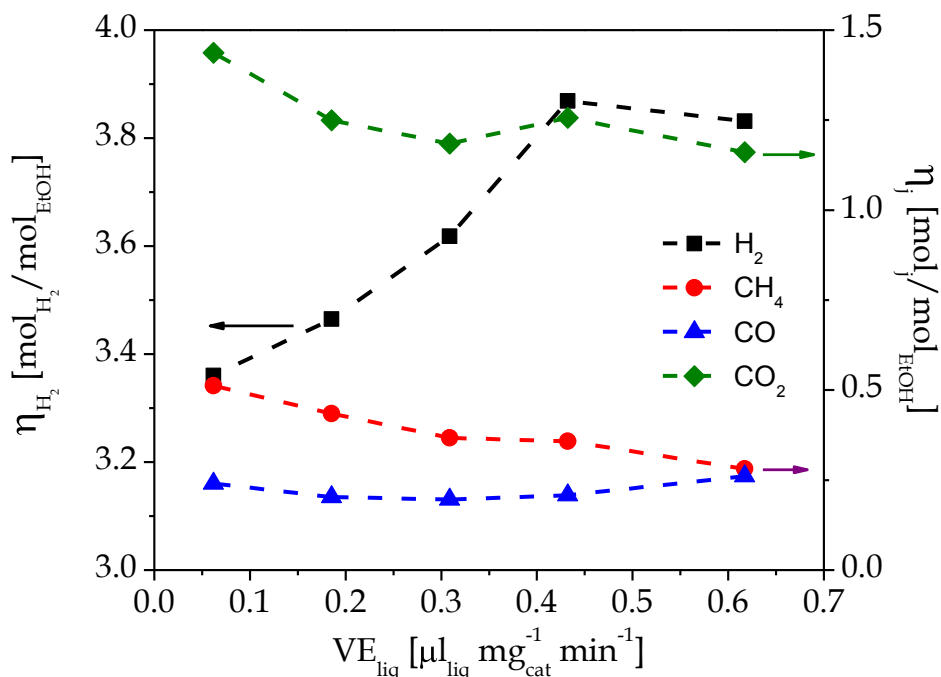


Figura VI.8 Rendimientos de la distribución de productos en función de la alimentación. T = 520 °C, V_{N₂} = 1 ml min⁻¹, S/C = 3, P = 1 bar. (Grupo 4, Tabla VI.3).

Cuando se decidió repetir el experimento de variación de caudales a mayor temperatura (T = 600 °C), se obtuvo sin embargo un comportamiento errático para las experiencias del Grupo 5 de la Tabla VI.3. En efecto, en la Figura VI.9 se ve que el rendimiento a H₂ tiene tramos de ascenso y de descenso.

Para explicar este comportamiento, se realiza un balance de C para las experiencias del Grupo 5. Esto se muestra en la Figura VI.10 y se confirma que, para estas condiciones, se detecta más carbono en la fase gas a la salida que el carbono alimentado como etanol, para todo el rango de caudales. Esto podría deberse a una gasificación de carbón depositado previamente sobre el catalizador monolítico. Esta suposición se confirmó alimentando vapor de agua puro al reactor, a la temperatura de

reacción, midiéndose cromatográficamente tanto CO como CO₂ en los gases de salida. Finalmente, se decidió detener la experimentación, abrir el reactor y por inspección visual se constató la presencia de carbón en el monolito.

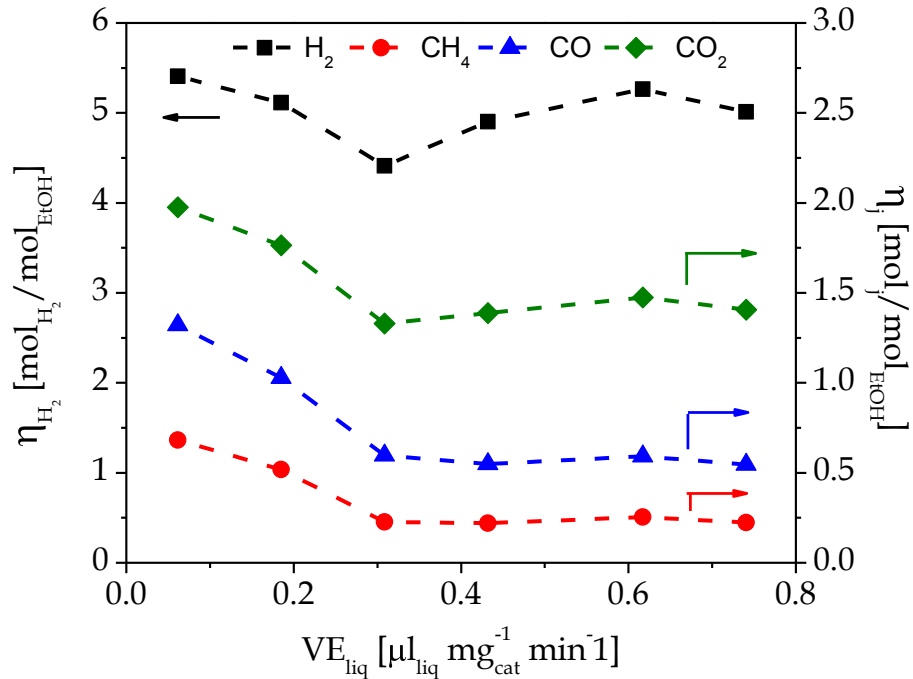


Figura VI.9 Rendimientos de la distribución de productos en función de la alimentación. T = 600 °C, V_{N₂} = 1 ml min⁻¹, S/C = 3, P = 1 bar. (Grupo 5, Tabla VI.3).

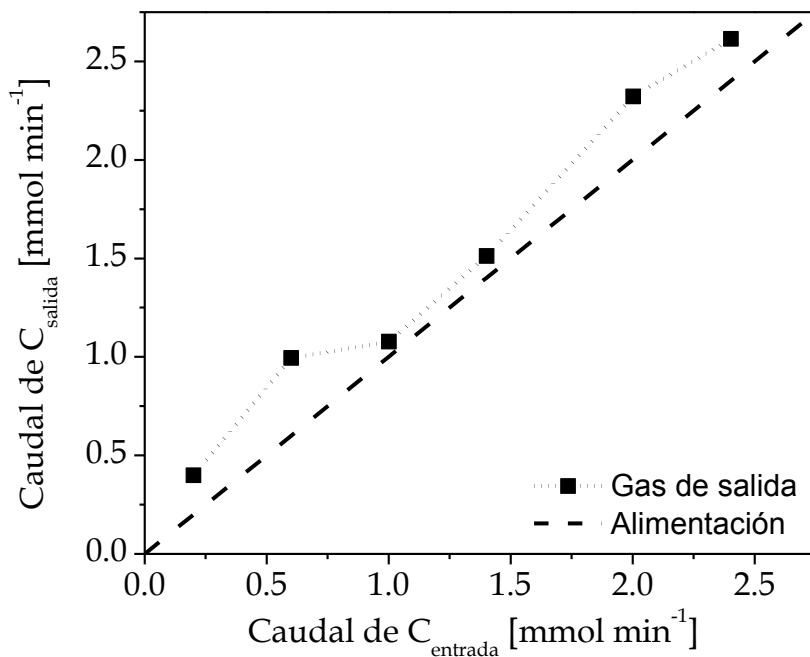


Figura VI.10 Balance de carbono entrada-salida, para experimentos del Grupo 5 de la Tabla VI.3. T = 600 °C, V_{N₂} = 1 ml min⁻¹, S/C = 3, P = 1 bar.

VI.5. Conclusiones

Del estudio experimental realizado tanto en INTE como en PLAPIQUI pueden derivarse las siguientes conclusiones:

Se han llevado a cabo experiencias de ESR a temperaturas moderadas sobre un catalizador de cobalto/hidrotalcita en un reactor monolítico, barriendo un conjunto de condiciones operativas. El comportamiento no monótono de los rendimientos con respecto a la temperatura de reacción, hallado en INTE a bajas presiones, no pudo ser confirmado en experimentos ulteriores realizados en PLAPIQUI a 1 bar.

Sin embargo, en experiencias donde se varió el tiempo de residencia, se detectaron máximos en las curvas de rendimiento a H_2 que parecen confirmar que el H_2 en ciertas condiciones puede ser consumido por reacciones de metanación, y que habría tiempos de residencia óptimos que maximicen la producción (Figura VI.8).

En los experimentos realizados en PLAPIQUI, se detectó presencia de carbón sobre el catalizador.

El comportamiento del rendimiento a H_2 para ESR sobre hidrotalcitas funcionalizadas con Co es en principio complejo, y los experimentos realizados hasta el momento no permiten extraer una conclusión definitiva. Se requerirá por lo tanto continuar con el estudio experimental para confirmar las tendencias no monótonas observadas en los rendimientos y explicar con mayor claridad el mecanismo de reacción predominante.

Capítulo

VII

Conclusiones

VII.1. **Conclusiones Generales**

VII.2. **Trabajos Futuros**

VII. CONCLUSIONES

VII.1. Conclusiones Generales

En esta Tesis se presenta un estudio sobre el reformado de etanol con vapor (ESR) en reactores catalíticos para la producción de hidrógeno. Los resultados obtenidos permiten arribar a las siguientes conclusiones generales:

En una primera etapa, se obtuvo una expresión cinética tipo ley de la potencia para ESR usando un catalizador de Rh-Pd/CeO₂. Se utilizaron para ello los datos experimentales obtenidos en el laboratorio de INTE - UPC para un catalizador monolítico, barriendo un importante rango de condiciones de temperatura, presión, caudal y relación S/C. A través de un procedimiento de ajuste por regresión no lineal, se obtuvieron los parámetros cinéticos de las expresiones de velocidad para las cuatro reacciones propuestas. El modelo cinético obtenido permite predecir adecuadamente la distribución de productos para diferentes condiciones de alimentación, temperatura, y presión. El catalizador monolítico impregnado con Rh-Pd/CeO₂ muestra ser una vía tecnológicamente atractiva para la generación de una corriente rica en hidrógeno, a partir del reformado de etanol con vapor.

Utilizando la cinética obtenida, se modeló el proceso de ESR en estado estacionario, para un micro-reactor de canales paralelos calefaccionado a co-corriente con gases de combustión provenientes de una cámara externa. Se estudiaron los principales fenómenos que controlan el proceso. De este análisis surge que, en las condiciones operativas ensayadas la conversión de etanol, el rendimiento a hidrógeno y los niveles de metano residual están directamente controlados por el suministro de calor. Sin embargo la producción de hidrógeno no sólo está determinada por la carga térmica total sino también por la distribución axial del flujo calórico a través de la pared, aunque con menor influencia. Las simulaciones realizadas permitieron comprobar un fuerte efecto de la presión de operación sobre los rendimientos a H₂. Si bien las mayores presiones desfavorecen el equilibrio químico, provocan sensibles aumentos en las velocidades de reacción, el tiempo de residencia y el calor transferido. Estos aumentos tienen un efecto considerable sobre el rendimiento a H₂. Esto aumenta notablemente la capacidad del micro-reactor, intensificando el proceso. Respecto de la influencia del ancho de canal (b), se verifica que un incremento en las dimensiones de los canales afecta negativamente la producción de H₂ para las condiciones analizadas.

Esta variable afecta notoriamente el área de transferencia de calor y los coeficientes de transporte, determinando los flujos calóricos a ser suministrados al proceso.

Con el objetivo de evaluar el comportamiento del reformado oxidativo de etanol (OSR) en el catalizador monolítico de Rh-Pd/CeO₂, se exploraron las principales variables operativas del proceso. El catalizador propuesto presenta adecuados niveles de actividad y selectividad para la generación de H₂, operando de manera autotérmica con alimentaciones no diluidas. Los tiempos de residencia seleccionados fueron menores que aquellos correspondientes a los datos del capítulo III. Esto generó la presencia de intermediarios en algunas de las experiencias, que puedan dar lugar a depósitos de carbón sobre el catalizador, lo que conduciría a una pérdida de actividad. La adición de oxígeno promueve la producción de CO₂ y reduce la producción de hidrógeno, aunque mejora el balance energético. Al aumentar la relación S/C, se logró convertir a todos los intermediarios en H₂, CH₄, CO y CO₂.

Por último, se realizaron experiencias de ESR a temperaturas moderadas sobre un catalizador de cobalto/hidrotalcita en un reactor monolítico. Se analizó un conjunto de condiciones operativas, a fin de confirmar y explicar el comportamiento no monótono de los rendimientos con respecto a la temperatura de reacción, hallado en el INTE de UPC a bajas presiones. Las tendencias con respecto a la temperatura no pudieron ser confirmadas en los experimentos realizados en PLAPIQUI a 1 bar. Sin embargo, en experiencias posteriores se detectaron máximos en las curvas de rendimiento a H₂ que parecen confirmar que este producto en ciertas condiciones puede ser consumido por reacciones de metanación, y que existirían tiempos de residencia óptimos. En los experimentos realizados en PLAPIQUI, se detectó presencia de carbón sobre el catalizador. El comportamiento del rendimiento a H₂ para ESR sobre hidrotalcitas funcionalizadas con Co es en principio complejo, y los experimentos realizados hasta el momento no permiten extraer una conclusión definitiva sobre el mecanismo de reacción.

Finalmente, se concluye que las corrientes de entrada en el reformado con vapor y el reformado oxidativo requieren de suficiente energía para permitir el avance de las reacciones, ya sea por medio del precalentamiento de las corrientes o por la adición de oxígeno, con tal de proporcionar el calor necesario para llevar adelante el

reformado con buenos rendimientos. El calentamiento del proceso por medio de fuentes externas es factible, siempre y cuando se asegure una transferencia de calor apropiada a la corriente de proceso. Los diseños autotérmicos reducen sensiblemente la necesidad de aportes externos de calor al proceso, pero pueden aparecer dificultades para controlar adecuadamente la temperatura de reacción.

VII.2. Trabajos Futuros

Los resultados alcanzados en esta Tesis permiten formular algunos posibles trabajos futuros:

Los estudios de simulación del micro-reformador de canales paralelos (Capítulo IV) deberían continuarse por medio de modelos matemáticos más detallados, que contabilicen las resistencias al transporte en la interfase gas-sólido y el fenómeno de conducción axial de calor a través de la pared metálica.

Los datos experimentales obtenidos en el Capítulo V pueden resultar útiles en el desarrollo de un modelo cinético para el reformado oxidativo de etanol sobre Pd-Rh/CeO₂. Las experiencias realizadas deberían ser ampliadas considerablemente, prestando especial atención a la verificación de las condiciones de isothermicidad en el reactor de laboratorio. Además, deberían planificarse experiencias específicas destinadas a la cuantificación de la/s velocidad/es de combustión, que en general son mucho más rápidas que las de reformado

Los experimentos de ESR sobre Co en hidrotalcitas (Capítulo VI) deberían extenderse a un rango de condiciones operativas más amplio, de manera de determinar con mayor claridad el efecto de la temperatura, la presión y el tiempo de residencia sobre la producción de H₂ y sobre la velocidad de deposición de carbón. Se requerirá por lo tanto continuar con el estudio experimental para confirmar las tendencias no monótonas observadas en los rendimientos y explicar con mayor claridad el mecanismo de reacción predominante. Confirmadas condiciones de estabilidad del catalizador de Co, debería proponerse un diseño experimental destinado a la obtención de un modelo cinético.

Apéndice

A.1. Capacidades caloríficas y calores de reacción

A.1.1 Capacidades caloríficas

A.1.2 Calores de reacción

A.2. Coeficientes de transferencia de calor

A.3. Conductividad térmica del gas

A.4. Viscosidad del gas

A.5. Densidad del gas

A. APÉNDICE: PROPIEDADES TERMODINÁMICAS Y PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

En este Apéndice se presentan las expresiones utilizadas para el cálculo de las propiedades físico-químicas necesarias para la simulación del reactor de canales paralelos en el que se lleva a cabo la reacción de reformado de etanol con vapor (Capítulo IV). Para la simulación de los modelos matemáticos planteados a lo largo de la tesis se requiere el cálculo de estas propiedades, las cuales deben actualizarse para cada posición axial del reactor ya que la temperatura y la composición de la mezcla cambian punto a punto.

A.1. Capacidades caloríficas y calores de reacción

A.1.1 Capacidades caloríficas

La capacidad calorífica de cada componente (C_{p_i}) en la mezcla gaseosa, en función de la temperatura se calcula de la siguiente forma:

$$C_{p_j} = R (A_{C_p} + B_{C_p} T + C_{C_p} T^2 + D_{C_p} T^3 + E_{C_p} T^4) \quad \text{A.1}$$

Los coeficientes A_{C_p} , B_{C_p} , C_{C_p} , D_{C_p} y E_{C_p} dependen del gas considerado (ver Tabla A.1) y las unidades de C_{p_j} derivan de las unidades elegidas para la constante universal de los gases (R).

Tabla A.1 Valores de los coeficientes A_{C_p} , B_{C_p} , C_{C_p} , D_{C_p} y E_{C_p} para el cálculo de las capacidades caloríficas de los componentes presentes (Poling et al., 2001).

| Componente j | A_{C_p} | $10^3 B_{C_p}$ | $10^5 C_{C_p}$ | $10^8 D_{C_p}$ | $10^{11} E_{C_p}$ |
|----------------------------------|-----------|----------------|----------------|----------------|-------------------|
| C ₂ H ₅ OH | 4.396 | 0.628 | 5.546 | -7.024 | 2.685 |
| CO | 3.912 | -3.913 | 1.182 | -1.302 | 0.515 |
| CO ₂ | 3.259 | 1.356 | 1.502 | -2.374 | 1.056 |
| H ₂ | 2.883 | 3.681 | -0.772 | 0.692 | -0.213 |
| N ₂ | 3.539 | -0.261 | 0.007 | 0.157 | -0.099 |
| H ₂ O | 4.395 | -4.186 | 1.405 | -1.564 | 0.632 |
| CH ₄ | 4.568 | -8.975 | 3.631 | -3.407 | 1.091 |

La capacidad calorífica de la mezcla gaseosa (C_p) se computa como el promedio molar de las capacidades caloríficas de los componentes individuales (Smith y Van Ness, 2004).

$$C_p = \sum_j y_j C_{p_j} \quad \text{A.2}$$

A.1.2 Calores de reacción

El calor de reacción (ΔH) en función de la temperatura se calcula a partir de la forma general que sigue:

$$\Delta H = \Delta H^0 + R \left[(\Delta A_{C_p}) T + \frac{(\Delta B_{C_p})}{2} T^2 + \frac{(\Delta C_{C_p})}{3} T^3 + \frac{(\Delta D_{C_p})}{4} T^4 + \frac{(\Delta E_{C_p})}{5} T^5 \right] \quad \text{A.3}$$

La constante ΔH^0 (ver Tabla A.2) se obtiene al evaluar la Ecuación A.3 a una temperatura dada, comúnmente 298.15 K, para la cual el valor de ΔH se encuentra tabulado. El símbolo Δ indica la diferencia entre los coeficientes A_{C_p} , B_{C_p} , C_{C_p} , D_{C_p} y E_{C_p} (Tabla A.1) de los productos y reactivos de la reacción, afectados por los correspondientes coeficientes estequiométricos. Para la constante universal de los gases R se adopta el valor en las siguientes unidades ($R = 8.314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Tabla A.2 Valor de la constante ΔH^0 (Smith y Van Ness, 2004).

| Reacción | ΔH^0 [kJ kmol ⁻¹] |
|--|---------------------------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ | 49900 |
| $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ | -41170 |
| $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ | 205800 |
| $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ | 164630 |

A.2. Coeficientes de transferencia de calor

Los coeficientes de transferencia de calor convectivos en cada canal (h y h_c) se obtuvieron a partir de la expresión de Nusselt para reactores estructurados de canales cuadrados propuesta por Cybulski y Moulijn (2006):

$$\text{Nu} = \frac{h d_h}{\lambda} = 2.978 \left(1 + 0.095 \text{Re Pr} \frac{b}{L} \right)^{0.45} \quad \text{A.4}$$

Donde b es el ancho del canal, L la longitud del canal y d_h el diámetro hidráulico ($d_h=b$). El cálculo de la conductividad térmica λ de la mezcla gaseosa se detalla en la sección A.4. y los números de Reynolds (Re) y Prandtl (Pr) se definen según las Ecuaciones A.5 y A.6, respectivamente.

$$\text{Re} = \frac{\rho u b}{\mu} \quad \text{A.5}$$

$$\text{Pr} = \frac{C_p \mu}{\lambda} \quad \text{A.6}$$

Las expresiones empleadas para determinar la capacidad calorífica (C_p), la viscosidad (μ) y la densidad (ρ) de la mezcla gaseosa se detallan en las Secciones A.2., A.5. y A.6., respectivamente. La velocidad lineal de la mezcla gaseosa (u) se calcula a partir del caudal molar (F_M) mediante la Ecuación A.7:

$$u = \frac{F_M \text{PM}}{\rho A_T} \quad \text{A.7}$$

Donde el peso molecular de la mezcla gaseosa (PM) se computa como el promedio molar de los pesos moleculares de los componentes individuales (PM_i) y A_T es el área transversal al flujo.

A.3. Conductividad térmica del gas

La conductividad térmica de cada componente de la mezcla gaseosa (λ_j), en función de la temperatura, se calcula para todos los componentes mediante la Ecuación A.8.

$$\lambda_j = A_\lambda + B_\lambda T + C_\lambda T^2 + D_\lambda T^3 \quad \text{A.8}$$

donde los coeficientes A_λ , B_λ , C_λ y D_λ dependen del gas considerado (ver Tabla A.3).

Tabla A.3 Valores de los coeficientes A_λ , B_λ , C_λ y D_λ para el cálculo de las conductividades térmicas λ_j [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$] de los componentes presentes (Reid et al., 1987).

| Componente j | A_λ | B_λ | C_λ | D_λ |
|---------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $-7.797 \cdot 10^{-4}$ | $4.167 \cdot 10^{-5}$ | $1.214 \cdot 10^{-7}$ | $-5.184 \cdot 10^{-11}$ |
| CO | $5.067 \cdot 10^{-4}$ | $9.125 \cdot 10^{-5}$ | $-3.524 \cdot 10^{-8}$ | $8.199 \cdot 10^{-12}$ |
| CO_2 | $-7.125 \cdot 10^{-3}$ | $8.015 \cdot 10^{-5}$ | $5.477 \cdot 10^{-9}$ | $-1.053 \cdot 10^{-11}$ |
| H_2 | $8.099 \cdot 10^{-3}$ | $6.689 \cdot 10^{-4}$ | $-4.158 \cdot 10^{-7}$ | $1.562 \cdot 10^{-10}$ |
| N_2 | $3.919 \cdot 10^{-4}$ | $9.816 \cdot 10^{-5}$ | $-5.067 \cdot 10^{-8}$ | $1.504 \cdot 10^{-11}$ |
| H_2O | $7.341 \cdot 10^{-3}$ | $-1.013 \cdot 10^{-5}$ | $1.801 \cdot 10^{-7}$ | $-9.100 \cdot 10^{-11}$ |
| CH_4 | $-1.869 \cdot 10^{-3}$ | $8.727 \cdot 10^{-5}$ | $1.179 \cdot 10^{-7}$ | $-3.614 \cdot 10^{-11}$ |

*Los valores de las constantes A_λ , B_λ , C_λ y D_λ para el acetaldehído, junto con la ecuación del cálculo de λ_j fueron obtenidas del programa SPECS.

La evaluación de la conductividad térmica de la mezcla gaseosa (λ) se realiza considerando el aporte de todos los componentes presentes mediante la siguiente relación empírica (Perry, 1973).

$$\lambda = \frac{\sum_j y_j \lambda_j PM_j^{1/3}}{\sum_j y_j PM_j^{1/3}} \quad \text{A.9}$$

Donde PM_j representa el peso molecular del componente j .

A.4. Viscosidad del gas

La viscosidad de cada componente (μ_j) de la mezcla gaseosa se calcula por medio de la siguiente ecuación (Reid et al., 1987):

$$\mu_j = 26.69 \cdot 10^{-7} \frac{(PM_j T)^{1/2}}{(\Omega \sigma^2)} \quad \text{A.10}$$

El diámetro de esfera σ depende del gas considerado (ver Tabla A.5) y Ω ("collision integral") se determina, para cada componente, mediante la ecuación empírica A.11 propuesta por Neufeld et al. (1972), la cual es aplicable a $0.3 \leq (k_B T / \epsilon_c) \leq 100$.

$$\Omega = 1.16145 \left[\frac{k_B}{\varepsilon_c} T \right]^{-0.14874} + 0.52487 \exp \left[-0.77320 \frac{k_B}{\varepsilon_c} T \right] + 2.16178 \exp \left[-2.43787 \frac{k_B}{\varepsilon_c} T \right] \quad \text{A.11}$$

La energía característica ε_c también depende del gas considerado (ver Tabla A.5).

Tabla A.4 Valores de los parámetros (ε_c/k_B), σ , T_c , P_c y η requeridos para el cálculo de la viscosidad de los componentes presentes μ_k (Pa s) (Reid et al., 1987).

| Componente <i>j</i> | $\varepsilon_c/k_B^* [K]$ | σ , nm |
|----------------------------------|---------------------------|---------------|
| C ₂ H ₅ OH | 362.6 | 45.3 |
| CO | 91.7 | 36.9 |
| CO ₂ | 195.2 | 39.41 |
| H ₂ | 59.7 | 28.27 |
| N ₂ | 71.4 | 37.98 |
| H ₂ O | 809.1 | 26.41 |
| CH ₄ | 148.6 | 37.58 |

* $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ (constante de Boltzmann).

La evaluación de la viscosidad de la mezcla gaseosa (μ) se realiza considerando el aporte de todos los componentes presentes mediante la ecuación (A.17) propuesta por Wilke (1950).

$$\mu = \frac{\sum_{k=1}^5 y_k \mu_k}{\sum_{j=1}^5 y_j \sqrt{\frac{PM_j}{PM_k}}} \quad \text{A.12}$$

A.5. Densidad del gas

La densidad del gas se calcula a partir de la ley de los gases ideales (A.13).

$$\rho = \frac{P \cdot PM}{R T} \quad \text{A.13}$$

Donde P representa la presión total del gas y las unidades de ρ derivan de la elección de la constante universal de los gases R.

Nomenclatura

- a = área de flujo m^2 y área de intercambio calórico por unidad de volumen, definida en el Capítulo IV, m^2/m^3
- A_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_j .
- A_T = Área transversal al flujo del micro-reactor en estudio, m^2 .
- A_λ = coeficiente para el cálculo de la conductividad térmica λ_j .
- b = ancho de canal, m.
- B_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_j .
- B_λ = coeficiente para el cálculo de la conductividad térmica λ_j .
- Bo = número de Bodenstein.
- \bar{C}_{Pc} = capacidad calorífica de la corriente calefactora o de combustión, J/(mol K).
- C_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_j .
- $C_{p,j}$ = capacidad calorífica del componente j en la corriente de proceso, J/(mol K).
- $C_{p,j}^H$ = capacidad calorífica del componente j en los gases calefactores o de combustión, J/(mol K).
- C_p = capacidad calorífica de la mezcla gaseosa del lado proceso, J/(mol K).
- C_λ = coeficiente para el cálculo de la conductividad térmica λ_j .
- d_h = diámetro hidráulico, m.
- D_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_j .
- D_{Cp} = dispersión axial de masa, m^2/s
- D_λ = coeficiente para el cálculo de la conductividad térmica λ_j .
- ε = espesor de la pared, μm .
- E_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_j .
- Ea_i = energía de activación de la reacción i , J/mol.
- $EtOH$ = etanol

| | |
|-----------------------|---|
| F | = constante de Faraday, $a=A \text{ s}/(\text{mol})$ |
| F_j | = flujo volumétrico del componente j en la corriente de proceso, Nm^3/h , mol/s . |
| F_j^H | = flujo volumétrico del componente j en el gas calefactor, Nm^3/h , mol/s . |
| F^0 | = flujo volumétrico de entrada total del lado proceso, Nm^3/h , mol/s . |
| F^L | = flujo volumétrico de salida total del lado proceso, Nm^3/h , mol/s . |
| F_H^0 | = flujo volumétrico de entrada total del lado calefactor, Nm^3/h , mol/s . |
| F_H^L | = flujo volumétrico de salida total del lado calefactor o combustión, Nm^3/h . |
| h | = coeficiente de transferencia de calor del lado proceso, $\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$. |
| h_H | = coeficiente de transferencia de calor del lado calefactor, $\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$. |
| ΔH | = calor de la reacción, entalpía, kJ/mol . |
| Δh | = entalpía estándar de reacción, kJ/mol . |
| i | = intensidad de corriente, A . |
| k | = conductividad térmica de la pared metálica, $\text{W}/(\text{m K})$. |
| k_i | = constante cinética de la reacción i , $\text{mol}/(\text{mg min bar}^n)$. |
| $k_{i\infty}$ | = constante cinética pre exponencial de la reacción i , $\text{mol}/(\text{mg min bar}^n)$. |
| k_B | = constante de Boltzmann, Apéndice. |
| $K_{eq i}$ | = constante de equilibrio de la reacción i , bar^n . |
| L | = longitud del reactor, monolito o canal, m . |
| \dot{N} | = caudal molar, mol/s |
| N | = número total de componentes. |
| NC | = número de canales. |
| Nu | = número de Nusselt. |
| O_2/C | = relación oxígeno-carbono. |
| P | = presión total, bar. Potencia, kW |
| p_j | = presión parcial del componente j , bar. |
| PM | = peso molecular promedio de la mezcla gaseosa, kg/kmol . |
| PM_j | = peso molecular del componente j , kg/kmol . |
| Pr | = número de Prandtl. |
| q | = flujo local de calor, kW/m . |
| Q | = Calor total transferido, W . Calor entálpico de las corrientes W |

| | |
|------------|---|
| r_i | = velocidad de la reacción i en la corriente de proceso, mol/(mg _{cat} min). |
| R | = constante universal de los gases, J/mol K. |
| Re | = número de Reynolds. |
| R_v | = relación entre el volumen de catalizador y el volumen del reactor, cm ³ _{cat} /cm ³ _r . |
| S/C | = relación vapor-carbono. |
| T | = temperatura de la corriente de proceso del reactor, °C. |
| U | = coeficiente global de transferencia de calor, W/(m ² K). |
| u | = velocidad lineal, m/s. |
| V | = flujo de gas, ml/min. |
| VE_{liq} | = velocidad espacial o alimentación líquida $\mu_{liq}/(mg_{cat} \text{ min})$. |
| wc | = espesor de <i>washcoat</i> , μm . |
| X_{EtOH} | = conversión de etanol, %. |
| y_i | = fracción molar del componente i , mol _{i} /mol _{totales} . |
| z | = coordenada axial del reactor, m. |

Letras Griegas

| | |
|-----------------|--|
| σ | = diámetro de esfera, nm. |
| δ | = coeficiente estequiométrico de la reacción OSR. |
| Δ | = indica la diferencia entre los coeficientes A_{Cp} , B_{Cp} , C_{Cp} y D_{Cp} de los productos y reactivos de cada reacción, afectados por los correspondientes coeficientes estequiométricos, para el cálculo de ΔH . |
| φ | = función objetivo de la rutina de Marquardt. |
| γ | = coeficiente estequiométrico |
| η_{H_2} | = rendimiento a hidrógeno (mol H_2 /mol C_2H_5OH). |
| η_{CH_4} | = rendimiento a metano (mol CH_4 /mol C_2H_5OH). |
| λ | = conductividad térmica del gas, W/(m K). |
| λ_j | = conductividad térmica del componente j , W/(m K). |
| ε_c | = energía característica para el cálculo de Ω mediante la ecuación (A.15). |
| ρ | = densidad del gas, kg/m ³ . |
| ρ_j | = densidad del componente j , kg/m ³ . |
| ρ_B | = densidad del catalizador j , kg _{cat} /m ³ _{reactor} . |

- Ω = parámetro para el cálculo de μ_j , "collision integral".
- μ = viscosidad de la mezcla gaseosa, Pa s.
- μ_j = viscosidad del componente j , Pa s.
- τ = tiempo especial, s

Sub y Super-índices

- H = corriente calefactora o de combustión.
- $EtOH$ = etanol.
- eq = equilibrio.
- H = hidráulico
- i = número de reacción o componente i .
- j = componente j .
- k = componente k .
- L = salida del micro-reactor.
- T = transversal.
- z = coordenada axial.
- 0 = entrada del micro-reactor.

Bibliografía

A

- Aboudheir A., Akande A., Idem R., Dalai A., 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 catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 752-761.
- Ahmed S., Krumpelt M., Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (4)(2001) 291-301.
- Akande A., Idem R., Dalai A., Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production, *Applied Catalysis A: General*, 287 (2)(2005) 159-175.
- Akande A., Aboudheir A., Idem R., Dalai A., Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al₂O₃ catalyst in a packed bed tubular reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1707-1715.
- Akbari M., Sharafian A., Andisheh M., A microreactor modeling, analysis and optimization for methane autothermal reforming in fuel cell applications, *Chemical Engineering Journal*, 166 (3)(2011) 1116-1125.
- Andisheh M., Akbari M., Methanol steam reforming in a planar wash coated microreactor integrated with a micro-combustor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (20)(2011) 12822-12832.

- Antonucci V., Antonucci P., Aricò A., Giordano N., Partial oxidation of methane in solid oxide fuel cells: an experimental evaluation, *Journal of Power Sources*, 62 (1)(1996) 95-99.
- Anzola A., Bruschi Y., López E., Schbib N., Pedernera M., Borio D., Heat supply and hydrogen yield in an ethanol microreformer, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50 (5)(2011) 2698-2705.
- Armaroli N., Balzani V., The hydrogen issue. *Chemistry & Sustainability Energy & Materials Journal*, 4 (2011) 21-36.
- Arteaga L., Peralta L., Kafarov V., Casas Y., Gonzales E., Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system, *Chemical Engineering Journal*, 136 (2008) 256-266.
- Auprêtre F., Descorme C., Duprez D., Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts, *Catalysis Communications*, 3 (2002) 263-267.
- Auprêtre F., Descorme C., Duprez D., Casanave D., Uzio D., Ethanol steam reforming over $Mg_xNi_{1-x}Al_2O_3$ spinel oxide-supported Rh catalysts, *Journal of Catalysis*, 233 (2)(2005) 464-477.

B

- Barroso M., Gomez M., Arrúa L., Abello M., Reactivity of aluminum spinels in the ethanol steam reforming reaction, *Catalysis letters*, 109 (1-2)(2006) 13-19.
- Batista M., Santos R., E., Assaf J., Ticianelli E., Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol, *Journal of Power Sources*, 124 (1)(2003) 99-103.
- Batista M., Santos R., Assaf E., Assaf J., Ticianelli E., High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts, *Journal of Power Sources*, 134 (1)(2004) 27-32.
- Batista M., Assaf E., Assaf J., Ticianelli A., Double bed reactor for the simultaneous steam reforming of ethanol and water gas shift reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (9)(2006) 1204-1209.

- Benito M., Sanz J., Isabel R., Padilla R., Arjona R., Daza L., Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production, *Journal of Power Sources*, 151 (1-2)(2005) 11-17.
- Benito M., Padilla R., Rodríguez L., Sanz J., Daza L., Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming: Effect of active phase and zirconia structure, *Journal of Power Sources*, 169, (1)(2007) 167-176.
- Bergamaschi V., Carvalho F., Santos W., Rodrigues C., Synthesis and characterization of Ni-Cu/ZrO₂ and Co-Cu/ZrO₂ catalysts used for ethanol steam reforming, *Materials Science Forum*, 530-531 (2006) 619-624.
- Bi J., Hong Y., Lee C., Yeh C., Wang C., Novel zirconia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol, *Catalysis Today*, 129 (3)(2007) 322-329.
- Biswas P., Kunzru D., Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO-ZrO catalyst: Effect of support and metal loading, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (8)(2007a) 969-980.
- Biswas P., Kunzru D., Steam reforming of ethanol on Ni-CeO₂-ZrO₂ catalysts: Effect of doping with copper, cobalt and calcium, *Catalysis Letters*, 118 (1-2)(2007b) 36-49.
- Biswas P., Kunzru D., Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 136 (15)(2008) 41-49.
- Breen J., Burch R., Coleman H., Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (1)(2002) 65-74.
- Briceño Y. Aplicaciones del hidrógeno: Estacionaria, transporte y portátil, *La energía del hidrógeno*, CYTED, c17 (2010) 164-171.
- British Petroleum Company, *The BP Energy Outlook 2030 - January 2013*, contains our projections of long-term energy trends, <http://www.bp.com/energyoutlook2030>, (2013).

Bruschi Y., López E., Schbib N., Pedernera M., Borio D, Theoretical study of the ethanol steam reforming in a parallel channel reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (19)(2012) 14887-14894.

Bruschi Y., Estudio de micro-reactores para la generación de gas de síntesis, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, (2014) 157p.

C

Cai W., Zhang B., Li Y., Xu Y., Shen W., Hydrogen production by oxidative steam reforming of ethanol over an Ir/CeO₂ catalyst, *Catalysis Communications*, 8 (11)(2007) 1588-1594

Cai W., Wang F., van Veen A., Descorme C., Schuurman Y., Shen W., Mirodatos C., Hydrogen production from ethanol steam reforming in a micro-channel reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 1152-1159.

Carrero A., Calles J., Vizcaíno A., Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation, *Applied Catalysis A: General*, 327 (1)(2007) 82-94.

Casanovas A., Llorca J., Homs N., Fierro J., Ramírez de la Piscina P., Ethanol reforming processes over ZnO-supported palladium catalysts: effect of alloy formation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 250 (1)(2006) 44-49.

Casanovas A., Saint-Gerons M., Griffon F., Llorca J., Autothermal generation of hydrogen from ethanol in a microreactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1827-1833.

Cavallaro S., Freni S., Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 21 (6)(1996) 465-469.

Cavallaro S., Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃, *Catalysts*, 14 (2000) 1195-1199.

Cavallaro S., Mondello N., Freni N., Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell, *Journal of Power Sources*, 102 (1-2)(2001) 198-204.

- Cavallaro S., Chiodo V., Freni S., Mondello N., Frusteri F., Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC, *Applied Catalysis A: General*, 249 (1)(2003a) 119-128.
- Cavallaro S., Chiodo V., Vita A., Freni, S., Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst, *Journal of Power Sources*, 123 (1)(2003b) 10-16.
- Chen J., Yang H., Wang N., Ring Z., Dabros T., Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions, *Applied Catalysis A: General*, 345 (2008) 1-11.
- Ciambelli P., Palma V., Ruggiero A., Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 2. Preliminary kinetic investigation of Pt/CeO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 190-197.
- Comas J., Marino F., Laborde M., Amadeo N., Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 98 (1-2)(2004) 61-68.
- Conte M., *Energy Hydrogen Economy*, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, Amsterdam, (2009) 232-254.
- Corti H., Pilas de combustible. En: Laborde M., Abello M., Aguirre P., Amadeo N., Bussi J., Corti H., González E., Gutiérrez M., Kafarov V., Rodríguez A., *Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible*. Argentina: Ed. Orgraf (2006).
- Cybulski A., Moulijn J., *Structured catalysts and reactors*, New York, Marcel Decker Inc., (1998).
- Cybulski A., Moulijn J., *Structured Catalysts and Reactors*, CRC Taylor & Francis, Inc., Boca Raton 19 (2006) 700-746.

D

- Danial D., Kumar R., Ahluwalia R., Krumpelt M., Fuel processors for automotive fuel cell systems: a parametric analysis, *Journal of Power Sources*, 102 (1-2)(2001) 1-15.

- Dante, R., Guereca L., Neri L., Escamilla J., Aquino L., Celis J., Life cycle analysis of hydrogen fuel: a methodology for a strategic approach of decision making, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 131-133
- De Groote A., Froment G., Reactor modeling and simulations in synthesis gas production, *Review in Chemical Engineering*, 11 (2)(1995) 145-183.
- Deluga G., Salge J., Schmidt L., Verykios X., Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming, *Science*, 303 (5660)(2004) 993-997.
- Deng X., Sun J., Yu S., Xi J., Zhu W., Qiu X., Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZrO₂ catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (3)(2008) 1008-1013.
- Diagne C., Idriss H., Kiennemann A., Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalyst, *Catalysis Communications*, 3 (2002) 565-571.
- Diagne C., Idriss H., Pearson K., Gómez-García M., Kiennemann A., Chimie C., 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 (6-7) (2004) 617-622
- Divins N., López E., Rodríguez A., Vega D., Llorca J., Bio-ethanol steam reforming and autothermal reforming in 3- μ m channels coated with RhPd/CeO₂ for hydrogen generation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 64 (2013) 31-37.
- Dolgykh L., Stolyarchuk I., Deynega I., Strizhak P., The use of industrial dehydrogenation catalysts for hydrogen production from bioethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (11)(2006) 1607-1610.
- Domínguez M., Taboada E., Idriss H., Molins E., Llorca J., Fast and efficient hydrogen generation catalyzed by cobalt talc nanolayers dispersed in silica aerogel. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (23)(2010) 4875-4883.
- Dong T., Wang Z., Yuan L., Torimoto Y., Sadakata M., Li Q., Hydrogen production by steam reforming of ethanol on potassium-doped 12CaO·7Al₂O₃ catalyst, *Catalysis Letters*, 119 (1-2)(2007) 29-39.

Dönitz W., Fuel cells for mobile applications, status, requirement and future application potential, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(7) (1998) 611-615.

Duan S., Senkan S., Catalytic conversion of ethanol to hydrogen using combinatorial methods, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44 (16)(2005) 6381-6386.

E

Eigenberger G., Nieken U., Catalytic Combustion with Periodic Flow Reversal, *Chemical Engineering Science*, 43 (8)(1988) 2109-2115.

Erdöhelyi A., Raskó J., Kecskés T., Tóth M., Dömök M., Baán K., Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 116 (3)(2006) 367-376.

EREN, The US Department of Energy hydrogen program, Internet Link, <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/pdfs/27637.pdf>, (2013).

Espinal R., Taboada E., Molins E., Chimentao R., Medina F., Llorca J., Cobalt hydrotalcite for the steam reforming of ethanol with scarce carbon production, *RSC Advances* 2 (2012a) 2946-2956.

Espinal R., Taboada E., Molins E., Chimentao R., Medina F., Llorca J., Cobalt hydrotalcites as catalysts for bioethanol steam reforming, The promoting effect of potassium on catalyst activity and long-term stability, *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012b) 59-67.

Espinal R., Hydrogen production from bioethanol using cobalt hydrotalcites, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, (2013).

Espinal R., Anzola A., Adrover E., Roig M., Chimentao R., Medina F., Lopez E., Borio D., Llorca J., Ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor over cobalt hydrotalcite, *Enviado* (2014).

Ewan B., Allen R., A figure of merit assessment of the routes to hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 809 - 819.

F

- Fajardo H., Probst L., Carreño N., Garcia, I., Valentini A., Hydrogen production from ethanol steam reforming over Ni/CeO₂ nanocomposite catalysts, *Catalysis Letters*, 119 (3-4)(2007) 228-236.
- Fatsikostas A., Kondarides D., Verykios X., Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol, *Catalysis Today*, 75 (1-4)(2002) 145-155.
- Fatsikostas A., Verykios X., Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts, *Journal of Catalysis*, 225 (2)(2004) 439-452.
- Ferreira P., Benito M., New Trends in Reforming Technologies: from Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers, *Catalysis Reviews*, 47 (2005) 491-588.
- 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 chemistry*, 5 (1)(2003) 20-24.
- Fishtik I., Alexander A., Datta R., Geana D., Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 (1) (2000) 31-45.
- Francesconi J., Mussati M., Aguirre P., Analysis of design variables for water-gas-shift reactors by model-based optimization, *Journal of Power Sources*, 173 (2007) 467-477.
- Frauhammer J., Eigenberger G., Hippel L., Arntz D., A new reactor concept for endothermic high-temperature reactions, *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 3661-3670.
- Freni S., Mondello N., Cavallaro S., Cacciola G., Parmon V., Sobyenin V., Hydrogen production by steam reforming of ethanol: A two step process, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 71 (1)(2000) 143-152.

- Freni S., Cavallaro S., Mondello N., Spadaro L., Frusteri F., Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC, *Journal of Power Sources*, 108 (1-2)(2002) 53-57.
- Freni S., Cavallaro S., Mondello N., Spadaro L., Frusteri F., Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts, *Catalysis Communications*, 4 (6)(2003) 259-268.
- Froment G., Bischoff K., *Chemical Reactor Analysis and Design*, New York: John Wiley, (1979).
- Frusteri F., Freni S., Chiodo V., Spadaro L., Bonura G., Cavallaro S., Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC, *Journal of Power Sources*, 132 (1-2)(2004a) 139-144.
- Frusteri F., Freni S., Chiodo V., Spadaro L., Di Blasi O., Bonura G., Cavallaro S., Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell, *Applied Catalysis A: General*, 270 (1-2)(2004b) 1-7.
- Frusteri F., Freni S., Spadaro L., Chiodo V., Bonura G., Donato S., Cavallaro S., H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts, *Catalysis Communications*, 5 (10)(2004c) 611-615.
- Frusteri F., Freni S., Chiodo V., Donato S., Bonura G., Cavallaro S., Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and Ni supported catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (15)(2006) 2193-2199.
- Fuel Cell and Hydrogen Energy Association, [www.fchea.org /core /import /PDFs /factsheets /The%20Hydrogen%20Economy_NEW.pdf](http://www.fchea.org/core/import/PDFs/factsheets/The%20Hydrogen%20Economy_NEW.pdf), (2013).
- Fuel Cell Handbook, EG&G Technical Services, Inc., Science Applications International Corporation. (6th Edition) DOE/NETL-2002/1179 (2002).

G

- Galetti A., Gomez M., Arrua L., Marchi A., Abello M., Study of CuCoZnAl oxide as catalyst for the hydrogen production from ethanol reforming, *Catalysis Communications*, 9 (6)(2008) 1201-1208.
- García E., Laborde M., Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 16 (5)(1991) 307-312.
- García V., López E., Serra M., Llorca J., Riera J, Dynamic modeling and controllability analysis of an ethanol reformer for fuel cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (18)(2010) 9768-9775.
- Giroux T., Hwang S., Liu Y., Ruettinger W., Shore L., Monolithic structures as alternatives to particulate catalysts for the reforming of hydrocarbons for hydrogen generation, *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 95-110.
- Giunta P., Mosquera C., Amadeo N., Laborde M., Simulation of a hydrogen production and purification system for a PEM fuel-cell using bioethanol as raw material, *Journal of Power Sources*, 164 (2007) 336-343.
- Goltsov V., Veziroglu T., From hydrogen economy to hydrogen civilization, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 909-915
- Görke O., Pfeifer P., Schubert K., Kinetic study of ethanol reforming in a microreactor, *Applied Catalysis A: General*, 360 (2)(2009) 232-241.
- Goula M., Kontou S, Tsiakaras P, Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/[gamma]-Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 135-144.
- Graschinsky C., Laborde M., Amadeo N., Le Valant A., Bion N., Epron F., Ethanol steam reforming over Rh(1%)MgAl₂O₄/Al₂O₃: a kinetic study, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 12383-12389.
- Groppi G., Betolli A., Tronconi E., Forzatti P, Comparison of Lumped and Distributed Models of Monolith Reactors, *Chemical Engineering Science*, 50 (1995) 2705-2715.

Guil J., Homs N., Llorca J., De La Piscina P., Microcalorimetric and infrared studies of ethanol and acetaldehyde adsorption to investigate the ethanol steam reforming on supported cobalt catalysts, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (21)(2005) 10813-10819.

Gupta R., *Hydrogen fuel, Production, transport and storage*, CRC Press, Taylor & Francis Group, (2008).

H

Haga F., Nakajima T., Miya H., Mishima S., Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol, *Catalysis Letters*, 48 (1-2)(1997) 223-227.

Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S., Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review, *Energy Fuels*, 19 (5) (2005) 2098-2106.

Hawthorn R., Afterburner catalysts effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface, *American Institute of Chemical Engineers Symposium Series.*, 70 (137) (1974) 428-438.

Hayes R., Kolaczkowski S., Mass and heat transfer effects in catalytic monolith reactors, *Chemical Engineering Science*, 49 (21) (1994) 3587-3599.

Hayes R., Kolaczkowski S., *Introduction to Catalytic Combustion*, Gordon and Breach Sci. Pub., Amsterdam, (1997).

Hernández L., Kafarov V., Use of bioethanol for sustainable electrical energy production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 7041-7050.

Hessel V., Hardt S., Löwe H., *Chemical Micro Process Engineering, Fundamentals, Modelling and Reactions*, Weinheim: Wiley-Vch, (2004).

Hessel V., Renken A., Schouten J., Yoshida J., *Micro Process Engineering: A Comprehensive Handbook*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, (1) (2009).

Hijikata, T., Research and development of international clean energy network using hydrogen energy (WE-NET), *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 115-129.

Hook V., James P., Methane steam reforming, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 21 (1)(1980) 1-51.

I

Idriss H., Scott., Llorca J., Chan S., Chiu W., Sheng P., et al., A phenomenological study of the metal-oxide interface: the role of catalysis in hydrogen production from renewable resources, *ChemSusChem*, 1 (2008) 905-910.

Organización Internacional del Trabajo, *Trabajando hacia el desarrollo sustentable: Oportunidades de trabajo decente e inclusión social en una economía verde*. Oficina Internacional del Trabajo, (2012).

Irlandoust S., Andersson B., *Monolithic Catalysts for Nonautomobile Applications*, *Catalysis Reviews. Science and Engineering*, 30 (3)(1988) 343-391.

J

Jacobs G., Keogh R., Davis B., Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen, *Journal of Catalysis*, 245 (2)(2007) 326-337.

K

Kaddouri A., Mazzocchia C., A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming, *Catalysis Communications*, 5 (6)(2004) 339-345.

Karim A., Bravo J., Gorm D., Conant T., Datye A., Comparison of wall-coated and packed-bed reactors for steam reforming of methanol, *Catalysis Today*, 110 (2005) 86-91.

Kiwi-Minsker L., Renken A., Microstructured reactors for catalytic reactions, *Catalysis Today* 110 (2005) 2-14.

- Klouz V., Fierro V., Denton P., Katz H., Lisse J., Bouvot-Mauduit S., Mirodatos C., Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimization, *Journal Power Source*, 105 (2002) 26.
- Koh A., Leong W., Chen L., Ang T., Lin J., Johnson B., Khimyak T., *Catalysis Communications* 9 (2008) 170.
- Kolb G., Hessel V., Cominos V., Hofmann C., Löwe H., Nikolaidis G., Zapf R., Ziogas A., Delsman E., de Croon M., Schouten J, de la Iglesia O., Mallada R., Santamaria J., Selective oxidations in micro-structured catalytic reactors—For gas-phase reactions and specifically for fuel processing for fuel cells, *Catalysis today*, 120 (1)(2007) 2-20.
- Kolb G., *Fuel Processing for Fuel Cells*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2 (2008) 1-434.
- Kolios G., Glöckler B., Gritsch A., Morillo A., Eigenberger G., Heat-Integrated Reactor Concepts for Hydrogen Production by Methane Steam Reforming, *Fuel Cells*, 5 (1)(2005) 52-65.
- Krumpelt M., Kumar R., Myles K, Fundamentals of fuel cell system in integration, *Journal of Power Sources*, 49 (1-3)(1994) 37-51.
- Kugai J., Velu S., Song C., Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production, *Catalysis Letters*, 101 (3-4) (2005) 255-264.

L

- Laosiripojana N., Assabumrungrat S., Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ an internal pre-reforming catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (1)(2006) 29-39.
- Laosiripojana N., Assabumrungrat S., Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC, *Journal of Power Sources*, 163 (2)(2007a) 943-951.

- Laosiripojana N., Assabumrungrat S., Charojrochkul S., Steam reforming of ethanol with co-fed oxygen and hydrogen over Ni on high surface area ceria support, *Applied Catalysis A: General*, 327 (2)(2007b) 180-188.
- Lemons R., Fuel cells for transportation, *Journal of Power Sources*, 29 (1-2)(1990) 251-264.
- Ley 26.123, "Régimen para el desarrollo de la tecnología, producción, uso y aplicaciones del Hidrógeno como combustible y vector de energía", Argentina (2006).
- Li M., Wang X., Li S., Wang S., Ma X., Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (13)(2010) 6699-6708.
- Liberatori J., Ribeiro R., Zanchet D., Noronha F., Bueno J., Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 327 (2)(2007) 197-204.
- Liguras D., Kandarides D., Verykios X, Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (4)(2003) 345-354.
- Liu S., Zhang K., Fang L., Li Y., Thermodynamic analysis of hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol, *Energy and Fuels*, 22 (2008) 1365-1370.
- Llorca J., Ramiréz de la Piscina P., Sales J., Homs N., Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts, *Chemical Communications*, 7 (2001) 641-642.
- Llorca J., Homs N., Sales J., Ramiréz de la Piscina P., Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalyst from ethanol steam reforming, *Journal of Catalysis*, 209 (2002) 306-317.
- Llorca J., Ramiréz De La Piscina P., Dalmon J., Sales J., Homs N., Co-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (4)(2003a) 355-369.

- Llorca J., Dalmon J., Ramírez De la Piscina P., Homs N., In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol, *Applied Catalysis A: General*, 243 (2)(2003b) 261-269.
- Llorca J., Homs N., Ramirez de la Piscina P., In situ DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts, *Journal of Catalysis*, 227 (2) (2004a) 556-560.
- Llorca J., Homs N., Sales J., Fierro J., De La Piscina P., Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol, *Journal of Catalysis*, 222 (2)(2004b) 470-480.
- Llorca J., Ramírez De La Piscina P., Dalmon J., Homs N., Transformation of Co_3O_4 during ethanol steam-re-forming. Activation process for hydrogen production, *Chemistry of Materials*, 16 (18)(2004c) 3573-3578.
- Llorca J., *Microreactors for the generation of hydrogen from ethanol*, *Handbook of sustainable energy*, Nova Publishers (2010) 693-699.
- López E., Kolios G., Eigenberger G., Preferential oxidation of CO in a folded-plate reactor, *Chemical Engineering Science*, 65 (2007) 5598-5601.
- López E., Jiménez N., Llorca J., Hydrogen production from ethanol over Pd-Rh/CeO₂ with a metallic membrane reactor, *Catalysis Today* 193 (2012a) 145-150.
- López E, Gepert V, Gritsch A, Nieken U, Eigenberger G. Ethanol steam reforming thermally coupled with fuel combustion in a parallel plate reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51 (2012b) 4143-4151.

M

- Machado N., Rizzo R., Peguin R., Performance of Catalysts with Nb₂O₅ for Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming, *Acta Scientiarum*, 24 (6)(2002) 1637-1642.
- Mariño F., Cerrella E., Duhalde S., Jobbagy M., Laborde M., Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel

- supported catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (12)(1998) 1095-1101.
- 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, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (7)(2001) 665-668.
- Mariño F., Baronetti G., Jobbagy M., Laborde M., Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction, *Applied Catalysis A: General*, 238 (1)(2003) 41-54.
- Marquardt D., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11 (2)(1963) 431-441.
- Mas V., Kipreos R., Amadeo N., Laborde M., Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (1)(2006) 21-28.
- Mas V., Bergamini M., Baronetti G., Amadeo N., Laborde M., A kinetic study of ethanol steam reforming using a nickel based catalyst, *Topics in Catalysis*, 51 (2008a) 39-48.
- Mas V., Baronetti G., Amadeo N., Laborde M., Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor: Kinetic study, *Chemical Engineering Journal*, 138 (2008b) 602-607.
- Mattos V., Noronha F., Synthesis and characterization of TM-MCM-48 (TM = Mn, V, Cr) and their catalytic activity in the oxidation of styrene, *Journal of Catalysis* 233 (2005) 453.
- Mbodji M., Commenge J., Falk L., Di Marco D., Rossignol F., Prost L., Valentin S., Joly R., Del-Gallo P., Steam methane reforming reaction process intensification by using a millistructured reactor: Experimental setup and model validation for global kinetic reaction rate estimation, *Chemical Engineering Journal*, 207 (2012) 871-884.

- Mills R., The hydrogen atom revisited, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 (2000) 1171-1183
- Momirlan M., Veziroglu T., The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 795-802
- Morgenstern D., Fornango J., Low-Temperature Reforming of Ethanol over Copper-Plated Raney Nickel: A New Route to Sustainable Hydrogen for Transportation, *Energy & Fuels*, 19 (4)(2005) 1708-1716.
- Mori K., Hara T., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K., Hydroxyapatite-supported palladium nanoclusters: a highly active heterogeneous catalyst for selective oxidation of alcohols by use of molecular oxygen, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 10657.
- Morillo A., Freund A., Merten C., Concept and Design of a Novel Compact Reactor for Autothermal Steam Reforming with an Integrated Evaporation and CO Cleanup, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 4624-4634.

N

- Navarro R., Álvarez-Galván M., Sánchez-Sánchez M., Rosa F., Fierro J., Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La. *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (4)(2005) 229-241.
- Neufeld P., Janzen A., Aziz R., Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\Omega(1.8)$ for the Lennard-Jones (12-6) potential, *Journal of Chemical Physics*, 57 (1972) 1100-1102.
- Ni M., Leung D., Leung M., A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (15)(2007) 3238-3247.
- Nijhuis T., Beers A., Vergunst T., Hoek I., Kapteijn F., Moulijn J., Preparation of monolithic catalysts, *Catalysis Reviews*, 43 (2001) 345.

Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H., Utani K., Marsumura Y., Shen W., Imamura S., Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone, *Applied Catalysis A: General*, 279 (1-2)(2005) 273-277.

O

Ogden J., Developing an infrastructure for hydrogen vehicles: a Southern California case study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 24 (1999) 709-730

Ogden J., Review for Small Stationary Reformers for Hydrogen Production, International Energy Agency, (2002) 49.

Örücü E., Gökallıer F., Aksoylu A., Önsan Z., Ethanol steam reforming for hydrogen production over bimetallic Pt-Ni/Al₂O₃, *Catalysis Letters*, 120 (2008) 198-203.

P

Palmeri N., Cavallaro S., Chiodo V., Freni S., Frusteri F., Bart J., Hydrogen production from ethanol on Rh/MgO based catalysts: The influence of rhodium precursor on catalytic performance Original Research Article, *International Journal Hydrogen Energy* 32 (2007) 3335-3342.

Perry R., Chilton C., *Chemical Engineering Handbook*, New York: McGraw-Hill (1973).

Piña J., Bucalá V., Borio D., Optimization of Steam Reformers: Heat Flux Distribution and Carbon Formation *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, ISSN 1542-6580, 1, A25, 1-23, 2003, <http://www.bepress.com/ijcre/vol1/A25>.

Poling B., Prausnitz J., John Paul O., Reid R., *The properties of gases and liquids*, New York: McGraw-Hill, 5 (2001).

Profeti L., Ticianelli E., Assaf E., Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals, *Journal of Power Sources*, 175 (1)(2008) 482-489.

Q

- Qi A., Wang S., Fu G., Wu D., Autothermal reforming of n-octane on Ru-based catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 293 (1-2)(2005) 71-82.
- Qi A., Peppley B., Karan, K., Integrated fuel processors for fuel cell application: A review, *Fuel Processing Technology*, 88 (1)(2007) 3-22.
- Quakernat J., Hydrogen in a global long-term perspective, *International Journal of Hydrogen Energy*, 20 (1995) 485-492.

R

- Raskó J., Hancz A., Erdőhelyi A., Surface species and gas phase products in steam reforming of ethanol on TiO₂ and Rh/TiO₂, *Applied Catalysis A: General*, 269 (1-2)(2004) 13-25.
- Rass-Hansen J., Christensen C., Sehested J., Helveg S., Rostrup-Nielsen J., Dahl S., Renewable hydrogen: Carbon formation on Ni and Ru catalysts during ethanol steam-reforming, *Green Chemistry*, 9 (9)(2007) 1016-1021.
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., *The Properties of Gases and Liquids*. México: McGraw-Hill (1987).
- Rioche C., Kulkarni S., Meunier F., Breen J., Robbie Burch, Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 61 (1-2)(2005) 130-139.
- Rodriguez M., Ardissonne D., Pedernera M., Borio D., Influence of the oxygen feed distribution on the performance of a catalytic reactor for ATR of methane, *Catalysis Today*, 156 (2010) 246-253.
- Roh A., Wang Y., King D., Platon A., Chin Y., Low Temperature and H₂ Selective Catalysts for Ethanol Steam Reforming, *Catalysis Letters*, 108(2006a) 15-19.
- Roh A., Platon A., Wang Y., King D., Catalyst deactivation and regeneration in low temperature ethanol steam reforming with Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts, *Catalysis Letters*, 110 (2006b) 1-6.

Rostrup-Nielsen J., Christiansen L., Bak Hansen J., Activity of steam reforming catalysts: Role and assessment, *Applied Catalysis*, 43 (2)(1988) 287-303.

Rostrup-Nielsen J., Alstrup I., Innovation and science in the process industry: Steam reforming and hydrogenolysis, *Catalysis Today*, 53 (3)(1999) 311-316.

Rostrup-Nielsen J., Sehested J., Nørskov J., Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming, *Advances in Catalysis*, 47 (2002) 65-139.

Rozovskii A., Mechanism and kinetics of reactions of C₁ molecules on Cu-based catalysts, *Kinetics and Catalysis*, 44 (3)(2003) 360-378.

Ryan O'Hayre, Micro Scale Electrochemistry: Application to Fuel Cells. Phd thesis, Stanford University. 3, 20, (2004).

S

Sahoo D, Vajpai S., Patel S., Pant K, Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 125 (2007) 139-147.

Santilli R., Shillady D., A new iso-chemical model of the hydrogen molecule, *International Journal of Hydrogen Energy*, 24 (1999) 943-956

Schuessler M., Portscher M., Monolithic integrated fuel processor for the conversion of liquid methanol, *Catalysis Today*, 79 (2003) 511-520.

Séptimo Programa Marco (2007-2013): Construir la Europa del conocimiento <http://europa.eu/scadplus/leg/es/lvb/i23022.htm>.

Simson A., Waterman E., Farrauto R., Castaldi M., Kinetic and process study for ethanol reforming using a Rh/Pt washcoated monolith catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 58-64.

Smith, J., Van Ness H., Abbott M., Introduction to chemical engineering thermodynamics, Mc Graw Hill, Mexico, (2004).

Song H., Zhang L., Watson R., Braden D., Ozkan U., Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts, *Catalysis Today*, 129 (3-4)(2007a) 346-354.

Song, H., Zhang, L., Ozkan, U.S. Effect of synthesis parameters on the catalytic activity of Co-ZrO₂ for bio-ethanol steam reforming, *Green Chemistry*, 9 (6)(2007b) 686-694.

Soyal-Baltacıoğlu F., Aksoylu A., Önsan Z., Steam reforming of ethanol over Pt-Ni catalysts, *Catalysis Today*, 138 (2008) 183-136.

Srinivas D., Satyanarayana C., Potdar H., Ratnasamy P., Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol, *Applied Catalysis A: General*, 246 (2)(2003) 323-334.

Stankiewicz A., Moulijn J., Re-engineering the chemical processing plant: process intensification, New York, Marcel Dekker (2004).

Sun J., Qiu X., Wu F., Zhu W., Wang W., Hao S., Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (10)(2004) 1075-1081.

T

The Fuel Cell Today Industry Review 2011, Technical report, *Fuel Cell Today*, xv, 5, 6, 11), (2011).

Tomasic, V. Jovic F., State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors, *Applied Catalysis A: General*, 311 (2006) 112-121.

Torres J., Llorca J., Casanovas A., Domínguez M., Salvadó J., Montané D., Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La₂O₃-Al₂O₃, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts, *Journal of Power Sources*, 169 (1)(2007) 158-166.

U

Urasaki K., Tokunaga K, Sekine Y, Matsukata M., Kikuchi E., Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over cobalt and nickel catalysts supported on perovskite-type oxides, *Catalysis Communications*, 9 (5)(2008) 600-604.

V

- Vaidya P., Rodrigues A., Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells, *Chemical Engineering Journal*, 117 (2006a) 39-49.
- Vaidya P., Rodrigues A., Kinetics of steam reforming of ethanol over a Ru/Al₂O₃ catalyst, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (19)(2006b) 6614-6618.
- van de Beld B., Westerterp K., Air Purification in a Reverse Flow Reactor: Model Simulations vs. Experiments, *AIChE Journal*, 42 (4)(1996) 1139-1148.
- Vargas J., Libs S., Roger A., Kiennemann A., Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of bioethanol, *Catalysis Today*, 107 (2005) 417-425.
- Vasudeva K., Mitra N., Umasankar P., Dhingra S., Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 21 (1)(1996) 13-18.
- Velu S., Satoh N., Gopinath C., Suzuki K., Oxidative reforming of bio-ethanol over CuNiZnAl mixed oxide catalysts for hydrogen production, *Catalysis Letters*, 82 (2002) 145-152.
- Venkataraman K., Wanat E., Steam Reforming of Methane and Water-Gas Shift in Catalytic Wall Reactors, *AIChE Journal*, 49 (5)(2003) 1277-1284.
- Vesseli E., Comelli G., Rosei R., Freni S., Frusteri F., Cavallaro S, Ethanol auto-thermal reforming on rhodium catalysts and initial steps simulation on single crystals under UHV conditions, *Applied Catalysis A: General*, 281 (1-2)(2005) 139-147.
- Veziroglu T., Quarter century of hydrogen movement 1974 - 2000, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 (2000) 1143-1150.
- Vieira H., Dias L., Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 306 (2006) 134-141.

Vizcaíno A., Carrero A., Calles J., Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (10-11)(2007) 1450-1461.

W

Wanat E., Venkataraman K., Steam reforming and water-gas shift of ethanol on Rh and Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor, *Applied Catalysis A: General*, 276 (2004) 155-162.

Wang H., Ye J., Liu Y., Li Y., Qin Y., Steam reforming of ethanol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ catalysts prepared by different methods, *Catalysis Today*, 129 (3-4)(2007) 305-312.

Wang W., Production of hydrogen by steam reforming of bioethanol over cooper-nickel bimetallic catalyst. *International Journal of Green Energy* 6 (1)(2009) 92-103.

Werner W., Wurster W., Hydrogen in energy sector, www.hyweb.de/Knowledge/w-i-energie-w-eng.html, (1996).

Wilke C.R., Diffusional properties of multicomponent gases, *Chemical Engineering Progress*, 46 (1950) 95-104.

Winter S., Olsson H., Steam reforming solutions (Topsoe), *Hydrocarbon Engineering*, (2007).

X

Xu J., Froment G., Methane steam reforming, methanation and water gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE Journal* 35 (1989) 88-103.

Y

Yang Y., Ma J., Wu F., Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (7)(2006) 877-882.

Yang C., Ogden J., Determining the lowest-cost hydrogen delivery mode, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 268-286.

Youn M., Seo J., Kim P., Song I, Role and effect of molybdenum on the performance of Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts in the hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 261 (2)(2007) 276-281.

Z

Zalc J., Löffler D., Fuel processing for PEM fuel cells: transport and kinetic issues of system design, *Journal of Power Sources*, 111 (2002) 58-64.

Zhang B., Tang X., Li Y., Cai W., Xu Y., Shen W., Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts, *Catalysis Communications*, 7 (6)(2006) 367-372.

Zhang B., Tang X., Li Y., Xu Y, Shen W., Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (13)(2007) 2367-2373.

PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTIFICAS INTERNACIONALES DERIVADAS DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS

Adrover M., Anzola A., Schbib S., Pedernera M., Borio D., Effect of flow configuration on the behavior of a membrane reactor operating without sweep gas, *Catalysis Today*, 156 (2010) 223-228.

Anzola A., Bruschi Y., López E., Schbib N., Pedernera M., Borio D., Heat supply and hydrogen yield in an ethanol microreformer, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50 (5)(2011) 2698-2705.

López E., Divins N., Anzola A., Schbib S., Borio D., Llorca J., Ethanol steam reforming for hydrogen generation over structured catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4418-4428.

Espinal R., Anzola A., Adrover E., Roig M., Chimentao R., Medina F., López E., Borio D., Llorca J., Ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor over cobalt hydroxalate, Enviado (2014).