MODELAMIENTO DEL SISTEMA REFORMADO DE BIOETANOL A HIDRÓGENO - PILA DE COMBUSTIBLE PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA

LILIANA CRISTINA HERNÁNDEZ BELLO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012

MODELAMIENTO DEL SISTEMA REFORMADO DE BIOETANOL A HIDRÓGENO - PILA DE COMBUSTIBLE PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA

LILIANA CRISTINA HERNÁNDEZ BELLO

Trabajo de grado para optar al título de
Doctora en Ingeniería Química

Director
Dr. Sc. VIATCHESLAV KAFAROV
Profesor Titular Laureado Universidad Industrial de Santander

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012

Tabla de contenido

Introducción 15

1. Generalidades 22

1.2. Producción de energía eléctrica: sistemas convencionales versus pilas de combustible 22

1.3. Pilas de combustible de óxido sólido 25

1.4. Bioetanol como fuente de hidrógeno 26

1.5. Producción de hidrógeno a partir de etanol 28

1.6. Referencias 29

2. Un catalizador para el reformado de bioetanol con vapor 32

2.1. Catalizadores utilizados para la producción de hidrógeno mediante reformado: una revisión del estado del arte 32

2.1.1. Catalizadores basados en metales nobles 33

2.1.2. Catalizadores basados en metales no nobles 34

2.1.3. Catalizadores polimetálicos 36

2.1.4. Catalizadores basados en metales nobles versus no nobles 36

2.2. Efecto de la presencia de inerte sobre el reformado de etanol con vapor de agua como una condición operativa 37

2.2.1. Análisis conceptual 38

2.2.2. Evaluación del comportamiento del sistema en condiciones de equilibrio 41

2.3. Selección del catalizador 48

2.4. Conclusiones 50

2.5. Referencias 51

3. Intermedios estables de reacción: su participación en el mecanismo de reformado de etanol 55

3.1. Experimentación 56

3.1.1. Diseño de experimentos 56

3.1.2. Preparación del catalizador 57

3.1.3. Descripción del equipo de laboratorio....58
3.1.4. Rutina de operación....63
3.2. Resultados....66
3.2.1. Conversión....67
3.2.2. Productos de reacción....68
3.3. Mecanismos propuestos para el reformado de etanol con vapor: antecedentes....74
3.4. Discernimiento de la ruta de reacción: primera fase....79
3.4.1. Reformado de etanol sobre superficies de Co (0001): Un estudio DFT 81
3.5. Discernimiento de la ruta de reacción: segunda fase....90
3.6. Conclusiones....94
3.7. Referencias....95
4. Modelamiento cinético del reformado de etanol con vapor....99
4.1. Antecedentes....99
4.2. Desarrollo de un nuevo modelo cinético....112
4.3. Validación....120
4.4. Conclusiones....123
4.5. Referencias....123
5. Influencia de las reacciones que tienen lugar en la etapa de reformado sobre la síntesis de un proceso para la generación de energía eléctrica a partir de etanol mediante pilas de combustible....126
5.1. Un reactor para la obtención de hidrógeno a partir de etanol vía reformado 126
5.1.1. Reactor de lecho empacado....127
5.1.2. Reactor de pared....134
5.2. Sistema reformador – pila de combustible como proceso para la generación de energía eléctrica....139
5.2.1. Caso de estudio termodinámico....140
5.2.2. Caso de estudio cinético....146
5.3. Conclusiones....156

5.4. Referencias....158
6. Conclusiones finales....159
7. Novedad científica....161
8. Importancia práctica....162
9. Publicaciones....163
9.1. Artículos de revista....163
9.2. Capítulos de libro....163
9.3. Ponencias en eventos nacionales e internacionales....164
Bibliografía....166
ANEXOS....175

Lista de figuras

Figura 1. Rendimiento eléctrico de algunas tecnologías para la generación de energía eléctrica. 24
Figura 2. Esquema general de funcionamiento de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC). 26
Figura 3. Almacenamiento de hidrógeno en densidad másica y volumétrica para diferentes métodos. 28
Figura 4. Variación del rendimiento a H2 con la adición de inerte al sistema (R') para diferentes relaciones de alimento agua/etanol (R). a) R=3, b) R=6, c) R=9. .43
Figura 5. Efecto de la adición de inerte en la distribución de productos de reacción en base seca. a) T=400 ºC y R=3, b) T=400 ºC y R=9, c) T=600 ºC y R=3, d) T=600 ºC y R=9, e) T=700 ºC y R=3, f) T=700 ºC y R=9, g) T=800 ºC y R=3, h) T=800 ºC y R=9. 45
Figura 6. Selectividad y conversión para catalizadores probados en la literatura durante el reformado de etanol con vapor: a) En presencia de gas de arrastre, b) En ausencia de gas de arrastre. 49
Figura 7. Diseño de experimentos para el estudio cinético del reformado de etanol con vapor sobre un catalizador de Co/ZrO2.....57
Figura 8. Imágenes del equipo de laboratorio usado durante la experimentación. a) Unidad Microactivity-PRO, b) Cromatógrafo Agilent 6890.....58
Figura 9. Configuración interna de la unidad de reacción Microactivity-PRO. 59
Figura 10. Diagrama de flujo de la unidad de reacción Microactivity-PRO. 60
Figura 11. Vista del software ADKIR para el seguimiento en tiempo real de la operación en la unidad Microactivity-PRO. 62
Figura 12. Conversión de etanol sobre un catalizador de Co/ZrO2 para diferentes condiciones de relación de alimento agua: etanol (R) y temperatura: a) 700 ºC, b) 675 ºC, c) 650 ºC. 68
Figura 13. Composición de intermedios estables de reacción a diferentes condiciones de R y temperatura para acetaldehído: a) 700 ºC, b) 675 ºC, c) 650 ºC y acetona: d) 700 ºC, e) 675 ºC, f) 650 ºC.....69
Figura 14. Composición de productos de reacción a diferentes condiciones de R y temperatura para hidrógeno: a) 700 ºC, b) 675 ºC, c) 650 ºC y metano: d) 700 ºC, e) 675 ºC, f) 650 ºC.....71
Figura 15. Composición de productos de reacción a diferentes condiciones de R y temperatura para CO: a) 700 ºC, b) 675 ºC, c) 650 ºC y CO2: d) 700 ºC, e) 675 ºC, f) 650 ºC. 73
Figura 16. Esquema general de las etapas de reformado de etanol con vapor. Primer análisis. 80

Figura 17. Ruta de reacción calculada y estructura del estado de transición para la ecuación 3-2. Las flechas rojas indican el posible movimiento de las especies correspondientes en la etapa de reacción. Las distancias marcadas están en Å..82
Figura 18. Rutas de reacción calculadas y estructuras de estado de transición para: a) Ecuación 3-4, b) Ecuación 3-19 y c) Ecuación 3-25. Las flechas rojas indican la dirección del movimiento de las especies correspondientes. Las distancias marcadas están en Å. 83
Figura 19. Ruta de reacción alternativa en la reacción de reformado de etanol. a) Descomposición directa de CH3CH2O a CH3 y HCHO, b) Reordenamiento del CH3 y el OH a CH3O y H.....85
Figura 20. Ruta de reacción calculada y estructura del estado de transición para la descomposición del agua en especies H y OH. Las flechas rojas representan la posible dirección de movimiento de aquellas en la etapa. Las distancias marcadas están en Å. 85
Figura 21. Rutas de reacción calculadas y estructuras de estado de transición para: a) Ecuación 3-20, b) Ecuación 3-21 y c) Ecuación 3-26. Las flechas rojas indican la dirección de movimiento de las especies. Las distancias marcadas están en Å. 87
Figura 22. Rutas de reacción calculadas y estructuras del estado de transición para la ecuación 3-22. Las flechas rojas indican la dirección de movimiento de las especies en la reacción. Las distancias marcadas están en Å. 89
Figura 23. Ruta de reacción calculada y estructura del estado de transición para la ecuación 3-23. Las flechas rojas indican la dirección del movimiento de las especies en la reacción. Las distancias marcadas están en Å. 90
Figura 24. Ruta de reacción calculada y estructura del estado de transición para la ecuación 3-24. Las flechas rojas indican la dirección de movimiento de las especies en la reacción. Las distancias marcadas están en Å. 90
Figura 25. Esquema de las etapas de reformado de etanol con vapor. Segundo análisis. 92
Figura 26. Validación del modelo cinético para R=4 y T=700 ºC. a) Conversión de etanol, b) Composición de productos de reacción, c) Concentración de H2 en productos, d) Composición de agua en productos. 122
Figura 27. Porcentajes de error para las variables predichas por el modelo cinético durante su validación a 700 ºC y R=4. 122
Figura 28. Perfiles de temperatura y concentración de etanol para un reactor de lecho empacado de 5cm de diámetro a diferentes temperaturas de alimento: a) y d) T=700 ºC, b) y e) T=675 ºC, c) y f) T=650 ºC. 131

Figura 29. Perfiles de temperatura y concentración de etanol para un reactor de pared de 1,25cm de diámetro a diferentes temperaturas de alimento: a) y d) T=700 ºC, b) y e) T=675 ºC, c) y f) T=650 ºC. 138
Figura 30. Diagrama de flujo del proceso integrado reformador - SOFC. Caso de estudio termodinámico. 142
Figura 31. Sub-diagrama de flujo para la SOFC en el proceso integrado reformador - SOFC. Caso de estudio termodinámico. 143
Figura 32. Efecto de la temperatura de reformado sobre a) Eficiencia del proceso, b) Energía producida por la SOFC. 145
Figura 33. Efecto de la temperatura y la relación de alimento (agua: etanol) de la etapa de reformado para el caso termodinámico sobre a) Energía producida por la SOFC, b) Eficiencia del proceso. 146
Figura 34. Diagrama de flujo del proceso integrado reformador - SOFC. Caso de estudio cinético. 149
Figura 35. Sub-diagrama de flujo para la SOFC en el proceso integrado reformador - SOFC. Caso de estudio cinético. 150
Figura 36. Variación de la eficiencia del proceso y de la potencia eléctrica entregada por la SOFC para R=6 en el reformado. Caso de estudio cinético. 153
Figura 37. Variación de la potencia de la SOFC, la cantidad de H2 adicional generado al interior de la pila y el rendimiento a CO en el reformado. a) Caso termodinámico, b) Caso cinético. 154
Figura 38. Efecto de la relación agua: etanol del reformado en la eficiencia y la potencia de la pila. a) Potencia SOFC - Eficiencia, b) Eficiencia - Calor precalentamiento - Potencia turbina de gas. 155
Figura 39. Efecto de la temperatura y la relación de alimento (agua: etanol) de la etapa de reformado para el caso cinético sobre a) Energía producida por la SOFC, b) Eficiencia del proceso. 156

Lista de tablas

Tabla 1. Condiciones utilizadas para los cálculos termodinámicos relacionados con el efecto del inerte sobre el sistema. 41
Tabla 2. Principales propiedades para los catalizadores pre-seleccionados para el reformado de etanol con vapor. 49
Tabla 3. Identificadores para las reacciones a usar en la elaboración de modelo cinético. 112
Tabla 4. Parámetros estimados para el modelo cinético desarrollado de reformado de etanol con vapor. 119
Tabla 5. Parámetros calculados para el modelo cinético desarrollado de reformado de etanol con vapor. 120
Tabla 6. Valores de las constantes incluidas en los balances de masa y el de energía para el reactor de lecho empacado. 129
Tabla 7. Efectos térmicos y de desempeño de la reducción del diámetro de tubo para un reactor de lecho empacado. 133
Tabla 8. Valores de las constantes incluidas en los balances de masa y el de energía para el reactor de pared. 135
Tabla 9. Condiciones de operación para las corrientes principales del diagrama de flujo para el proceso integrado reformador - SOFC. Caso termodinámico. 141
Tabla 10. Valores de energía involucrados en el cálculo de la eficiencia del sistema reformado - SOFC con R=6 y T=700 ºC. Caso termodinámico. 144
Tabla 11. Condiciones de operación para las corrientes principales del diagrama de flujo para el proceso integrado reformador - SOFC. Caso cinético. 148
Tabla 12. Valores de energía involucrados en el cálculo de la eficiencia del sistema reformado - SOFC con R=6 y T=700 ºC. Caso cinético. 151

Lista de anexos

ANEXO A: Reformado de etanol sobre superficies de Co (0001): Un estudio DFT 175
Métodos computacionales 175
Ruta de reacción evaluada 176
Adsorción superficial 177

RESUMEN

TITULO: MODELAMIENTO DEL SISTEMA REFORMADO DE BIOETANOL A HIDRÓGENO – PILA DE COMBUSTIBLE PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA[*]

AUTORA: LILIANA CRISTINA HERNÁNDEZ BELLO[†]

PALABRAS CLAVES: Bioetanol, reformado con vapor, modelamiento cinético, cálculos DFT, simulación de procesos, síntesis de procesos.

DESCRIPCIÓN:

En el trabajo de investigación que se describe a continuación se elaboró un nuevo modelo cinético para el proceso de reformado de bioetanol con vapor donde se incluyen dos de sus principales intermedios estables de reacción: acetaldehído y acetona para, con base en este modelo, evaluar la importancia relativa de dichos componentes en el diseño integrado de un sistema que usa pilas de combustible de óxido sólido en la generación de energía eléctrica. Este objetivo se llevó a cabo mediante una selección inicial de un catalizador activo, estable y selectivo a hidrógeno con fase activa basada en un metal no noble, cuyo desempeño se evaluó experimentalmente a diferentes condiciones de temperatura, relación de alimento agua: etanol y tiempo espacial y, sobre el que se configuró del mecanismo de reacción considerando: las propiedades exhibidas tanto por la fase activa como por el soporte del catalizador, la intervención explícita de especies agua y/o sus derivados y la presencia de intermedios estables de reacción observados durante la experimentación. Posteriormente, se construyó un modelo cinético tipo LH-HW haciendo la respectiva presunción de la(s) etapa(s) controlante(s), calculando las constantes de equilibrio necesarias y elaborando el correspondiente ajuste de parámetros cinéticos y de adsorción. El conjunto de ecuaciones algebraicas obtenido, se validó para un banco de condiciones experimentales adicionales a las usadas durante su elaboración. Finalmente, se evaluó el desempeño del sistema, haciendo una comparación tanto bajo condiciones termodinámicas como cinéticas, en la etapa de reformado, previa definición del tipo de reactor, junto con algunas de sus dimensiones, así como la síntesis de un diagrama de flujo para el proceso, encontrándose que la presencia de intermedios estables de reacción en la etapa de reformado afecta significativamente las decisiones de diseño del proceso completo.

[*] Tesis doctoral

[†] Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Posgrado en Ingeniería Química. Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov

SUMMARY

TITLE: MODELING OF A SYSTEM BIOETHANOL STEAM REFORMING – FUEL CELLS FOR ELECTRICITY PRODUCTION[*]

AUTHOR: LILIANA CRISTINA HERNÁNDEZ BELLO[†]

KEYWORDS: Bioethanol, steam reforming, kinetic modeling, DFT, process simulation, process synthesis.

DESCRIPTION:

A new kinetic model for bioethanol steam reforming was developed. Main reaction intermediates such as acetaldehyde and acetone were included in the model, with the aim of determinate its importance on the integrated design of a process to produce electricity by solid oxide fuel cells fed with hydrogen. This target was reached beginning with the selection of an active, stable and selective catalyst based on a non-noble metal. Next, the catalyst was tested for some temperatures, water: ethanol molar ratios and spatial times. With basis in those results, a reaction mechanism was proposed taking into account: the properties of the active phase and support, the participation of water as well as its derived chemical species and the presence of stable reaction intermediates, observed experimentally. Then, a LH-HW kinetic model was made by assuming the respective controlling steps, calculating the equilibrium constants and estimating the kinetic and adsorption constants. This set of algebraic equations was validated for some additional conditions different to those used when the model was done. After that, a kind of reactor was defined and a process flow sheet was made. Finally, the performance of the system was evaluated by comparison between thermodynamic and kinetic conditions for the bioethanol steam reforming step. As a main result, it was evidenced that the presence of stable reaction intermediates on the steam reforming affects the design decisions in a significant way, through the process.

[*] Ph. D. Thesis

[†] Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Postgraduate. Advisor: Viatcheslav Kafarov, Dr. Sc.

Introducción

Día a día crece la demanda energética, y con ella, disminuyen las materias primas asociadas a la economía de los combustibles fósiles. Desde el punto de vista económico, el uso de este tipo de recursos pone a algunas naciones bajo la influencia de otras: aquellas que los ofrecen. Los mercados del tercer mundo son especialmente susceptibles a este hecho, debido a que sus necesidades de desarrollo, implican un crecimiento en la implementación de sistemas de generación de energía que mejoren sus economías. Por otra parte, desde el punto de vista ambiental, las emisiones provenientes del uso de combustibles fósiles deterioran de forma significativa la calidad del aire en todo el mundo y sus subproductos carbonáceos contribuyen a cambios significativos en el clima global.

La problemática mencionada ha ocasionado el encausamiento de esfuerzos importantes, en diferentes lugares del mundo, hacia el uso de fuentes de energía, renovables y sostenibles, así como el desarrollo de nuevas tecnologías para generación de energía que sean más eficientes. Dentro de las opciones energéticas renovables más conocidas se encuentran los biocombustibles, con los cuales es posible aprovechar la energía solar de forma indirecta. Los biocombustibles se pueden obtener a partir de subproductos de plantas, animales o microorganismos y su utilización es similar al de los combustibles fósiles. El principal desafío a superar con respecto al uso de los biocombustibles, radica en la disponibilidad de una materia prima que facilite su producción en las cantidades suficientes para que sea posible su adopción a larga escala. Este aspecto es muy importante en el marco de la sostenibilidad, debido a que es necesario que estas fuentes no se agoten con el tiempo, y de paso, no se afecte los ciclos de vida de las especies existentes.

Así mismo, en la actualidad se ha incrementado el interés en desarrollar tecnologías y equipos más eficientes para la producción de energía debido a que los procesos convencionales suelen usar una etapa intermedia de combustión, la

cual posee tanto desventajas ambientales como de eficiencia del proceso. Dentro de las tecnologías existentes para la generación de energía eléctrica, quienes registran una mayor eficiencia son las pilas de combustible, puesto que transforman la energía química contenida en una sustancia (denominada combustible) vía electroquímica, directamente en electricidad.

Las pilas de combustible suelen alimentarse con hidrógeno, el cual es un combustible promisorio gracias a su combustión limpia y a su alto poder calorífico másico estándar (121 MJ/kg)[1] aunque, aún son importantes los problemas relacionados con su almacenaje y manipulación debido a sus propiedades fisicoquímicas. De las diversas estrategias para el almacenamiento de hidrógeno las más conocidas son su envasado como gas a alta presión o líquido a alta presión y baja temperatura; aunque este tipo de procesamiento consume grandes cantidades de energía. Otras alternativas como la fisisorción sobre materiales ultraporosos implica, además, la disponibilidad de grandes espacios para su bodegaje.

La presencia del hidrógeno en la estructura química de diversas sustancias existentes en la naturaleza se considera también una forma de almacenamiento, en este caso química y disponible en compuestos como hidruros, alcoholes e hidrocarburos. Estos últimos poseen la mayor capacidad de almacenamiento químico de hidrógeno, pero provienen de fuentes no renovables. Los alcoholes le siguen a los hidrocarburos en su contenido de hidrógeno, aunque unos tienen origen en recursos no renovables como el metanol y otros pueden ser de procedencia renovable como el etanol (bioetanol). De aquí que éste último aparece como una alternativa atractiva para la producción de hidrógeno. El bioetanol posee ventajas adicionales como su fácil transporte, baja toxicidad y amplia posibilidad de obtención en grandes cantidades a partir de biomasa, lo cual le infiere un carácter renovable.

[1] Aguer, M. Miranda, A. El hidrógeno, fundamento de un futuro equilibrado. Ediciones Díaz de Santos S. A, España, 2005.

Las premisas anteriores han motivado diversas investigaciones en estos temas, dentro de las cuales se cuentan los proyectos “Pilas de combustible a hidrógeno producido a partir de bioetanol” (CYTED IV.21 con código UNESCO 332202 ejecutado de 2002 a 2006) y “Modelamiento, integración y optimización del sistema de reformado de bioetanol a hidrogeno - pila de combustible para la generación de energía eléctrica” (COLCIENCIAS - CITMA (Cuba) llevado a cabo de 2006 a 2008), los cuales dieron origen al presente trabajo de tesis doctoral.

En esta temática se reportan algunos trabajos de investigación, donde una primera aproximación fue la elaborada por Tsiakaras y Demin[2] quienes evaluaron termodinámicamente el desempeño de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) alimentada con productos de reacción en estado de equilibrio resultado del procesamiento de bioetanol mediante reformado con vapor, reformado con CO_2 y oxidación parcial, a diferentes temperaturas y utilizando relaciones etanol: oxidante justo por encima del límite de formación de carbón. Estos autores encontraron mayores eficiencias para la SOFC cuando se ingresaban productos en equilibrio provenientes del reformado de etanol con vapor. Posteriormente, Douvartzides y colaboradores[3] propusieron un esquema para el proceso de reformado de etanol con vapor – SOFC, sobre el cual se maximizó la eficiencia de conversión de la energía proveniente del etanol en electricidad mediante un análisis energético-exergético, considerando el sistema como una planta de potencia compuesta por la SOFC, el reformador, un equipo de post-combustión, un vaporizador y dos intercambiadores de calor. Este trabajo también fue llevado a cabo desde un punto de vista netamente termodinámico.

[2] Tsiakaras, P. Demin, A. Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol. Journal of Power Sources 102 (2001) 210-217.

[3] Douvartzides, S. Coutelieris, F. Tsiakaras, P. On the systematic optimization of ethanol fed SOFC-based electricity generating systems in terms of energy and exergy. Journal of Power Sources 114 (2003) 203-212.

La inclusión de algunas de las limitaciones cinéticas presentes en el proceso fue realizada por Arteaga y colaboradores[4], quienes simularon el sistema reformado de etanol con vapor – SOFC incluyendo un modelo cinético desarrollado para un catalizador de Ni/Al_2O_3 donde fueron tenidos en cuenta los principales productos para la reacción de reformado: metano, CO, CO_2 e hidrógeno; junto con un producto secundario: el carbono; es decir, los productos de reacción más estables predichos en los análisis termodinámicos[5] [6].

Evidencia experimental reportada en la literatura muestra que durante la reacción de reformado de etanol con vapor se generan diversos productos secundarios (acetaldehído, etil-éter, acetona, ácido acético, acetato de etilo, etileno, formaldehido, metano, CO, CO_2, H_2, benceno, crotonaldehído, etano)[7] [8] [9], donde unos son más abundantes que otros de acuerdo con las condiciones de operación (producción de acetaldehído y acetona a bajas temperaturas)[10] o la composición del catalizador (aldehídos y cetonas se forman preferencialmente sobre catalizadores básicos, mientras que olefinas y éteres se favorecen en presencia

[4] Arteaga, L. E. Peralta, L. M. 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.

[5] Vasudeva, K. Mtra, N. Umasankar, P. Dhingra, S. C. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis. International Journal of Hydrogen Energy 21 (1996) 13-18.

[6] Fishtik, I. Alexander, A. Datta, R. Geana, D. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. International Journal of Hydrogen Energy 25 (2000) 31-45.

[7] Profeti, L. P.R. Ticianelli, E. A. Assaf, E. M. Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al_2O_3 catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals. Journal of Power Sources 175 (2008) 482-489.

[8] Raskó, J. Hancz, A. Erdohelyi, A. Surface species and gas phase products in steam reforming of ethanol on TiO_2 and Rh/TiO_2. Applied Catalysis A: General 269 (2004) 13-25.

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

[10] Benito, M. Sanz, J. L. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, R. Daza, L. Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. Journal of Power Sources 151 (2005) 11-17.

de sitios ácidos)[11], y que algunos de ellos podrían considerarse como intermedios estables de reacción (acetaldehído y acetona)[12].

En la literatura aún no se encuentran reportados estudios donde se evalúe el posible impacto de la presencia de intermedios estables de la reacción de reformado de etanol con vapor sobre su desempeño. Tampoco, acerca de los efectos que podría tener sobre procesos aguas abajo que se alimenten con sus productos de reacción, ni las posibles implicaciones de diseño en un sistema para generación de energía eléctrica que opere con pilas de combustible alimentadas con hidrógeno obtenido por esta ruta. Por tanto, en la presente investigación se elabora un nuevo modelo cinético para el proceso de reformado de bioetanol con vapor donde se incluyen dos de sus principales intermedios estables de reacción: acetaldehído y acetona para, con base en este modelo, poder evaluar la importancia relativa de dichos componentes en el diseño integrado de un sistema que usa pilas de combustible de óxido sólido en la generación de energía eléctrica.

De aquí se plantea como objetivo general de la investigación: "Desarrollar un modelo cinético para el reformado de bioetanol con vapor a hidrógeno teniendo en cuenta la presencia de intermedios estables de reacción y evaluar su influencia en el diseño de un sistema que produce energía eléctrica mediante pilas de combustible de óxido sólido". A partir éste se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Seleccionar un catalizador para el proceso de reformado de bioetanol con vapor, con el cual se logren tanto conversiones completas de bioetanol como selectividades altas a hidrógeno.

[11] Abu-Zied, B.M. El-Awad, A.M. The synergism of cadmium on the catalytic activity of Cd–Cr–O system II. Ethanol decomposition, catalysts reducibility, and in situ electrical conductivity measurements. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 176 (2001) 227-246.

[12] Benito, M. Padilla, R. Serrano-Lotina, A. Rodríguez, L. Brey, J.J. Daza, L. The role of surface reactions on the active and selective catalyst design for bioethanol steam reforming. Journal of Power Sources 192 (2009) 158-164.

- Definir la participación de intermedios estables como el acetaldehído y la acetona en el mecanismo que posiblemente siga la reacción.
- Elaborar un modelo cinético para la reacción de reformado de bioetanol con vapor.
- Establecer la influencia de la formación de intermedios estables durante la etapa de obtención de hidrógeno mediante reformado de bioetanol, sobre el diseño de un sistema para generación de electricidad.

Para la consecución de los objetivos mencionados se ejecutó la metodología de trabajo que se describe, brevemente, a continuación.

Se parte de una revisión inicial del estado del arte de catalizadores usados para el reformado de bioetanol con vapor a partir de la cual se selecciona uno de ellos para el proceso, teniendo en cuenta que la evaluación de su desempeño no haya sido realizada usando gas de arrastre, que muestre una alta conversión de bioetanol y selectividad a hidrógeno, y que su composición esté basada preferiblemente en metales no nobles. Seguida por la realización de una secuencia de experimentos para evaluar el desempeño del catalizador seleccionado a diferentes condiciones de temperatura, relación de alimento agua: etanol y tiempo espacial. A continuación se configura del mecanismo seguido por el reformado de bioetanol con vapor mediante revisión del estado del arte relacionada con las posibles rutas de reacción considerando: su compatibilidad con las propiedades exhibidas tanto por la fase activa como por el soporte del catalizador, la intervención explícita de especies agua y/o sus derivados y la presencia de intermedios estables de reacción observados durante la experimentación. Posteriormente, se construye un modelo cinético tipo LH-HW a partir del mecanismo de reacción definido anteriormente haciendo la respectiva presunción de la(s) etapa(s) controlante(s), calculando las constantes de equilibrio necesarias y elaborando el correspondiente ajuste de parámetros cinéticos y de adsorción que haya a lugar. El conjunto de ecuaciones algebraicas obtenido, se valida posteriormente para un banco de condiciones experimentales adicionales a

las usadas durante su elaboración. Y, finalmente, se evalúa el desempeño de un sistema para la generación de energía eléctrica mediante pilas de combustible de óxido sólido alimentadas con hidrógeno obtenido por reformado de bioetanol con vapor, utilizando como herramienta de simulación el software Aspen-HYSYS. La comparación se realiza tanto para condiciones termodinámicas como cinéticas, en la etapa de reformado, previa definición del tipo de reactor, junto con algunas de sus dimensiones, y síntesis de un diagrama de flujo para el proceso.

Con base en la metodología desarrollada el presente escrito se divide en 5 capítulos. En el primero se recopilan algunos conceptos generales relacionados con los temas a tratar a lo largo del documento. El segundo aborda la estrategia ejecutada durante el proceso de selección de un catalizador para el reformado de bioetanol con vapor, así como una breve discusión acerca de las implicaciones de la presencia de un gas de arrastre en el sistema de reacción. En el tercero se define el mecanismo a seguir por la reacción de reformado con apoyo de un análisis del estado del arte, y la presentación de algunos cálculos usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). El cuarto describe la elaboración del nuevo modelo cinético propuesto y el quinto hace alusión a los efectos que tiene sobre el diseño y desempeño del sistema reformador – SOFC, el modelo cinético construido.

Adicionalmente, es de resaltar que los resultados obtenidos durante el desarrollo del trabajo de investigación, que se describe a continuación, dieron origen a 3 publicaciones en revistas internacionales, 2 capítulos de libro y 10 ponencias en eventos nacionales e internacionales.

1. Generalidades

En el presente capítulo se tratarán brevemente algunos ítems que permiten contextualizar la temática del trabajo de investigación desarrollado en el campo del diseño de aplicaciones estacionarias para generación distribuida de energía eléctrica teniendo en cuenta aspectos como: la importancia técnica del uso de pilas de combustible de alta temperatura con el fin de aprovechar su alta eficiencia, la propuesta del uso de bioetanol como portador de hidrógeno para su posterior uso en éstas y las técnicas de transformación que pueden usarse para lograrlo.

1.2. Producción de energía eléctrica: sistemas convencionales versus pilas de combustible

En la actualidad una de las formas de energía más ampliamente usada en diferentes sectores es la eléctrica, gracias a su controlabilidad y versatilidad (Barrero, 2004). La forma más importante, en cuanto a potencia instalada, de producir energía eléctrica es la conversión mecánica-eléctrica, la cual se basa en el accionamiento de un generador eléctrico por un motor térmico o hidráulico (Bermúdez, 2000). Los motores térmicos que suelen usarse son las turbinas de vapor (ciclo de Rankine), las turbinas de gas (ciclo de Brayton) o los motores de pistón (ciclo de Diesel o de Otto). Estos sistemas convencionales transforman la energía química de un combustible fósil en trabajo, pasando a través de una etapa intermedia de producción de energía térmica la cual se lleva a cabo mediante combustión. Dicho esquema de transformación posee desventajas tanto ambientales como de eficiencia energética. Las ambientales están asociadas al uso de combustibles fósiles, lo cual genera emisiones de gases contaminantes como SO_X, CO y CO_2, y a su transformación a elevadas temperaturas en presencia de aire, la cual a su vez causa emisiones de NO_X. En cuanto a la eficiencia de estos procesos, la ruta de conversión de energía descrita conlleva pérdidas significativas de la misma, (que de otra manera podrían emplearse en

forma de trabajo) las cuales se deben principalmente a los mecanismos de intercambio de energía extremadamente irreversibles que se dan entre las moléculas de los diferentes gases presentes en la cámara de combustión.

De otra parte, una de las tecnologías para generación eléctrica con un gran potencial de uso son las pilas de combustible. Éste es un equipo de conversión electroquímica que produce electricidad a partir de fuentes externas de combustible (del lado del ánodo) y de oxidante (del lado del cátodo) que reaccionan en presencia de un electrolito. Las pilas de combustible pueden virtualmente operar de forma continua tanto como se mantenga el flujo de combustible y oxidante. El combustible más usado en ellas es el hidrógeno quien reacciona de forma controlada con oxígeno del aire de acuerdo con la siguiente reacción:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + electricidad + calor \tag{1-1}$$

Para este proceso electroquímico el cambio en la energía libre de Gibbs, es la energía disponible útil en forma de energía eléctrica a la temperatura del proceso. Por tanto, la eficiencia ideal de una pila de combustible se calcula mediante la ecuación:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \tag{1-2}$$

Teniendo en cuenta que a las condiciones estándar de 25 °C y 1 atmósfera de presión, la energía química de la reacción de oxidación del hidrógeno es de 285,8 kJ/mol y la energía libre disponible como trabajo útil es de 237,1 kJ/mol, la eficiencia térmica de una pila de combustible ideal que opera de forma reversible con hidrógeno y oxígeno puros es de 0,83 (EG&G, 2000). A diferencia de las máquinas térmicas, las pilas de combustible no están restringidas por la eficiencia máxima del ciclo de Carnot debido a que estas no operan como un ciclo de potencia.

Comparativamente, es posible obtener una mayor eficiencia energética con las pilas de combustible versus los ciclos convencionales de potencia eléctrica, debido a que las primeras transforman la energía química contenida en un combustible, vía electroquímica, directamente en electricidad. Como resultado, la conversión y transporte de la energía es más racional y se presentan menos pérdidas energéticas. Gráficamente, estas diferencias se aprecian en la Figura 1 (Zabalza et al., 2005) donde se observa que para potencias inferiores a 10 MW la pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC) registra una eficiencia superior a la de los ciclos térmicos que usan motores diesel y de gas, y la pila de combustible de óxido sólido (SOFC) muestra un rendimiento eléctrico superior al de los ciclos de potencia de Brayton (turbina de gas), Rankine (planta de vapor) y combinado (Rankine-Brayton) para potencias mayores a 10 MW.

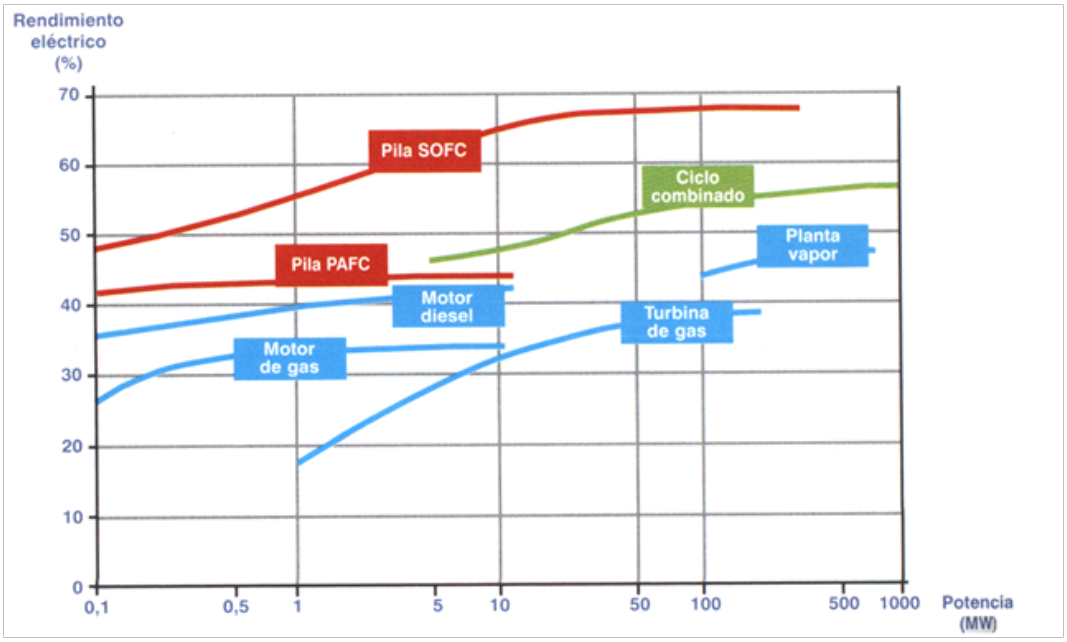


Figura 1. Rendimiento eléctrico de algunas tecnologías para la generación de energía eléctrica.

1.3. Pilas de combustible de óxido sólido

La denominación de este tipo de pila de combustible se basa la utilización de un electrolito cerámico, duro y no poroso que normalmente es óxido de zirconio estabilizado con yitirio. El ánodo suele ser una mezcla metal – cerámico: Ni-ZrO2, y el cátodo manganita de lantano dopado con estroncio o selenio. Las pilas de óxido sólido operan a elevadas temperaturas (alrededor de los 1000 ºC), lo cual hace que no sea necesario el uso de metales nobles como electrocatalizadores (Lucas-Martínez, 2007). Algunos autores consideran que estos equipos son los más eficientes en la conversión electroquímica de la energía contenida en los hidrocarburos, a electricidad (Singhal et al., 2003). Sus principales aplicaciones son estacionarias en sistemas de generación distribuida de energía eléctrica, ya sea solas, ó contenidas en arreglos híbridos con micro-turbinas de gas (SOFC-GT), e incluso en esquemas de cogeneración de energía y calor (CHP), logrando eficiencias del 55, 70 y 90%, respectivamente (Milewski et al., 2011).

Las pilas de combustible de óxido sólido procesan hidrógeno como combustible de acuerdo con la ecuación 1-1 y en la forma en que se muestra en la Figura 2 (Lucas-Martínez, 2007). Aunque gracias a su alta temperatura de operación es posible lograr el reformado interno de otros combustibles, como metano, de acuerdo con la ecuación 1-3 y la ecuación 1-4 (reacción de desplazamiento de agua).

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad (1\text{-}3)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (1\text{-}4)$$

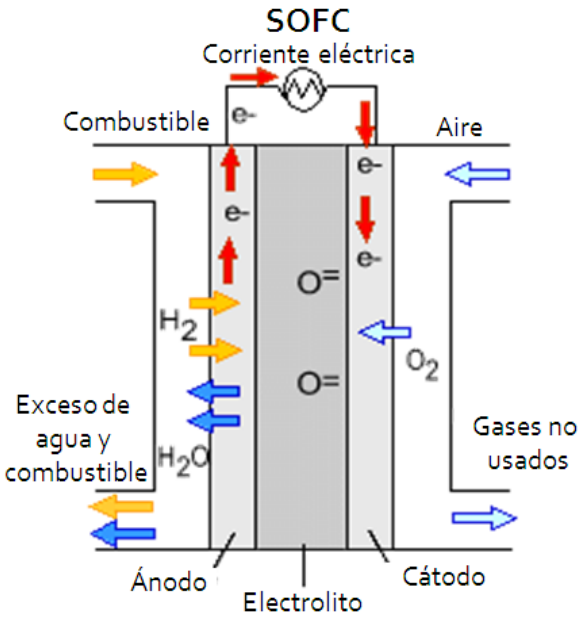


Figura 2. Esquema general de funcionamiento de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC).

Adicionalmente, también se reporta como factible el procesamiento electroquímico de metano en la superficie del ánodo, en ausencia de agua, mediante las reacciones descritas por las ecuaciones 1-5 a 1-7 (Bove et al., 2008).

$$CH_4(g) + 4O^{2-} \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) + 8e^- \quad (1\text{-}5)$$

$$CH_4(g) + 3O^{2-} \rightarrow CO(g) + 2H_2O(g) + 6e^- \quad (1\text{-}6)$$

$$CO(g) + O^{2-} \rightarrow CO_2(g) + 2e^- \quad (1\text{-}7)$$

1.4. Bioetanol como fuente de hidrógeno

El hidrógeno es el elemento químico más liviano que existe y posee la mejor relación energía - masa de cualquier combustible. Por esta razón, puede ser económicamente competitivo con la gasolina o el diesel en medios de transporte. Además, es completamente no contaminante (en principio), puesto que su

combustión en aire produce solamente agua. La economía del hidrógeno está basada en estas premisas y se perfila como una estrategia para resolver los efectos negativos del uso de combustibles fósiles en medios de transporte, entre otros usos finales donde se emita carbono a la atmósfera. Debido a que el hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, su carácter de combustible limpio sólo se mantendrá si se obtiene a partir de fuentes renovables.

Hoy en día en la mayoría de los casos, la producción de hidrógeno es cautiva (debido a que es una sustancia de difícil manejo, almacenamiento y transporte) y la tecnología utilizada para su producción es el fraccionamiento de hidrocarburos, principalmente metano. Pero, el uso de crudo o gas natural (combustibles fósiles) como fuente de hidrógeno, causa polución en el proceso y hace nulo el valor del uso de una pila de combustible en una etapa posterior.

El bioetanol, como combustible proveniente de fuentes renovables, es una sustancia que ha despertado el interés en su uso como materia prima en la producción de hidrógeno tanto para aplicaciones móviles como estacionarias. Este alcohol posee un contenido de hidrógeno por unidad de masa en su estructura química superior al de la mayoría de los hidruros pero inferior al de los hidrocarburos parafínicos como se observa en la Figura 3 (Crabtree, 2005). De hecho, supera ligeramente al metanol (102,91 kg H_2/m^3 etanol contra 98,98 kg H_2/m^3 metanol), una sustancia empleada como portador de hidrógeno en pilas de combustible para pequeñas aplicaciones (Liu et al., 2009), pero de origen petroquímico.

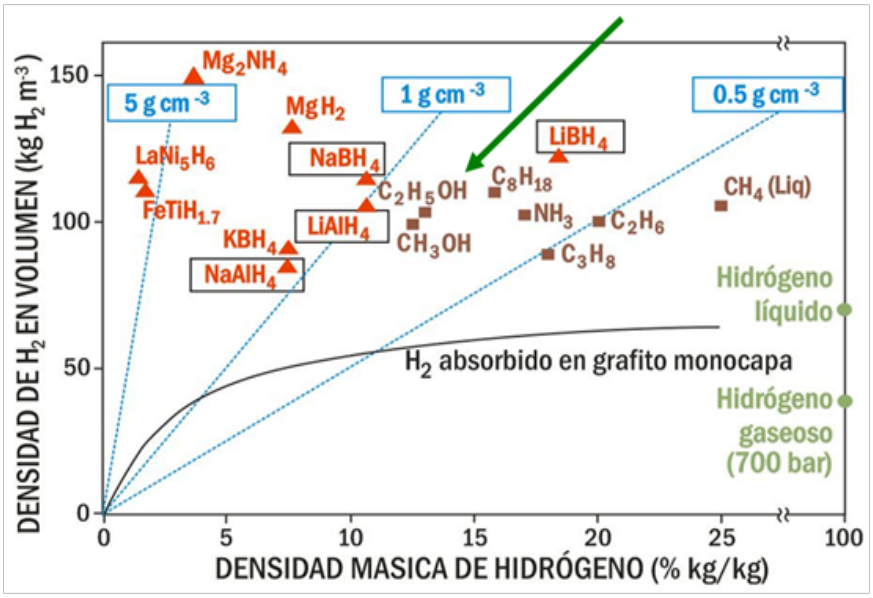


Figura 3. Almacenamiento de hidrógeno en densidad másica y volumétrica para diferentes métodos.

1.5. Producción de hidrógeno a partir de etanol

La técnica más ampliamente usada en la obtención de hidrógeno a partir de compuestos orgánicos es el reformado, el cual puede llevarse a cabo en diferentes formas de acuerdo al agente oxidante que se emplee: vapor de agua, CO_2 u O_2.

El reformado con vapor de agua es una reacción endotérmica que se favorece a temperaturas alrededor de los 800 ºC y a baja presión. Con esta técnica se suelen obtener los mayores rendimientos a hidrógeno: teórico de 6 moles de H_2/ mol etanol consumida, de acuerdo con la ecuación 1-8 (Benito et al., 2005), y un máximo termodinámico de 4,5 a 800 ºC y 1 atm, con una relación agua: etanol = 3.

$$CH_3CH_2OH + 3H_2O \leftrightarrow 6H_2 + 2CO_2 \qquad (1\text{-}8)$$

En el reformado seco se emplea CO_2 como oxidante para la obtención de CO e hidrógeno. Es una reacción aún más endotérmica que la efectuada con vapor y suele llevarse a cabo a los 900 ºC. Su rendimiento teórico es de 3 moles de H_2/

mol etanol consumida, según la ecuación 1-9 (Hu et al., 2009), el cual se logra termodinámicamente a 1300 ºC y 1 atm, con una relación CO_2: etanol = 1.

$$CH_3CH_2OH + CO_2 \leftrightarrow 3H_2 + 3CO \quad (1\text{-}9)$$

Con la oxidación parcial es posible producir hidrógeno sin aporte de energía externa, pues es una reacción exotérmica, con la que se logran temperaturas de hasta 1400 ºC utilizando oxígeno puro. El rendimiento teórico de acuerdo con la ecuación 1-10 (Christensen et al., 2004) es de 3 moles de H_2/ mol etanol consumida que termodinámicamente se obtiene a 1300 ºC y 1 atm con una relación O_2: etanol = 0,5.

$$CH_3CH_2OH + \tfrac{1}{2}O_2 \leftrightarrow 2CO + 3H_2 \quad (1\text{-}10)$$

El reformado autotérmico es una combinación del que se practica con vapor de agua y la oxidación parcial. Así, la segunda reacción suministra la energía necesaria para llevar a cabo la primera. Con base en la ecuación 1-11 (Youn et al., 2008) su rendimiento teórico es de 5 pero muestra un máximo termodinámico posible de de 3,6 moles de H_2/ mol etanol consumida a 800 ºC y 1 atm con una relación O_2: H_2O: etanol = 0,5: 2: 1.

$$CH_3CH_2OH + \tfrac{1}{2}O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 5H_2 + 2CO_2 \quad (1\text{-}11)$$

1.6. Referencias

Barrero, F. Sistemas de energía eléctrica. Thomson. Madrid. 2004.

Benito, M. Sanz, J. L. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, R. Daza, L. Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. Journal of Power Sources. 151 (2005) 11-17.

Bermúdez, V. Tecnología energética. Ediciones de la Universidad Politécnica de Valencia. Valencia. 2000.

Bove, R. Ubertini, S. Modeling solid oxide fuel cells: methods, procedures and techniques. Springer. Naples (Italy). 2008.

Christensen, D. O. Silveston, P. L. Croiset, E. Hudgins, R. R. Production of hydrogen from the noncatalytic partial oxidation of ethanol. Industrial Engineering Chemical Research. 43 (2004) 2636-2642.

Crabtree, G. The hydrogen economy. www.physicstoday.org/vol-57/iss-12/p39.html, 2005.

EG&G Services Parsons. FUEL CELLS HANDBOOK. Inc. Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Fifth edition, Morgantown, 2000.

Hu, X. Lu, G. Syngas production by CO2 reforming of ethanol over Ni/Al2O3 catalyst. Catalysis Communications. 10 (2009) 1633-1637.

Liu, H. Zhang, J. Electrocatalysis of direct methanol fuel cells: from fundamentals to applications. Wiley-VCH. Weinheim (Germany). 2009.

Lucas-Martínez, A. Termotécnia básica para ingenieros químicos: procesos termodinámicos y máquinas. Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha. Albacete. 2007.

Milewski, J. Swirski, K. Santarelli, M. Leone, P. Advanced methods for solid oxide fuel cell modeling. Springer. London. 2011.

Singhal, S. C. Kendall, K. High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications. Elsevier. Amsterdam. 2003.

Youn, M. H. Seo, J. G. Park, S. Jung, J. C. Park, D. R. Song, I. K. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni catalysts supported on ZrO_2: Effect of preparation method of ZrO_2 support. International Journal of Hydrogen Energy. 33 (2008) 7457-7463.

Zabalza, I. Valero, A. Scarpellini, S. Hidrógeno y pilas de combustible: Estado de la técnica y posibilidades en Aragón. Zaragoza: Fundación para el desarrollo de las nuevas tecnologías del hidrógeno en Aragón, 2005.

2. Un catalizador para el reformado de bioetanol con vapor

En el presente capítulo se describe el proceso de selección realizado durante la elección un catalizador activo y estable para el reformado de etanol con vapor. Inicialmente, se partió de una revisión del estado del arte, donde se identifican las condiciones a las que fueron evaluados diferentes catalizadores para la reacción bajo estudio. Luego, se analizó la importancia relativa de la realización de experimentos utilizando gas de arrastre, como una condición operativa durante los procedimientos reportados en la literatura, para el sistema y sus efectos sobre el rendimiento a H_2 y la distribución de productos de reacción. Una vez definidos los criterios de filtración se escogió finalmente el catalizador sobre el cual posteriormente se desarrollará un nuevo modelo cinético basado en el mecanismo que se propone en apartados posteriores.

2.1. Catalizadores utilizados para la producción de hidrógeno mediante reformado: una revisión del estado del arte

De acuerdo con diferentes estudios reportados en la literatura, se encuentra que se ha probado una gran variedad de catalizadores para el reformado de etanol con vapor usando fases activas metálicas de rodio, platino, níquel, cobalto, zinc, hierro, cobre, oro, paladio y rutenio, promovidos en algunos casos por metales alcalinos (potasio, sodio y litio) y soportadas en diversos óxidos metálicos como Al_2O_3, CeO_2, MgO, SiO_2, ZnO, ZrO_2, TiO_2, V_2O_5, La_2O_3, Sm_2O_3, Y_2O_3. A continuación se presenta un resumen de dichos trabajos clasificados de acuerdo al material de la fase activa.

2.1.1. Catalizadores basados en metales nobles

2.1.1.1. Paladio

Pruebas realizadas sobre un catalizador comercial de paladio sobre alúmina mostraron una selectividad a hidrógeno del 95% para temperaturas cercanas a los 650 ºC, con una mínima producción de CO a 450 ºC, empleando gas de arrastre para el ingreso de la mezcla agua: etanol al reactor. Así mismo una prueba de estabilidad realizada por 30 h a 600 ºC con una relación molar agua: etanol (R) = 9 no evidenció reducción alguna en la actividad del catalizador (Goula et al., 2004). Esta misma fase activa también fue probada en soportes de ZnO y SiO_2, de los cuales con el Pd/ZnO se encontró una mayor selectividad a hidrógeno (97%) con conversión total a 450 ºC usando R = 13 y argón como diluyente en una proporción inerte: agua + etanol (R') = 4 (Casanovas et al., 2006).

2.1.1.2. Rodio

En varios trabajos se encuentran evaluaciones del desempeño de catalizadores de rodio sobre: i) alúmina (Rh/Al_2O_3) a altas temperaturas (650 ºC) donde a una R = 8,4, mezclada con 20 cm^3/min de nitrógeno, se reportó una conversión del 100% sin formación de coque (Cavallaro, 2000); ii) óxidos metálicos de tierras raras: Rh/CeO_2, Rh/ZrO_2 y Rh/CeO_2-ZrO_2 (Ce/Zr = 4,2 y 1) donde a 450 ºC, R = 8 y 3 L/h de argón (R' = 35) se exhibieron rendimientos hasta de 5,8 mol H_2/ mol etanol (Diagne et al., 2004, Diagne et al, 2002) y iii) combinaciones de estos soportes probados a 600 ºC y R = 3, con un 48,8 % v/v de nitrógeno, donde se encontró el siguiente orden decreciente de acuerdo con la actividad mostrada del catalizador: $Rh/Ce_{0,63}Zr_{0,37}O_2$ > Rh/CeO_2-gamma-Al_2O_3 > Rh/CeO_2 > Rh/gamma-Al_2O_3. Es de resaltar que en este caso se reporta una composición de H_2 en base seca para el catalizador de Rh/gamma-Al_2O_3 de 73,5 %, el cual es un valor sorpresivamente superior al calculado por los mismos autores para la distribución de productos de reacción en el equilibrio: 64,7 % (Aupretre et al., 2002).

2.1.2. Catalizadores basados en metales no nobles

2.1.2.1. Cobalto

En la literatura se encuentra un buen número de trabajos donde se usaron catalizadores de cobalto y se compararon diferentes tipos de soportes, obteniéndose resultados diferentes de acuerdo con el estudio. A 400 ºC y R = 3 para catalizadores de Co/Al_2O_3, Co/SiO_2 y Co/MgO Batista y colaboradores obtuvieron conversiones entre 74 y 99 %. Además, se sugiere que los CoO son sitios activos para el reformado de etanol con vapor (Batista et al., 2004). Llorca y colaboradores reportaron 100 % de conversión y un rendimiento de 5,1 mol de H_2/ mol de etanol para el catalizador Co/ZnO a 450 ºC, R = 13 y R' = 28 con productos de reacción libres de CO. Adicionalmente en este estudio se muestra que para R' > 1 se obtienen conversiones inferiores al 100% las cuales se reducen, junto con la composición H_2 y CO_2, con la disminución de R', favoreciendo, además, la aparición de acetaldehído (Llorca et al., 2002). Este catalizador promovido con sodio resultó en uno más estable y resistente a la desactivación reduciendo la deposición de coque y mejorando la producción de H_2 a 5,8 mol de H_2/ mol de etanol bajo las mismas condiciones de temperatura y relación de alimento (Llorca et al., 2004). Un estudio comparativo de catalizadores de cobalto soportados en Al_2O_3, CeO_2, SiO_2, ZnO, TiO_2, V_2O_5, La_2O_3 y Sm_2O_3 mostró que con el Co/ZnO se alcanzó 100 % de conversión de etanol y un rendimiento a H_2 de 4,7 mol de H_2/ mol de etanol a 450 ºC y R = 13 en presencia de gas de arrastre (Llorca et al., 2003).

En otro estudio se comparó el desempeño de catalizadores de cobalto versus otras fases activas como níquel y cobre con el mismo soporte (ZrO_2) donde se encontró que el Co/ZrO_2 exhibe un mejor desempeño (4,2 mol de H_2/ mol de etanol y estabilidad por 60 h a 700 ºC y R = 9,6, sin adición de gas de arrastre) y superior resistencia a la deposición de coque comparado con el Ni/ZrO_2 y el Cu/ZrO_2. Además, se observó que la actividad de éste último decae con el tiempo. (Benito et al., 2005).

2.1.2.2. Níquel

El metal más comúnmente estudiado para del reformado de etanol con vapor es el níquel, especialmente usando como soporte el Al_2O_3. Comas y colaboradores reportaron conversión completa y un rendimiento a hidrógeno de 5,2 mol H_2/ mol etanol para un catalizador de Ni/Al_2O_3 a 500 ºC con R = 6 y en presencia de un 80 % v/v de nitrógeno (Comas et al., 2004). Sobre uno comercial de esta misma naturaleza Therdthianwong y colaboradores encontraron conversiones cercanas al 100% y producciones de H_2 de 4,6 moles de H_2/mol de etanol alimentado a 400 ºC pero mostrando una apreciable formación de coque (Therdthianwong et al., 2001).

También se encuentran comparaciones de soportes para esta fase activa. Entre los soportes Y_2O_3, La_2O_3 y Al_2O_3, el Y_2O_3 y el La_2O_3 mostraron las actividades más altas para el reformado de etanol con vapor, donde a 350 ºC con Ni/La_2O_3 se obtuvo conversión completa y una composición de hidrógeno cercana al 60 % en base seca para R = 3, utilizando nitrógeno como gas de arrastre (Sun et al., 2005). En un estudio complementario sobre un catalizador de Ni/Y_2O_3 se logró conversión completa y 60 % de hidrógeno en productos de reacción en base seca a 600 ºC con R = 3 (Sun et al., 2004). Entre los soportes La_2O_3, Al_2O_3, YSZ y MgO Fatsikostas y colaboradores observaron conversión completa y selectividad del 95 % para el catalizador de Ni/La_2O_3 a 700 ºC y R = 3 en dilución con helio (Fatsikostas et al., 2002, Fatsikostas et al., 2004). Otros autores probaron catalizadores de níquel soportados en La_2O_3, MgO, gamma-Al_2O_3 y ZnO mostrando que el catalizador de Ni/ZnO exhibió mayores selectividades a H_2 que los otros, con un valor cercano al 92% a 650 ºC y R = 12 (Yang et al., 2006).

Estudios sobre soportes mixtos CeO_2-ZrO_2 mostraron que para un catalizador de NiO(30)-CeO_2(35)-ZrO_2(35) se obtuvieron conversiones cercanas al 100 % y una composición de hidrógeno del 69 % en base seca con R = 8 a 550 ºC (Srinivas et al., 2003).

Reportes del efecto de la adición de promotores alcalinos, como el potasio, sobre catalizadores de níquel muestran que, por ejemplo, para uno de K- Ni/MgO se alcanza una producción de 5 moles de H_2/ mol de etanol alimentada, a 650 ºC con R = 8,4 e incluyendo un 24 % v/v de nitrógeno (Frusteri et al., 2004).

2.1.3. Catalizadores polimetálicos

En la literatura se encuentran algunos trabajos con catalizadores bimetálicos para el reformado de etanol con vapor como el de Cu-Ni/Al_2O_3 dopado con potasio con el que se obtuvieron rendimientos a hidrógeno de 1 mol H_2/ mol etanol a presión atmosférica, 300 ºC y R = 2,5 (Mariño et al., 2001). Sobre Cu-Ni/ZrO_2 se reportó conversión total y 60 % de composición de H_2 en base seca para temperaturas moderadas (550 ºC) y R = 3 (Bergamaschi et al., 2005).

De catalizadores trimetálicos también se hallan evaluaciones como para el Rh/MgNi-Al_2O_3 donde la intención fue usar los espineles de MgNi para neutralizar los sitios ácidos de la alúmina y así promover la deshidrogenación de etanol en vez de su deshidratación pero, a pesar de esto, el catalizador solo logra una producción de 3,39 mol de H_2/ mol de etanol alimentada a 700 ºC y 11 atm con una R = 4 (Aupretre et al., 2005). De otra parte, con un catalizador de NiZnAl se reportaron conversiones del 100% y rendimientos de 5,2 mol de H_2/ mol de etanol a 600 ºC con R = 3,8 en un flujo de helio (Barroso et al., 2006).

2.1.4. Catalizadores basados en metales nobles versus no nobles

Algunos estudios comparativos presentes en la literatura entre catalizadores con fases activas de metales nobles y no nobles muestran que los catalizadores basados en metales nobles tienen mayores actividades que aquellos basados en metales no nobles, para un mismo soporte. Por ejemplo, para catalizadores soportados en ceria/zirconia, el cual es más activo a temperaturas elevadas, la

selectividad a H_2 es alta y la deposición de coque es baja. El orden de actividad reportado fue Pt = Ni >= Rh > Pd, usando en todos los casos R = 3 (Breen et al., 2002). Para catalizadores soportados en alúmina el desempeño del rodio es significativamente mayor que para otros metales como rutenio, platino y paladio para temperaturas de 600 – 850 ºC con R = 3 (Liguras et al., 2003). En el caso de catalizadores soportados en ceria con fases activas de níquel, cobalto e iridio, el catalizador de Ir/CeO_2 mostró el mejor comportamiento catalítico para una prueba de estabilidad a largo plazo (300 h), sin presentar signos de desactivación, con conversión total y alta selectividad a H_2 a 650 ºC, en ausencia de gas de arrastre (Zhang et al., 2006).

De los diversos catalizadores sobre los que se reportan evaluaciones en la literatura, puede verse que en la mayoría de los casos se encuentran resultados de altas selectividades a H_2 los cuales en muchos casos fueron llevados a cabo usado gas de arrastre, cuya presencia en el sistema mejora tanto la conversión de etanol como el rendimiento a H_2. De aquí que se observen valores que superan los límites termodinámicos, de estas propiedades, para las relaciones agua: etanol a las que son adjudicados. Con el fin de establecer la importancia de estos cambios, la forma en que se afecta el sistema de reformado de etanol con vapor por la presencia de gas de arrastre se profundiza en la siguiente sección.

2.2. Efecto de la presencia de inerte sobre el reformado de etanol con vapor de agua como una condición operativa

Desde el punto de vista teórico es posible afirmar que la composición de los productos de reacción en el equilibrio se ve afectada por la presencia de inerte en el sistema, es decir cambia. La forma en que se manifiestan dichas variaciones, depende de la temperatura y de la cantidad de agua presente. Así, este efecto se observa con mayor intensidad a temperaturas más bajas y relaciones molares

agua: etanol menores. Estas afirmaciones se verificarán tanto conceptualmente como numéricamente con ayuda de un software de simulación de procesos comercial como se describe a continuación.

2.2.1. Análisis conceptual

Para reacciones en fase gaseosa, el efecto que se logra con la adición de inerte a un sistema reaccionante es el mismo que se obtiene con el descenso de la presión. De manera, que las reacciones para las cuales su diferencia de moles entre productos y reactivos es positiva se favorecen, para las que es negativa se promueven las inversas, y para las que es cero su respuesta es indiferente. Por tanto, para una reacción donde esta diferencia es positiva (a una temperatura dada), la disminución de la presión parcial de los reactivos hace que ésta se desplace hacia productos, los cuales ocupan un mayor volumen. Este fenómeno ocurre, gracias a la relación inversa existente entre la presión y el volumen. Además es un comportamiento esperado de acuerdo con el principio de *Le Chatelier*.

Desde el punto de vista del cálculo de la constante de equilibrio de reacción, la situación antes descrita puede expresarse matemáticamente de la siguiente manera: suponiendo que se lleve a cabo la reacción descrita por la ecuación 2-1 (la cual es una representación generalizada de la reacción de reformado de etanol con vapor, ver ecuación 1-8) a una determinada presión y temperatura

$$A + 3B \leftrightarrow 2C + 6D \qquad (2\text{-}1)$$

su diferencia de moles estaría dada por:

$\Delta n = n_{productos} - n_{reactivos} = 4 > 0$, donde n es el número de moles.

La constante de equilibrio del sistema, teniendo en cuenta que la reacción ocurre en fase gaseosa, se puede calcular de dos formas: i) en función de la temperatura,

mediante la ecuación 2-2, ó ii) con base en la composición siguiendo la ecuación 2-3. Pero, en cualquier caso, el valor de dicha constante es único a una temperatura dada.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \qquad (2\text{-}2)$$

donde:

K es la constante de equilibrio

ΔH^0 es el calor de reacción

R es la constante de los gases ideales

T es la temperatura

$$\prod_i \left(y_i \hat{\phi}_i \right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^0} \right)^{-\nu} K \qquad \text{con} \qquad \nu \equiv \sum_i \nu_i \qquad (2\text{-}3)$$

donde:

K es la constante de equilibrio

P es la presión del sistema

P^0 es la presión del estado estándar de 101,325 kPa

y_i es la composición de reactivos y productos expresada en fracciones molares

$\hat{\phi}_i$ es el coeficiente de fugacidad para cada especie en la mezcla

ν_i es el coeficiente estequiométrico de cada especie

Para analizar la influencia de la composición se utilizará la ecuación 2-3. Asumiendo que la mezcla de sustancias en equilibrio se comporta como un gas ideal cada $\hat{\phi}_i = 1$, de forma que la ecuación 2-3 se transforma en la expresión 2-4.

$$\prod_i \left(y_i \right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^0} \right)^{-\nu} K \qquad (2\text{-}4)$$

En este caso, el análisis se realizará a presión atmosférica, por tanto la ecuación 2-4 se reduce a la expresión 2-5.

$$\prod_i (y_i)^{\nu_i} = K \tag{2-5}$$

con

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}, \; i = A, B, C, D \text{ e inerte} \tag{2-6}$$

En la ecuación 2-6 puede observarse que la especie inerte interviene en el cálculo de las fracciones molares de reactivos y productos debido a su presencia en el sistema, así no haga parte de la reacción. Reemplazando 2-6 en 2-5 y simplificando se obtiene la expresión 2-7.

$$K = \frac{n_C^2 n_D^6}{n_A n_B^3 \left(\sum_i n_i\right)^4} \tag{2-7}$$

En el denominador de la ecuación 2-7 se encuentra el término $\left(\sum_i n_i\right)^4$ dentro del cual se contempla el número de moles de inerte presentes en el sistema. Así, a temperatura y presión constante, un cambio en el número de moles de inerte afectará el número de moles total, lo cual derivaría en un cambio en el valor de K, si se mantuviera constante el número de moles de productos (*C* y *D*). Este comportamiento no es posible debido a que termodinámicamente el valor de la constante de equilibrio es único a cada temperatura (de acuerdo con la ecuación 2-2) por tanto, deberá ocurrir un cambio en el sistema que permita equilibrar este hecho. El único posible implica un incremento en el valor del numerador de la expresión 2-7, que se corresponde con la presencia de un mayor número de moles de productos (*C* y *D*), lo cual finalmente representa un desplazamiento hacia la derecha de la reacción bajo estudio, cuya diferencia de moles es positiva.

2.2.2. Evaluación del comportamiento del sistema en condiciones de equilibrio

Con este fin de describir de forma más detallada el efecto mencionado sobre el reformado de etanol con vapor, se calculó la distribución de productos de reacción en el equilibrio mediante minimización de la energía libre de Gibbs de las especies químicas presentes con ayuda del software Aspen-HYSYS, usando un reactor tipo Gibbs (sin suministrar estequiometría de reacción alguna) y la ecuación de estado de Peng Robinson Stryjek Vera. Las simulaciones se llevaron a cabo a presión atmosférica y empleando las condiciones que se encuentran en la Tabla 1. Los rangos seleccionados para dichas variables comprenden gran parte de los valores probados en los diferentes estudios reportados en la literatura (Aupretre et al., 2002 – Zhang et al., 2006).

Tabla 1. Condiciones utilizadas para los cálculos termodinámicos relacionados con el efecto del inerte sobre el sistema.

Variable	Valores utilizados
Temperatura	200 ºC – 1000 ºC
Relación (molar) agua/etanol	3 – 9
Relación (molar) inerte (argón)/(agua/etanol)	0 – 70

Fuente: autor.

Inicialmente se tuvieron en cuenta todos los posibles productos de reacción que se presume estarían involucrados de acuerdo con los resultados de las evaluaciones experimentales reportados en la literatura (Aupretre et al., 2002 – Zhang et al., 2006): acetaldehído, etil-éter, acetona, ácido acético, acetato de etilo, etileno, formaldehido, metano, CO, CO_2, H_2, benceno, crotonaldehído, etano, ácido fórmico, cetena y metanol. De los cuales solo 4 se observaron en cantidades

apreciables (fracciones molares superiores a 1 x 10^{-3}) luego de ejecutado cálculo: metano, CO, CO_2 y H_2. Por tanto, solo se tuvo en cuenta la presencia de 6 especies en el sistema: los dos reactivos etanol y agua, junto con los cuatro productos de mayor concentración. Los resultados de las simulaciones realizadas se resumen en las Figuras 4 y 5.

En la Figura 4 se encuentra el rendimiento a H_2 expresado como mol de H_2/ mol de etanol alimentada versus la temperatura de reformado para tres diferentes relaciones molares de reactivos agua: etanol (R = 3, 6 y 9) y relaciones molares inerte: reactivos (R' = 0, 1, 3, 10, 20 y 70). Allí puede verse, ya sea en presencia o en ausencia de inerte en el sistema, que la producción de hidrógeno se incrementa directamente con la temperatura presentando un máximo localizable por encima de los 500 ºC que varía de acuerdo con los valores de R y R'. Este comportamiento se presume debido a que a altas temperaturas se vuelve significativa la reacción inversa de la WGS (ecuación 2-8), la cual consume hidrógeno, causando el leve descenso observado en la curva para valores superiores a los 600 ºC.

$$H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O \qquad (2\text{-}8)$$

También se evidencia que a bajas y moderadas temperaturas la adición de inerte aumenta el rendimiento a H_2 lográndose máximos de 4,72, 5,3 y 5,52 moles de H_2/ mol de etanol alimentada, para R = 3, 6 y 9, respectivamente, con R' = 70. En cambio, para los mismos valores de R pero sin adición de inerte, se obtienen 4,5, 5,04 y 5,35 moles de H_2/ mol de etanol.

Adicionalmente, las temperaturas a las que se consiguen los rendimientos máximos a H_2 son menores bajo la presencia de inerte en el sistema que en su ausencia. Esto hace que a una temperatura dada la diferencia en producción de H_2 sea aún más significativa. Por ejemplo: para R = 6 y 500 ºC en ausencia de inerte sólo es posible obtener termodinámicamente un máximo de 2,94 mol de H_2/ mol de etanol alimentada. Pero si al sistema se agrega gas de arrastre en una

proporción inerte: reactivos = 70, manteniendo las mismas condiciones de relación de alimento y temperatura, los cálculos muestran que es factible alcanzar rendimientos de hasta 5 mol de H_2/ mol de etanol, en el equilibrio, lo cual implica un incremento del 70 % sobre el valor anterior.

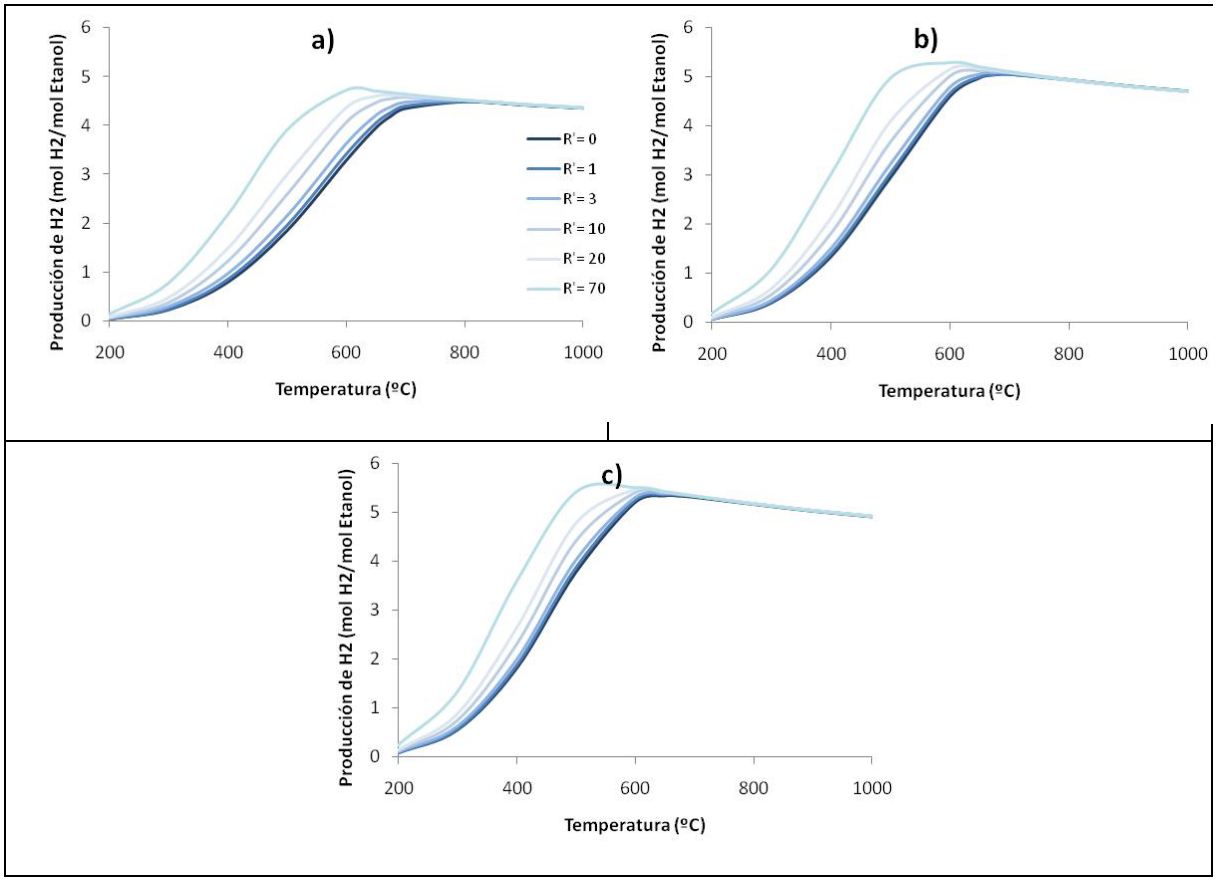


Figura 4. Variación del rendimiento a H2 con la adición de inerte al sistema (R') para diferentes relaciones de alimento agua/etanol (R). a) R=3, b) R=6, c) R=9.

Además del rendimiento a hidrógeno, la distribución de productos de reacción se ve influenciada por la adición de inerte al sistema. Tal efecto se aprecia en la Figura 5 para diferentes temperaturas (400, 600, 700 y 800 °C) y relaciones molares agua/etanol (3 y 9). Allí se observa que la composición en base seca de

sustancias como el H_2, CO y CH_4 se afecta por la presencia de inerte a temperaturas y relaciones agua: etanol menores a 700 ºC y 9, respectivamente. Para valores superiores, dicha influencia sobre la distribución de productos se reduce considerablemente, permaneciendo solo los efectos de la temperatura y la relación de alimento. La forma recta y de pendiente cero para las curvas que componen las Figuras 5f a 5h es un indicativo de ello. Este comportamiento podría deberse a que a altas temperaturas se vuelve significativa la reacción inversa de la WGS (ecuación 2-8) cuya diferencia de moles es cero y por tanto no se ve afectada por la adición de un inerte.

Uno de los productos de reacción que es deseable se encuentre en muy baja proporción es el CO (de acuerdo con el posterior uso de la corriente de salida de la etapa de reformado, por ejemplo para alimentar pilas de combustible de electrolito polimérico). Su reducción a niveles cercanos a cero sólo es posible a bajas temperaturas (< 400 ºC), puesto que a éstas condiciones el CO casi no se produce, presumiblemente debido a que no se favorece la reacción de reformado de metano (ecuación 2-9), la cual se considera como su posible fuente.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad (2\text{-}9)$$

Pero, los bajos niveles de CO se logran a expensas del rendimiento a hidrógeno; a menos que se adicione al sistema grandes cantidades de agua e inerte para compensar dicho efecto. Así, por ejemplo, a 400 ºC y R = 3 sin adición de inerte se logra una producción de CO tan baja como 0,016 mol CO/ mol etanol alimentada, pero con un rendimiento de apenas 0,79 mol H_2/ mol etanol. Por el contrario, si se adiciona agua al sistema llegando a R = 9, es posible mantener la misma producción de CO pero incrementando la de H_2 a 1,82 mol H_2/ mol etanol. Y, si a estas condiciones se adiciona inerte hasta R' = 70 se obtiene un rendimiento a H_2 de 3,59 mol H_2/ mol etanol, lo cual involucra una mejoría de un 354 % con respecto al valor original, en estado de equilibrio.

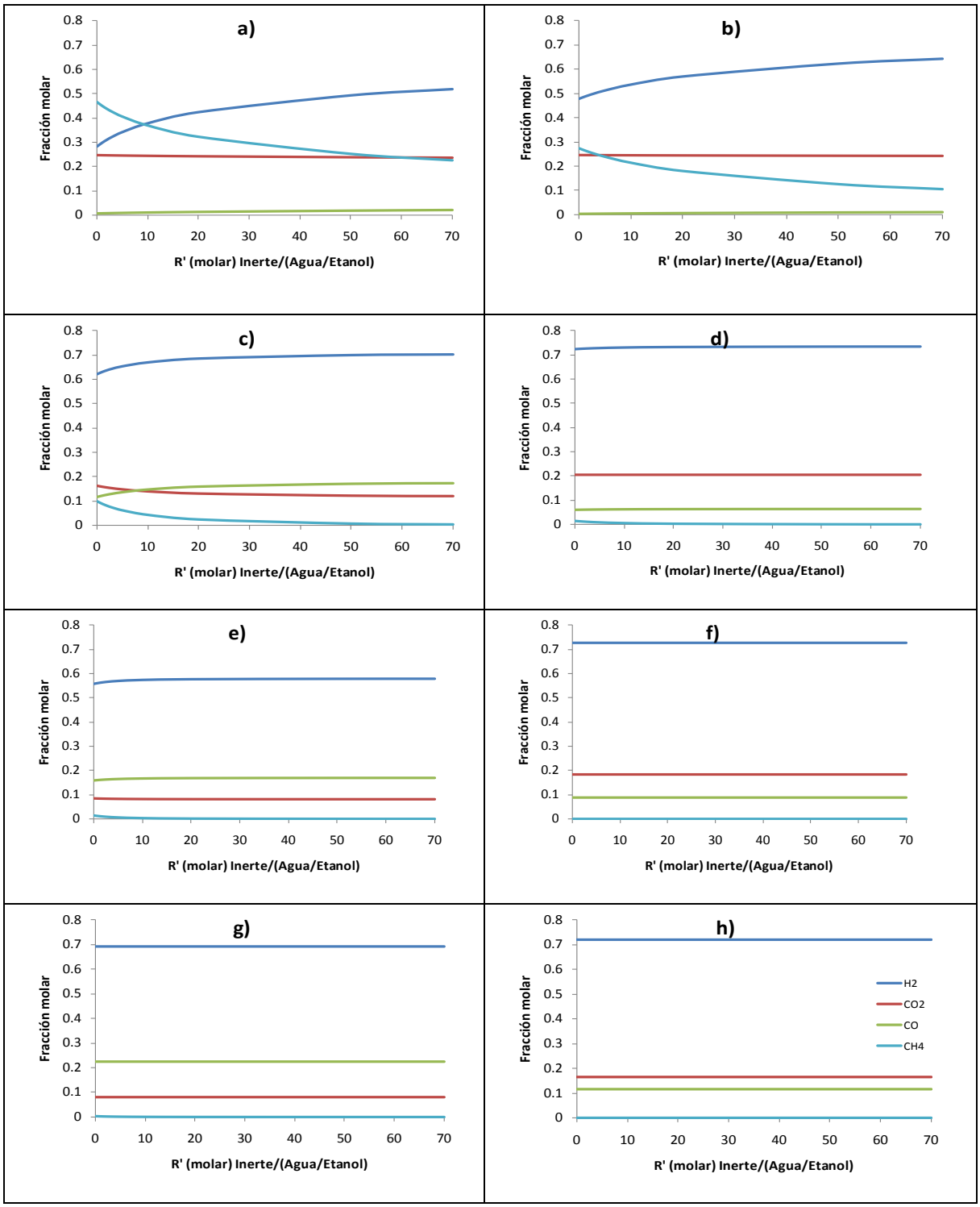


Figura 5. Efecto de la adición de inerte en la distribución de productos de reacción en base seca. a) T=400 ºC y R=3, b) T=400 ºC y R=9, c) T=600 ºC y R=3, d) T=600 ºC y R=9, e) T=700 ºC y R=3, f) T=700 ºC y R=9, g) T=800 ºC y R=3, h) T=800 ºC y R=9.

De otra parte, para un proceso cuyo objetivo es lograr el mayor rendimiento posible a H_2, es deseable que dentro de los productos del mismo se reduzca la presencia de sustancias que lo contengan en su estructura, como es el caso del CH_4. Esta sustancia podría formarse a través de diferentes rutas: por descomposición térmica directa del etanol (ecuaciones 2-10 y 2-11); por descomposición o reformado de alguna especie derivada del etanol: como acetaldehído (ecuación 2-12) -previa deshidratación- ó acetona (ecuación 2-13) -previa condensación del acetaldehído- ó ácido acético (ecuación 2-14) -previa oxidación del acetaldehído-, para dar algunos ejemplos; o por síntesis a partir de H_2 y CO (ecuación 2-15). Por el contrario, de acuerdo con el comportamiento observado con el incremento en el exceso de agua, la principal vía mediante la cual se consume, al parecer, es su reformado con vapor (ecuación 2-9).

$$CH_3CH_2OH \leftrightarrow CH_4 + CO + H_2 \quad (2\text{-}10)$$

$$2CH_3CH_2OH \leftrightarrow 3CH_4 + CO_2 \quad (2\text{-}11)$$

$$CH_3CHO \leftrightarrow CO + CH_4 \quad (2\text{-}12)$$

$$CH_3COCH_3 + H_2O \leftrightarrow 2CH_4 + CO_2 \quad (2\text{-}13)$$

$$CH_3COOH \leftrightarrow CO_2 + CH_4 \quad (2\text{-}14)$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \quad (2\text{-}15)$$

Teniendo en cuenta las asunciones anteriores, las condiciones de operación deseables para la reducción de CH_4 a favor de la producción de H_2 serían aquellas donde la reacción de reformado de CH_4 con vapor se promueva: altas temperaturas y exceso de agua. Aunque, la presencia de inerte en el sistema también favorece el consumo de metano, pues la diferencia de moles de su reformado con vapor es positiva. Ejemplo: a 600 ºC y R = 3 en ausencia de inerte se observan 0,52 mol CH_4/mol etanol alimentada en estado de equilibrio, que con tres veces el exceso de agua (R = 9) se transforma en 0,09 mol CH_4/mol etanol, y

con posterior adición de inerte (R' = 70) su valor se puede reducir hasta 0,003 mol CH_4/mol etanol, lo que finalmente se traduce en una reducción del 99 % de su contenido.

Así mismo, las alteraciones en la composición de los productos de reacción para el reformado de etanol con vapor registradas en condiciones de equilibrio como se ejemplificó anteriormente, debidas a la presencia de un gas inerte, pueden ocurrir también durante la ejecución de experimentaciones realizadas en régimen cinético, puesto que las consideraciones termodinámicas expuestas antes, son, a su vez, completamente aplicables. Evidencia experimental de este hecho, puede encontrarse en el trabajo de Llorca et al., (2002) y en rendimientos sorpresivamente altos detectados en algunos estudios como en el caso de Aupretre et al., (2002).

Debido a que en régimen cinético las composiciones de productos de reacción que se obtengan experimentalmente se pueden ver afectadas por la presencia de inerte, el grado de éxito en la producción de H_2 obtenido con un determinado catalizador debe evaluarse a la luz de los resultados termodinámicos teniendo en cuenta este hecho. De aquí que, es difícil la comparación de resultados reportados en la literatura, puesto que en muchos casos la experimentación a escala laboratorio se realiza con el uso de un gas de arrastre y pocas veces se menciona la proporción en la que se encuentra mezclado con los reactivos: etanol y agua. Esta situación conduciría, fácilmente, a la sobreestimación de beneficios de catalizadores probados, especialmente a bajas y moderadas temperaturas.

Los resultados presentados en esta sección fueron publicados en: *Hernández L, Kafarov V. Thermodynamic evaluation of hydrogen production for fuel cells by using bio-ethanol steam reforming: Effect of carrier gas addition. Journal of Power Sources. Volume 192, Issue 1, 1 July 2009, Pages 195-199*.

2.3. Selección del catalizador

Ante la evidencia encontrada en la sección anterior, relacionada con la influencia significativa del uso de gas de arrastre sobre el rendimiento a H_2 y la distribución de productos de reacción en el reformado de etanol con vapor, su uso durante la experimentación reportada en la literatura se convirtió en un criterio adicional para llevar a cabo la selección del catalizador. Así, la clasificación de los catalizadores se realizó teniendo en cuenta que su evaluación fuese realizada sin gas de arrastre y mostrara tanto conversión total como selectividad a H_2 superior al 90%, junto con una deseable alta estabilidad con el tiempo. A pesar de que generalmente es criterio de selección la selectividad por encima de la conversión, en este caso se prefiere la conversión a la selectividad, dado que conversiones incompletas implicarían la adición de un reciclo de reactivos, previa separación de los mismos en la corriente que contiene los productos en fase gaseosa. De lo contrario, la recirculación de una fracción de la mezcla con presencia de productos de reacción, podría alterar significativamente el desempeño del sistema al verse alterados, posiblemente, los equilibrios de las reacciones que allí tienen lugar, debido a la inclusión de aquellos en la corriente de alimento al reactor. Tal sería el caso del CO_2, el cual es producto de la reacción de desplazamiento de agua (ecuación 2-16) cuyo reingreso al sistema podría invertirla, reduciéndose así el rendimiento a H_2.

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \qquad (2\text{-}16)$$

A partir de los diferentes estudios reportados en la literatura se identificaron 134 catalizadores probados para el reformado de etanol con vapor, cuyas conversiones y selectividades se muestran en la Figura 6a. De éstos se encontró que sólo 34 no habían sido evaluados en presencia de gas de arrastre (Figura 6b), de los cuales con 16 se habían obtenido conversiones completas y sólo para 4 de aquellos se reportaban pruebas de estabilidad (Tabla 2). Finalmente sobre éstos últimos se hizo la selección.

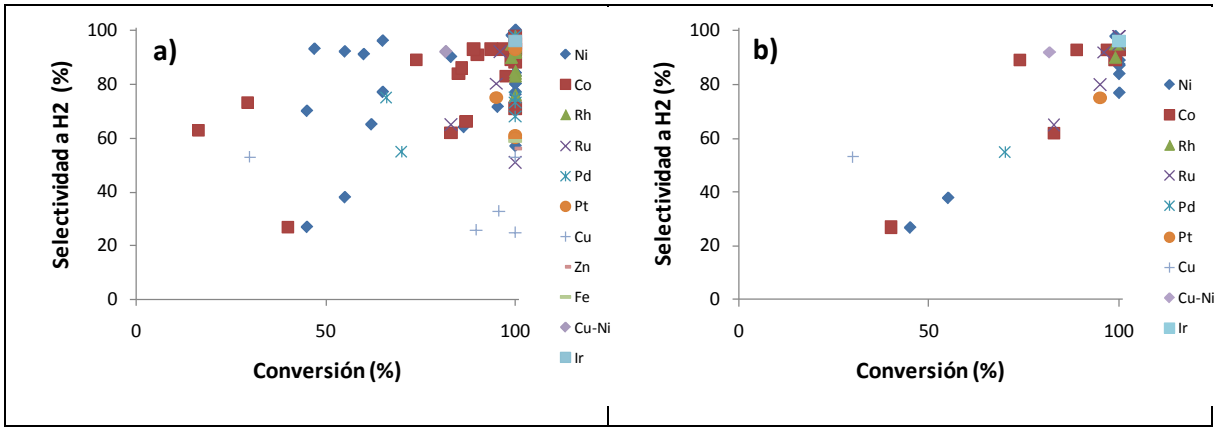


Figura 6. Selectividad y conversión para catalizadores probados en la literatura durante el reformado de etanol con vapor: a) En presencia de gas de arrastre, b) En ausencia de gas de arrastre.

Tabla 2. Principales propiedades para los catalizadores pre-seleccionados para el reformado de etanol con vapor.

	Catalizador			
	Ni/ZrO_2	**Co/ZrO_2**	**Co/CeO_2**	**Ir/CeO_2**
Conversión (%)	100	100	100	100
Selectividad a H_2 (%)	93	93	93	96
Estabilidad (h)	10	60	50	300
Relación molar Agua/Etanol	9,68	9,68	3	3
Temperatura (ºC)	700	700	700	650
Referencia	Benito et al. (2005)	Benito et al. (2005)	Zhang et al. (2006)	Zhang et al. (2006)

Fuente: Autor.

De acuerdo con la información contenida en la Tabla 2, el catalizador de Ir/CeO_2 es el más estable y, a su vez, el más selectivo a H_2 para una menor relación molar

agua: etanol. Este buen comportamiento puede deberse a que se encuentra compuesto por una fase activa de metal noble y un soporte oxidante de características básicas, lo cual le infiere una alta actividad sobre la reacción bajo estudio.

Desafortunadamente, el uso de catalizadores basados en metales nobles tales como el Ir y soportados en óxidos de tierras raras como la ceria implica elevados costos de manufactura comparados con materiales que contienen metales no nobles y se encuentran soportados en óxidos metálicos más comunes. Según Benito et al., (2005) los catalizadores de Ni/ZrO_2 y Co/ZrO_2 tienen éstos atributos, aunque su estabilidad y selectividad a H_2 es un poco menor. De ellos, el que presenta una mayor estabilidad es el segundo, por tanto para éste catalizador se construyó un modelo cinético incluyendo intermedios de reacción estables (acetaldehído y acetona) detectados por sus desarrolladores (de acuerdo con sus propios reportes), a partir de un mecanismo propuesto en la presente investigación, el cual se discute en el siguiente capítulo.

2.4. Conclusiones

La adición de gas de arrastre durante el reformado de etanol con vapor es una variable de operación que afecta el desempeño del sistema mejorando sustancialmente tanto la conversión como el rendimiento a H_2 (principal producto de reacción) y reduciendo significativamente la presencia productos de reacción no deseables como el CO. Este comportamiento es consecuencia de que la reacción global posea una diferencia de moles positiva, lo cual hace que se favorezca a bajas presiones y, por tanto, en condiciones de dilución, como ocurre con la adición de un inerte. El efecto mencionado se apreció en estado de equilibrio pero es extensivo a condiciones cinéticas, de aquí la importancia de definir en los procedimientos experimentales de la inclusión de un gas de arrastre con el fin de evitar que se enmascaren sus resultados.

Un catalizador de alta estabilidad y selectividad a H_2 durante el reformado de etanol con vapor, probado en ausencia de gas de arrastre, es el de Co/ZrO_2. Comparado con una gran variedad de alternativas encontradas en la literatura, con éste catalizador se reportan conversiones completas de etanol y selectividades a H_2 hasta del 93 % durante 60 h sin mostrar signos de desactivación y con bajas producciones de CH_4 y CO. Su desempeño solo es superable por un catalizador de Ir/CeO_2 con el que se alcanzan selectividades del 96 % a H_2 de acuerdo con la información publicada por sus diseñadores.

Los resultados de esta sección fueron publicados en: *Hernández L, Kafarov V. Producción catalítica de hidrógeno mediante reformado de bioetanol para su uso en pilas de combustible de óxido sólido – SOFC. XX Simposio Iberoamericano de Catálisis (XX SICAT). Gramado (Brasil) 2006*.

2.5. Referencias

Aupretre, F. Descorme, C. Duprez, D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. Catalysis Communications 3 (2002) 263-267.

Aupretre, F. Descome, 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 (2005) 464-477.

Barroso, M.N. Gomez, M.F. Arrua, L.A. Abello, M.C. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. Applied Catalysis A: General 304 (2006) 116-123.

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 (2004) 27-32.

Benito, M. Sanz, J. L. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, R. Daza, L. Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. Journal of Power Sources 151 (2005) 11-17.

Bergamaschi, V.S. Carvalho, F.M.S. Rodrigues, C. Fernandes, D.B. Preparation and evaluation of zirconia microspheres as inorganic exchanger in adsorption of copper and nickel ions and as catalyst in hydrogen production from bioethanol. Chemical Engineering Journal 112 (2005) 153-158.

Breen, J.P. Burch, R. Coleman, H.M. Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 65-74.

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

Cavallaro, S. Ethanol Steam Reforming on Rh/Al_2O_3 Catalysts. Energy & Fuels 14 (2000) 1195-1199.

Comas, J. Mariño, F. Laborde, M. Amadeo, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al_2O_3 catalyst. Chemical Engineering Journal 98 (2004) 61-68.

Diagne, C. Idriss, H. Kiennemann, A. Hydrogen production by ethanol reforming over $Rh/CeO_2–ZrO_2$ catalysts. Catalysis Communications 3 (2002) 565-571.

Diagne, C. Idriss, H. Pearson, K. Gómez-García, M. A. Kiennemann, A. Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO_2 for the oxidation of CO to CO_2. C. R. Chimie 7 (2004) 617-622.

Fatsikostas, A.N. Kondarides, D.I. Verykios, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. Catalysis Today 75 (2002) 145-155.

Fatsikostas, A.N. Verykios, X.E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. Journal of Catalysis 225 (2004) 439-452.

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 (2004) 139-144.

Goula, M. Kontou, S. Tsiakaras, P. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/γ-Al2O3 catalyst. Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 135-144.

Liguras, D.K. Kondarides, D.I. Verykios, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 43 (2003) 345-354.

Llorca, J. Homs, N. Sales, J. Ramírez, P. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. Journal of Catalysis 209 (2002) 306-317.

Llorca, J. Dalmon, J.-A. Ramírez, P. Homs, N. In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol. Applied Catalysis A: General 243 (2003) 261-269.

Llorca, J. Homs, N. Sales, J. Fierro, J.L.G. Ramirez 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 (2004) 470-480.

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 (2001) 665-668.

Srinivas, D. Satyanarayana, C.V.V. Potdar, H.S. Ratnasamy, P. Structural studies on NiO-CeO_2-ZrO_2 catalysts for steam reforming of ethanol. Applied Catalysis A: General 246 (2003) 323-334.

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 (2004) 1075-1081.

Sun, J. Qiu, X-P. Wu, F. Zhu, W-T. H_2 from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y_2O_3, Ni/La_2O_3 and Ni/Al_2O_3 catalysts for fuel-cell application. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 437-445.

Therdthianwong, A. Sakulkoakiet, T. Therdthianwong, S. Hydrogen Production by Catalytic Ethanol Steam Reforming. ScienceAsia 27 (2001) 193-198.

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 (2006) 877-882.

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 (2006) 367-372.

3. Intermedios estables de reacción: su participación en el mecanismo de reformado de etanol

De acuerdo con las evaluaciones experimentales que se encuentran en la literatura, durante el reformado de etanol con vapor son detectables múltiples sustancias, donde unas se suelen considerar productos principales de la reacción (metano, CO, CO_2, H_2) y otras, secundarios (acetaldehído, etil-éter, acetona, ácido acético, acetato de etilo, etileno, formaldehido, benceno, crotonaldehído, etano). Aunque, algunos de estos últimos han sido postulados como intermedios estables de reacción: acetaldehído, acetona, ácido acético, etileno, formaldehido, crotonaldehído.

Hasta ahora, la importancia relativa de los intermedios estables en el reformado de etanol con vapor no se ha analizado en la literatura. Este aspecto podría ser significativo en el caso de que dicha reacción conformase una etapa intermedia de un proceso más extenso que involucre una estrategia de recuperación de exceso de reactivos, integración energética o másica, puesto que a partir de la incompleta compresión del comportamiento del sistema no sería posible predecir los efectos adversos que una determinada alternativa de diseño podría tener sobre el sistema reaccionante.

Con esta motivación en el capítulo anterior se seleccionó un catalizador activo y estable para la obtención de H_2 (uno de Co/ZrO_2 desarrollado por Benito et al., (2005)), el cual fue sometido a un banco de experimentos cuyos resultados sirven como base para la definición del posible mecanismo de reacción que tiene lugar durante el reformado de etanol con vapor, como se describe en el presente capítulo. El análisis elaborado deriva en un conjunto de reacciones donde se incluyen dos de los principales intermedios de reacción identificados, el cual servirá como base para la elaboración de un modelo cinético que se presentará en el siguiente capítulo.

3.1. Experimentación

3.1.1. Diseño de experimentos

Como estrategia para evaluar el impacto de diferentes variables sobre el comportamiento del sistema se elaboró un diseño de experimentos donde se definieron como variables independientes: la temperatura, la relación molar de alimento (agua/etanol) y el tiempo espacial (W/F); y como variables dependientes las concentraciones de todos los reactivos (agua y etanol) y productos de reacción (acetaldehído, acetona, metano, CO, CO_2 y H_2). Para las variables independientes, su rango de variación se definió con base en las limitaciones operativas mostradas tanto por el catalizador (de acuerdo con las recomendaciones de los desarrolladores) como por el equipo de experimentación (en calidad de préstamo), las cuales circunscriben su uso a valores de temperatura y relación molar agua: etanol superiores a 600 ºC y 3, debido a que con condiciones inferiores se observaba la presencia de depósitos de carbón en la superficie del catalizador. Así mismo, tiempos espaciales con los que se obtuviesen valores de conversión significativamente inferiores a 100 generaban un fenómeno similar. Por esta razón, no se realizaron evaluaciones con las que se lograran conversiones inferiores al 90 %.

Con base en las premisas anteriores, se definieron los siguientes valores para evaluar las variables independientes:

Temperatura (ºC): 700, 675 y 650

Relación molar agua/etanol: 3, 6 y 12

Tiempo espacial W/F (kg catalizador - h/kmol alimento): 40, 80, 120, 160 y 200

A partir de ellos se elaboró un diseño factorial de experimentos 3 x 3 x 5 que se esquematiza en la Figura 7. Todos fueron realizados a presión atmosférica. Estas

pruebas fueron llevadas a cabo en el Laboratorio de pilas de combustible dirigido por la Dra. Loreto Daza Bertrand del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP - CSIC), Madrid - España.

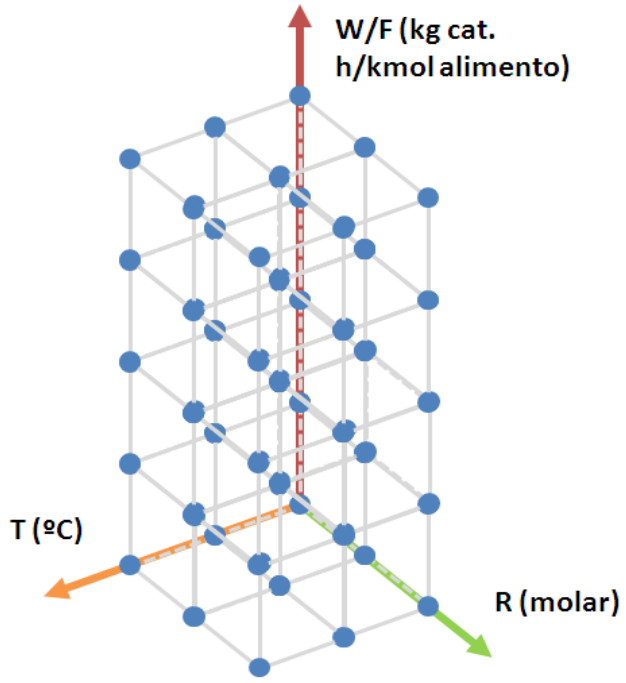


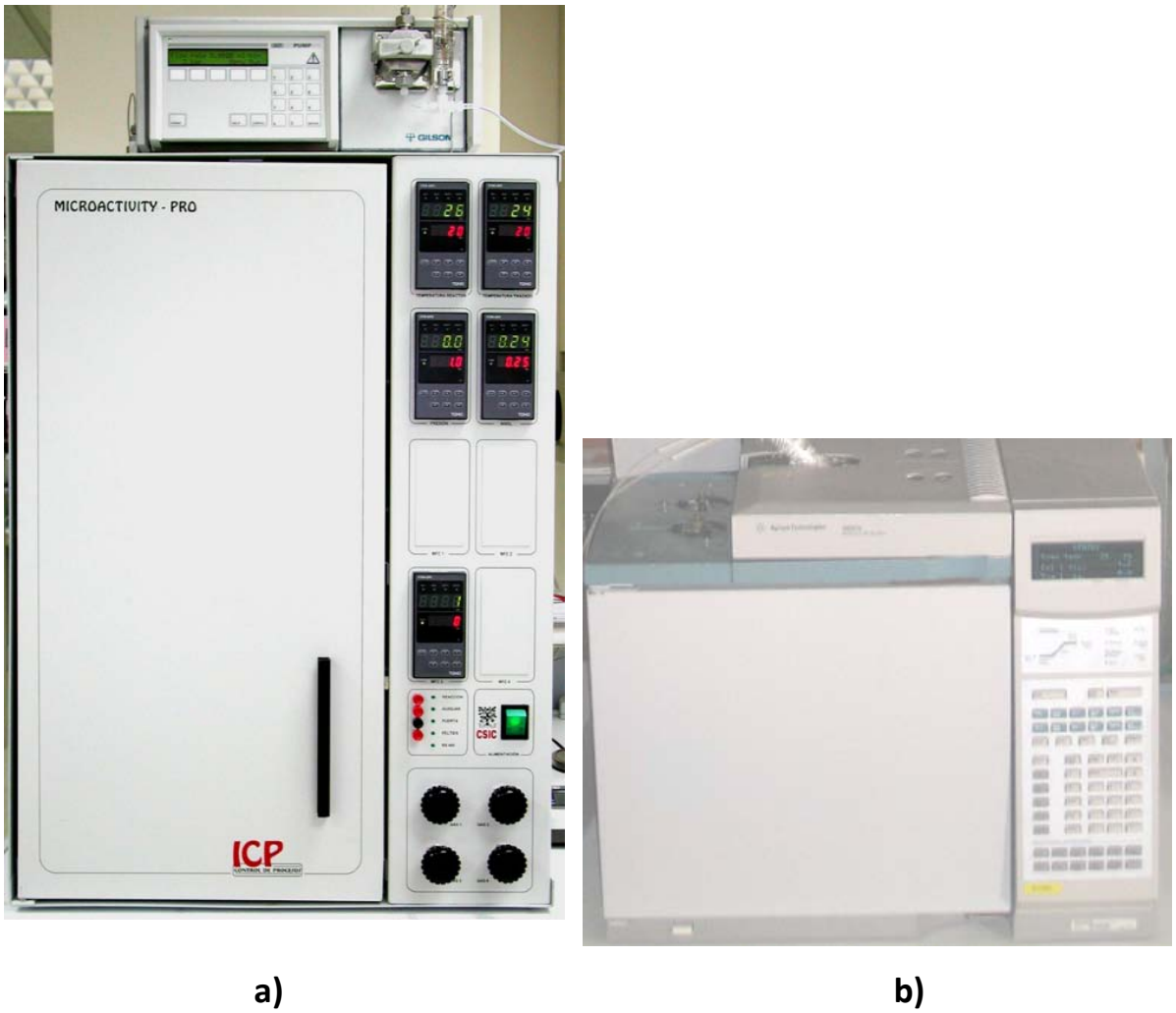
Figura 7. Diseño de experimentos para el estudio cinético del reformado de etanol con vapor sobre un catalizador de Co/ZrO2.

3.1.2. Preparación del catalizador

El catalizador seleccionado (Co/ZrO_2 patentado por el grupo investigador del ICP – CSIC) se usó en calidad de préstamo habiendo sido previamente preparado y tamizado (por sus desarrolladores) con malla 0,50, es decir, con un diámetro de partícula: 0,42 < dp < 0,50. Detalles de su elaboración forman parte de la patente de Benito et al., (2006).

3.1.3. Descripción del equipo de laboratorio

Las pruebas planteadas durante el diseño de experimentos se llevaron a cabo en una unidad *Microactivity-PRO* (Figura 8a) conectada en línea con un cromatógrafo *Agilent 6890* (Figura 8b), mediante el cual se hizo el seguimiento a la variación de los productos de reacción.



a) **b)**

Figura 8. Imágenes del equipo de laboratorio usado durante la experimentación. a) Unidad Microactivity-PRO, b) Cromatógrafo Agilent 6890.

3.1.3.1. Unidad de reacción Microactivity-PRO

Este equipo consta de una caja de acero inoxidable 316 donde se encuentran alojados un vaporizador eléctrico de espiral, un reactor con *by-pass*, parte del sistema de alimentación de gases y líquidos, y el sistema de control. Su configuración interna se aprecia en la Figura 9 y se esquematiza mediante el diagrama de flujo mostrado en la Figura 10. La unidad cuenta además con un sistema de adquisición de datos en tiempo real que se visualiza mediante el software ADKIR en plataforma Windows 95 (Figura 11).

Figura 9. Configuración interna de la unidad de reacción Microactivity-PRO.

Reactor

Consiste en un tubo dispuesto verticalmente de acero inoxidable 316 con diámetro interno de 9,2 mm y longitud de 300 mm, al que se ajusta en su interior un termopar tipo K de 1,5 mm de diámetro el cual toca el lecho catalítico. Este tubo se aloja en el interior de un horno conformado por una carcasa de acero inoxidable 304 rellena de un material refractario de baja inercia térmica, donde se encuentra dispuesta una resistencia eléctrica mediante la cual se suministra la energía necesaria durante la reacción. Su temperatura máxima de operación es 750 ºC y cuenta con un mecanismo automático de apertura de abisagrado.

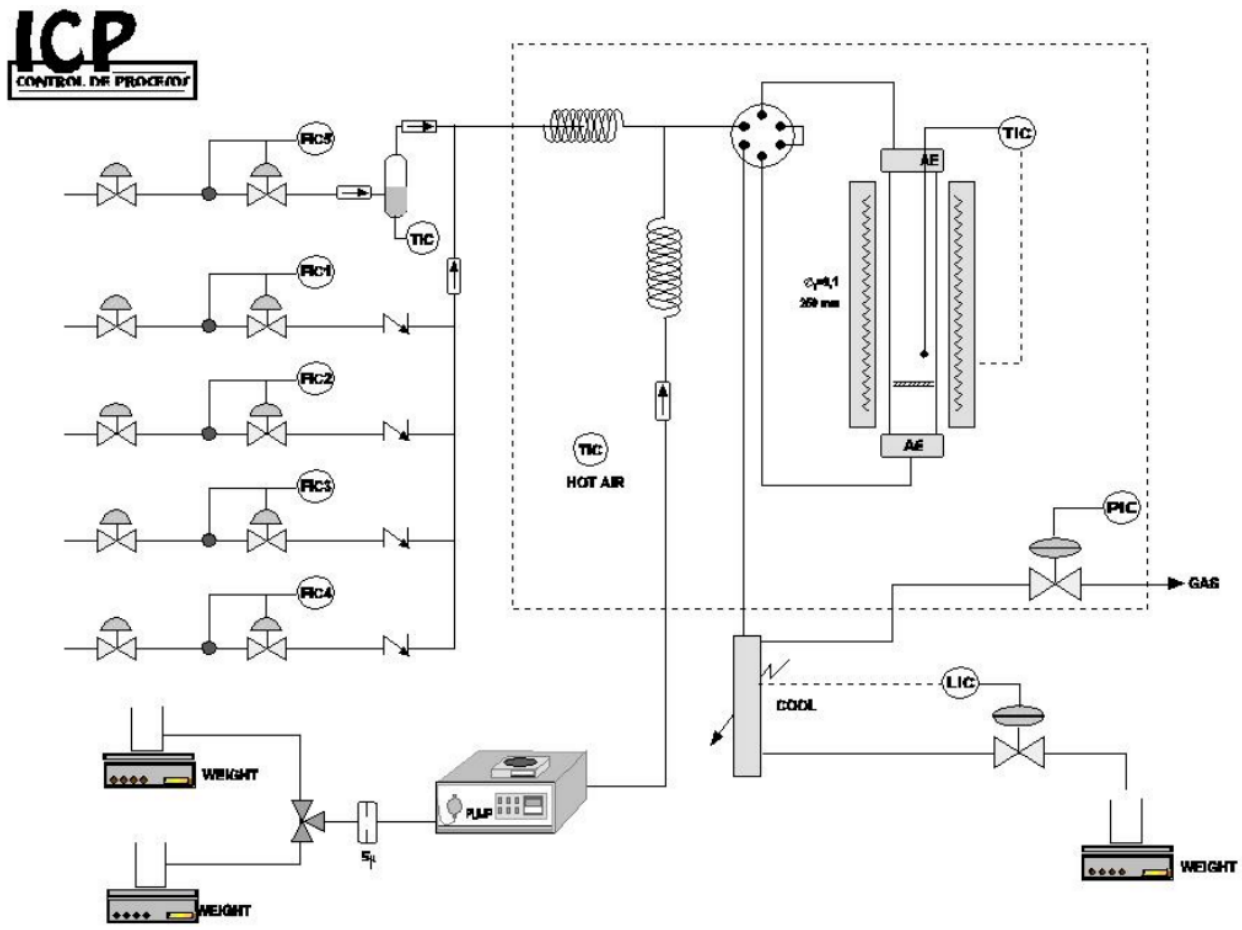


Figura 10. Diagrama de flujo de la unidad de reacción Microactivity-PRO.

Sistema de alimentación de gases y líquidos

La unidad cuenta con un sistema de 4 medidores-controladores de flujo másico con los cuales es posible alimentar gases como reactivos o para calibración (N_2, CO_2, CH_4 y H_2). Cada una de las líneas de flujo asociada posee una válvula antirretorno para evitar el retroflujo. Aunque también el equipo tiene disponibles válvulas de corte manuales a la entrada de las líneas. El alimento de sustancias de naturaleza líquida se realiza mediante una bomba de desplazamiento positivo alternativo *HPLC (Gilson)*, la cual tiene asociado un regulador de presión y una válvula antirretorno.

Sistema de control

Además de los controladores mencionados para el alimento de gases, el equipo posee 3 lazos de control de temperatura: uno para el vaporizador, otro para el reactor y un tercero para mantener la temperatura interna de la caja donde se encuentran los diferentes aditamentos del reactor. Los controladores de temperatura son de acción PID y los de flujo son tipo PI.

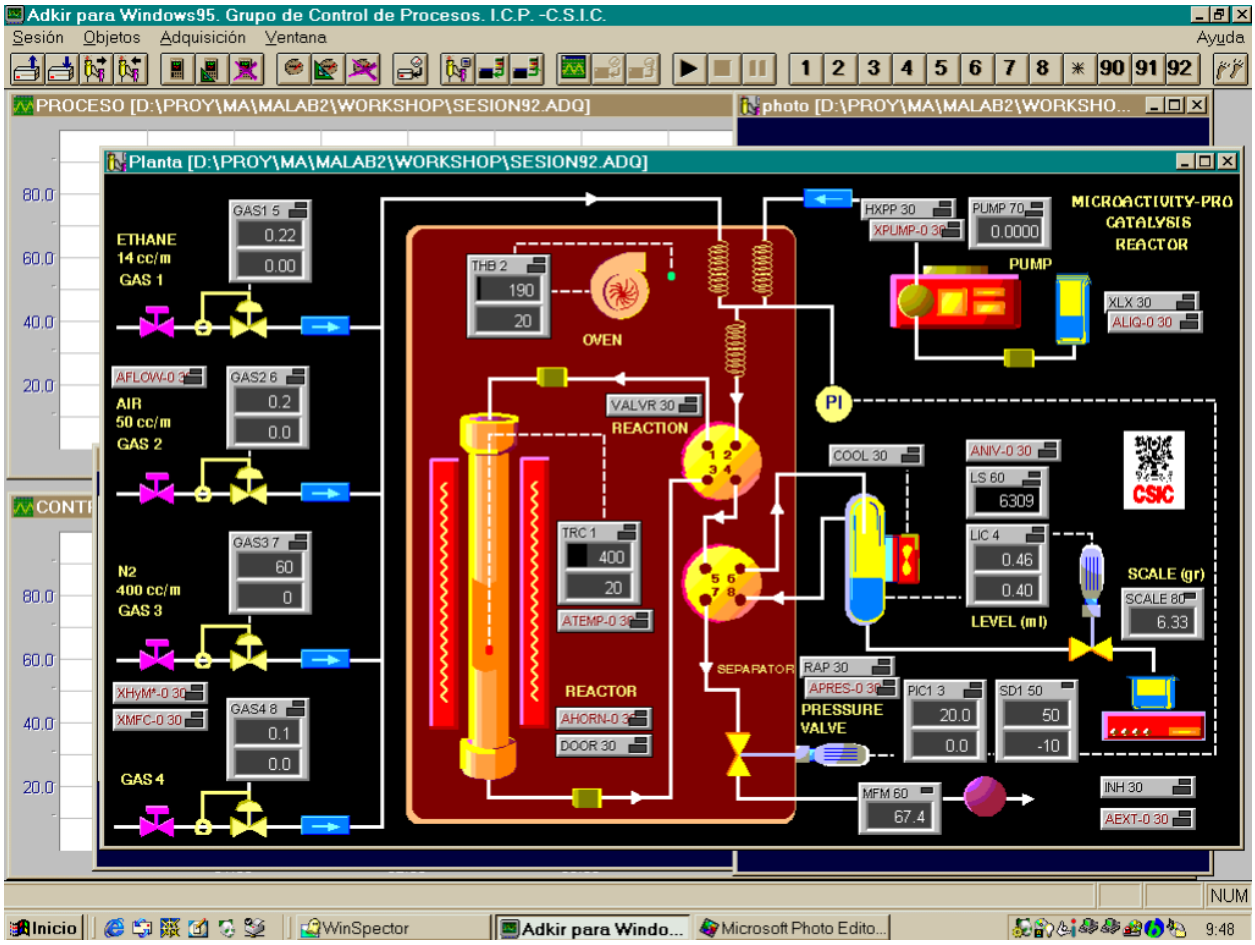


Figura 11. Vista del software ADKIR para el seguimiento en tiempo real de la operación en la unidad Microactivity-PRO.

3.1.3.2. Unidad de análisis

Está conformada únicamente por un cromatógrafo *Agilent 6890* dotado con dos detectores: uno de conductividad térmica y otro de ionización de llama. En el equipo se emplean dos columnas capilares conectadas mediante una válvula de 6 vías. Para separar los gases permanentes (H_2, CO y CH_4) se usó una columna empacada con un tamiz molecular de 5Å y para los hidrocarburos y el CO_2 tipo Porapak Q.

3.1.4. Rutina de operación

Para la realización de un experimento tipo, inicialmente se preparaba a temperatura ambiente 1 L de una solución agua: bioetanol de acuerdo con la relación fijada para la prueba, la cual se disponía en un recipiente plástico en la parte superior externa de la unidad *Microactivity-PRO* y se conectaba a la bomba de alimentación al reactor. El bioetanol fue suministrado por la empresa Abengoa Bioenergía.

Luego, de acuerdo con la condición de tiempo espacial a la que se fuese a llevar a cabo la prueba, se calculaba el caudal de la bomba y la masa de catalizador a usar durante el experimento. Con ésta última se elaboraba una mezcla al 25 % p/p con carburo de silicio. Al interior del reactor se ubicaba una gasa de cuarzo, aproximadamente en la mitad de su longitud, sobre la cual se depositaba la mezcla catalizador – SiC y se cerraba el reactor por la parte superior ajustando el termopar con un racor. Posteriormente, el reactor y el termopar se conectaban a los aditamentos internos dispuestos para tal fin dentro de la unidad de reacción. A continuación se cerraba la unidad y se encendía.

En seguida se lanzaban las siguientes sesiones de operación del reactor desde la ventana de visualización del software ADKIR (previa programación de las mismas), en su respectivo orden:

1. Sesión 01: Arranque

   Condiciones

   Flujo de N_2: 0 mL/ min

   Flujo de H_2: 0 mL/ min

   Flujo de reactivos: 0 mL/ min

   Temperatura vaporizador: 25 ºC

   Temperatura reactor: 25 ºC

   Temperatura caja: 25 ºC

   Tiempo: 1 min

2. Sesión 02: Calentamiento

   Condiciones

   Flujo de N_2: 900 mL/ min

   Flujo de H_2: 0 mL/ min

   Flujo de reactivos: 0 mL/ min

   Temperatura vaporizador: 150 ºC

   Temperatura reactor: A ºC (valor correspondiente al experimento a realizar, y aplicando una rampa de calentamiento de 10 ºC/ min)

   Temperatura caja: 150 ºC

   Tiempo: 60 min

3. Sesión 03: Reducción

   Condiciones

   Flujo de N_2: 0 mL/ min

   Flujo de H_2: 100 mL/ min

   Flujo de reactivos: 0 mL/ min

   Temperatura vaporizador: 150 ºC

   Temperatura reactor: A ºC (valor correspondiente al experimento a realizar)

   Temperatura caja: 150 ºC

   Tiempo: 60 min

4. Sesión 04: *By-pass* (el flujo de reactivos no pasa por el lecho catalítico sino que va directamente al cromatógrafo)

   Condiciones

   Flujo de N_2: 0 mL/ min

   Flujo de H_2: 0 mL/ min

   Flujo de reactivos: B mL/ min (calculado previamente de acuerdo a la prueba)

   Temperatura vaporizador: 150 ºC

Temperatura reactor: A ºC (valor correspondiente al experimento a realizar)

Temperatura caja: 150 ºC

Tiempo: 150 min

5. Sesión 05: Reacción

   Condiciones

   Flujo de N_2: 0 mL/ min

   Flujo de H_2: 0 mL/ min

   Flujo de reactivos: B mL/min (calculado previamente de acuerdo a la prueba)

   Temperatura vaporizador: 150 ºC

   Temperatura reactor: A ºC (valor correspondiente al experimento a realizar)

   Temperatura caja: 150 ºC

   Tiempo: 300 min

6. Sesión 06: Enfriamiento

   Condiciones

   Flujo de N_2: 900 mL/ min

   Flujo de H_2: 0 mL/ min

   Flujo de reactivos: 0 mL/ min

   Temperatura vaporizador: 25 ºC

   Temperatura reactor: 25 ºC

   Temperatura caja: 25 ºC

   Tiempo: 120 min

7. Sesión 07: Apagado

   Condiciones

   Flujo de N_2: 0 mL/ min

   Flujo de H_2: 0 mL/ min

   Flujo de reactivos: 0 mL/ min

Temperatura vaporizador: 25 ºC

Temperatura reactor: 25 ºC

Temperatura caja: 25 ºC

Tiempo: 1 min

Al inicio de las sesiones 04 y 05 se lanzaban manualmente las secuencias de análisis cromatográfico previamente programadas: 5 para la sesión de *by-pass* y 10 para la sesión de reacción. Cada una de estas secuencias tenía una duración aproximada de 30 min: 23 min de análisis y 7 min de estabilización.

3.2. Resultados

Para los experimentos diseñados y ejecutados como se describe en la sección anterior se calculó la conversión mediante la ecuación 1-3. Las composiciones de productos de reacción (fracciones molares en base húmeda), se obtuvieron por integración de los picos registrados en los cromatogramas, previa calibración del equipo. Adicionalmente, y con el objeto de aislar los efectos de dilución, de los de promoción o afectación que pueda tener el agua sobre las reacciones que tienen lugar en el sistema, la distribución de productos de reacción se analizan a continuación en base seca.

$$X_{Etanol} = \frac{moles\ Etanol_i - moles\ Etanol_f}{moles\ Etanol_i} \times 100 \qquad (3\text{-}1)$$

donde:

X_{Etanol} = conversión de etanol

$moles\ Etanol_i$ = moles de etanol iniciales

$moles\ Etanol_f$ = moles de etanol finales

3.2.1. Conversión

A las condiciones evaluadas, de acuerdo con el diseño de experimentos propuesto, los resultados obtenidos para la variación de la conversión de etanol con el tiempo espacial a diferentes temperaturas y relaciones agua: etanol se resumen en la Figura 12. En esta gráfica se observa que el exceso de agua en el sistema favorece la obtención de valores de conversión completa de etanol a menores tiempos espaciales que en su ausencia, y que la promoción de la conversión es directamente proporcional con la adición de agua. Esto evidencia una fuerte influencia del agua como participante y promotor, tanto de las reacciones que tienen lugar, como del desplazamiento del equilibrio hacia la derecha de las mismas. Por tanto, podría considerarse éste como un primer indicio de la participación, en el proceso, de reacciones consumidoras de agua y de aquellas que incrementen el número de moles del sistema (diferencia de moles positiva).

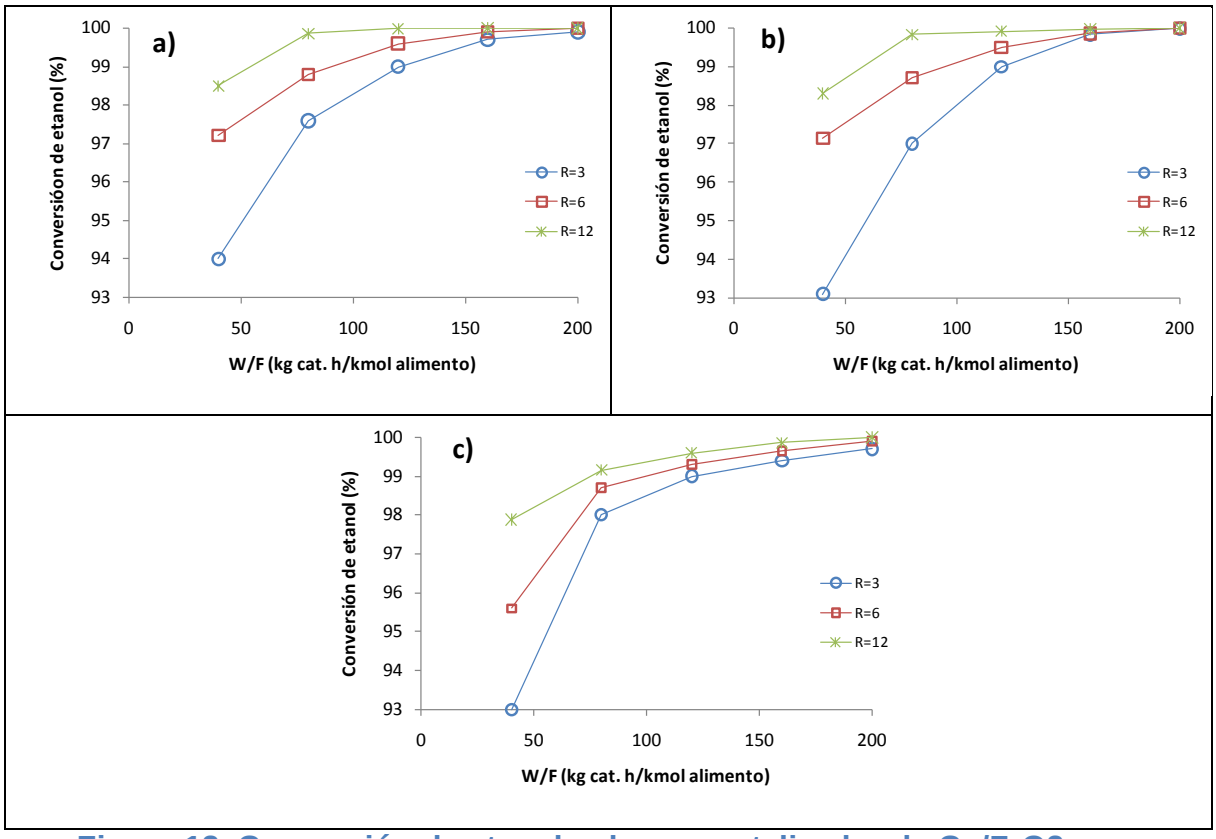


Figura 12. Conversión de etanol sobre un catalizador de Co/ZrO2 para diferentes condiciones de relación de alimento agua: etanol (R) y temperatura: a) 700 ºC, b) 675 ºC, c) 650 ºC.

3.2.2. Productos de reacción

Durante la experimentación realizada, se hizo el seguimiento a dos intermedios estables de reacción: acetaldehído y acetona, cuya variación en su composición, como fracción molar, con el tiempo espacial para temperaturas de 700, 675 y 650 ºC y R=3, 6 y 12 se observa en la Figura 13. Allí se aprecia que el exceso de agua en el sistema lleva a la reducción de la composición de estas dos sustancias hacia valores cercanos a cero para tiempos espaciales menores que en el caso estequiométrico (R=3). Así mismo, se observa que para valores inferiores de temperatura es mayor la presencia de ambas sustancias. Este comportamiento podría evidenciar de una parte, que el incremento de la temperatura aumenta directamente la actividad del catalizador, lo cual reduciría, a su vez, la presencia

de intermedios, y de otra, que en las reacciones donde se consumen estos compuestos podría estar involucrada, la presencia directa de agua o de alguna de sus especies derivadas.

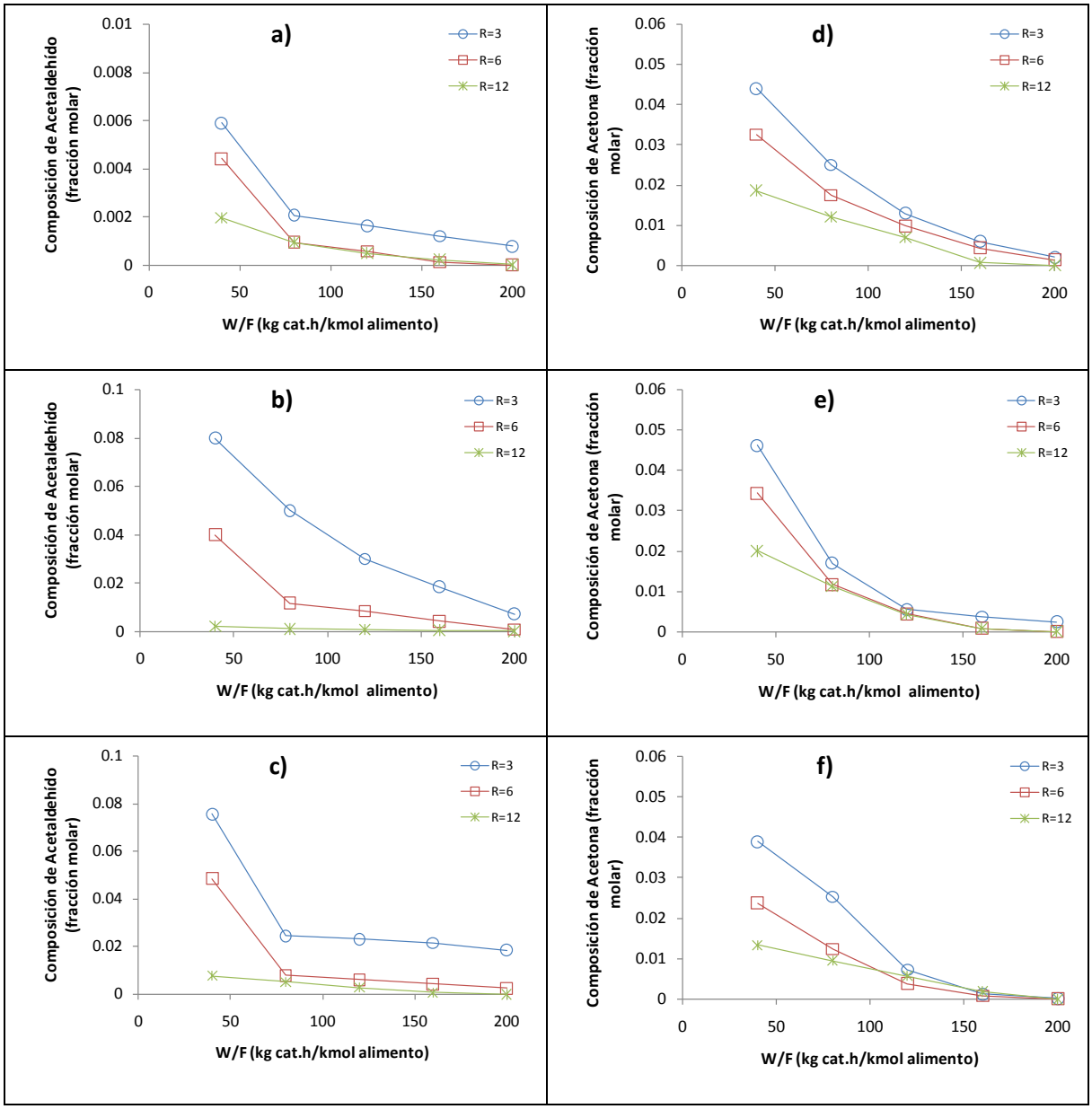


Figura 13. Composición de intermedios estables de reacción a diferentes condiciones de R y temperatura para acetaldehído: a) 700 ºC, b) 675 ºC, c) 650 ºC y acetona: d) 700 ºC, e) 675 ºC, f) 650 ºC.

Adicionalmente, los valores relativamente altos observados para el acetaldehído y la acetona a bajos tiempos espaciales, sugiere que pueden ser productos directos del etanol o que se forman en las primeras etapas de la cadena de reacciones que tenga a lugar. A su vez, el descenso de su composición con el incremento del tiempo espacial les da un carácter de reactivos en posibles etapas posteriores.

La variación en la composición del principal producto de reacción (H_2) con el tiempo espacial para tres temperaturas 700, 675 y 650 ºC y diferentes valores de R, se encuentra en la Figura 14a-c. En estas gráficas se muestra que con el descenso de la temperatura se reduce directamente la producción de H_2, aunque en cada caso el aumento del exceso de agua incrementa su presencia. Tal comportamiento podría deberse a una combinación de factores tales que a altas temperaturas se favorezcan las reacciones que producen H_2, y a que el agua, o sus especies derivadas, intervendrían directamente en las reacciones productoras de H_2. Así mismo, el constante incremento directo del H_2 con el tiempo espacial lleva a considerar a esta sustancia como un producto de reacción proveniente, ya sea, directamente del etanol ó de intermedios estables como acetaldehído o acetona.

La fracción molar de metano se muestra en la Figura 14d-f, donde ésta sustancia se encuentra en mayores proporciones a menores temperaturas y bajas relaciones agua: etanol. En este caso, asumiendo que la actividad del catalizador se incrementa con la temperatura, para el procesamiento tanto de etanol como de los intermedios acetaldehído y acetona, de los cuales se derivaría el metano, la transformación de éste último (en vez de una menor síntesis) sería la vía para la reducción de su composición a altas temperaturas, de acuerdo con el comportamiento observado en las figuras. Adicionalmente, al parecer, en el consumo de CH_4 interviene directamente el agua o sus derivados, lo cual ocurriría con mayor intensidad al incrementarse el valor de la temperatura, dado que la presencia de éste es apreciablemente menor para R=12 y 700 ºC, con respecto a la observada a la misma R pero a 650 ºC.

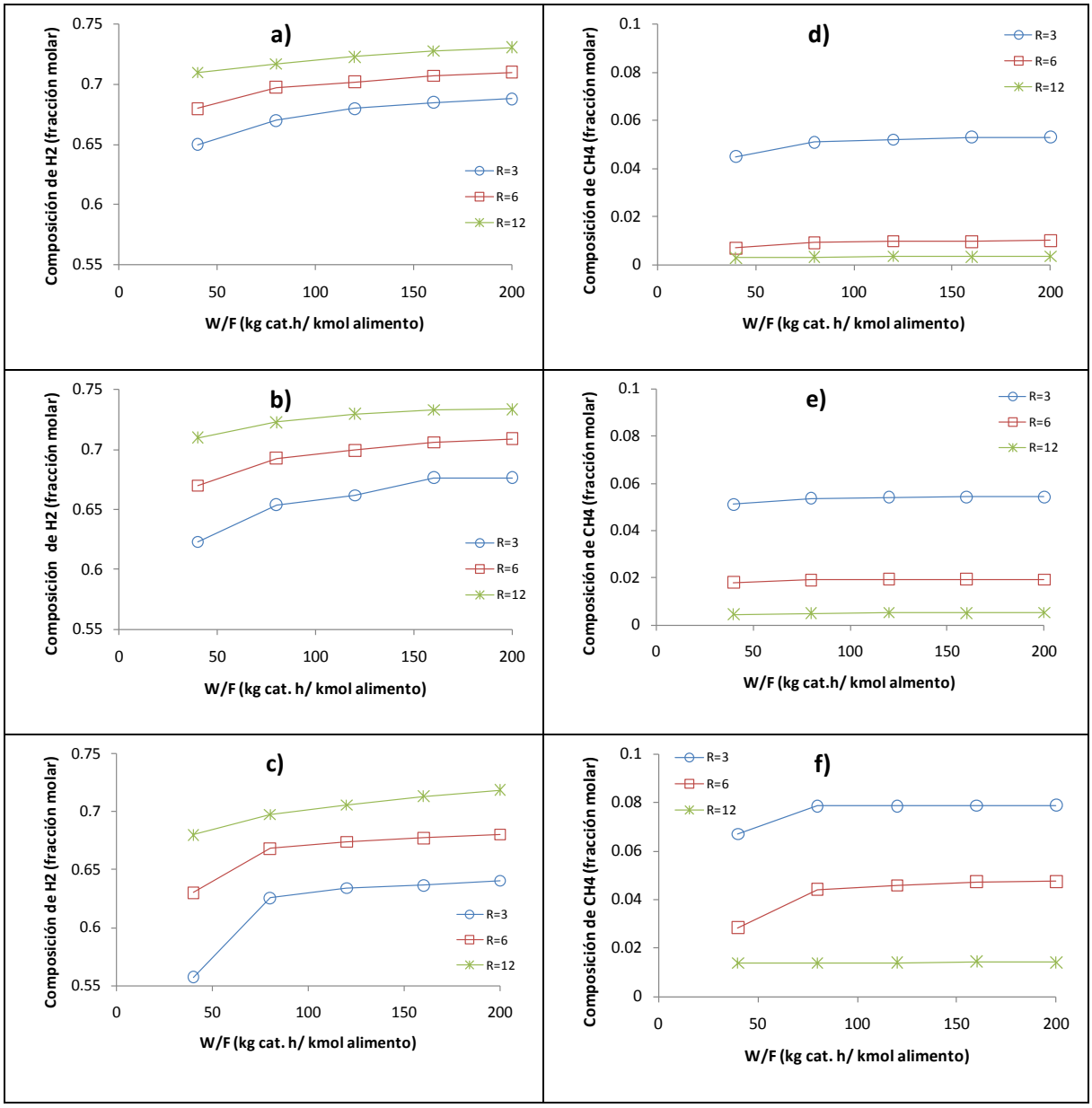


Figura 14. Composición de productos de reacción a diferentes condiciones de R y temperatura para hidrógeno: a) 700 ºC, b) 675 ºC, c) 650 ºC y metano: d) 700 ºC, e) 675 ºC, f) 650 ºC.

Otra de las sustancias consideradas producto de reacción es el CO. La variación de su composición con el tiempo espacial a diferentes temperaturas se registra en

la Figura 15a-c. Allí se observa que a mayores temperaturas y menores excesos de agua es más significativa la participación del CO en la distribución de productos. Teniendo en cuenta que esta sustancia posiblemente sea un derivado de los intermedios de reacción: acetaldehído y acetona, los cuales, al parecer, se convierten en mayor medida a temperaturas altas, su reducción a temperaturas menores podría ser ocasionada tanto por una relativamente baja producción, como una reacción que favorezca su consumo a esas condiciones. En la Figura 15c se encuentra un indicio de esta última posibilidad, dado que la curva de concentración de CO versus tiempo espacial para R=12 y 650 ºC muestra un comportamiento descendente con el incremento de W/F, lo cual es un comportamiento característico de sustancias que son reactivo de algún tipo de transformación química.

Un comportamiento completamente opuesto al descrito para el CO es apreciable para la composición de CO_2 de acuerdo con la Figura 15d-f. Las curvas registradas para esta sustancia siempre son ascendentes, e incluso asintóticas, con el incremento del tiempo espacial, como es de esperar típicamente para un producto final de reacción. Es apreciable su incremento directo con el exceso de agua para las tres temperaturas evaluadas, aunque para 700 ºC y bajas relaciones agua: etanol su presencia es ligeramente superior que a 675 y 650 ºC y, por el contrario, para 650 ºC y R=12 es mayor su composición comparada con la obtenida a temperaturas más altas. A partir de estas observaciones podría deducirse que la formación de CO_2 involucra directamente agua y/o sus especies derivadas, pero por vías múltiples que podrían ser distintas de acuerdo con la temperatura, es decir, puede que la ruta por la cual se sintetice preferiblemente el CO_2 a temperaturas relativamente bajas reduzca su participación a altas y viceversa.

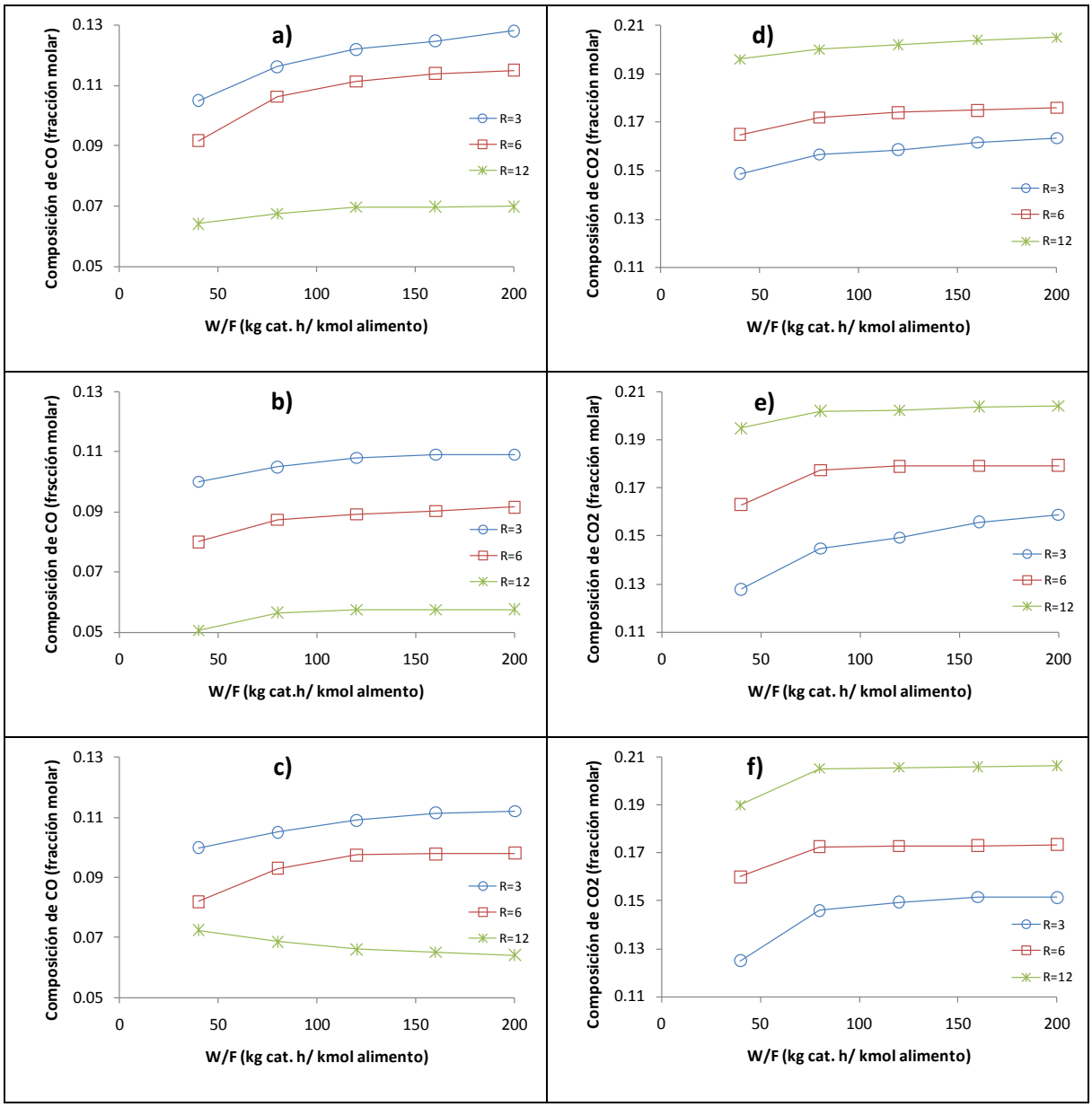


Figura 15. Composición de productos de reacción a diferentes condiciones de R y temperatura para CO: a) 700 ºC, b) 675 ºC, c) 650 ºC y CO2: d) 700 ºC, e) 675 ºC, f) 650 ºC.

Las premisas anteriores realizadas con base en las observaciones formuladas sobre los resultados de la experimentación llevada a cabo, permiten inferir de forma general que se evidencia un importante papel de la presencia de agua en el sistema y uno menor, aunque notable, de la temperatura, sobre la distribución de

productos de reacción. Por tanto, la injerencia directa tanto del agua como de sus posibles especies derivadas es primordial para el mecanismo de reacción que se defina en la siguiente sección. Adicionalmente, la postulación del acetaldehído y la acetona como intermedios estables de reacción (debido a que su composición se reduce con el incremento del tiempo espacial) y su consecuente conversión en eslabones entre los reactivos (etanol y agua) y los productos finales de reacción (CO, CO_2, H_2 y CH_4), se considera que puede orientar el proceso de esclarecimiento de la ruta de reacción para el reformado de etanol con vapor dada su especial característica química de ser derivados de la oxidación de alcoholes, asociado al alto grado de significancia, detectado, de la presencia de un agente oxidante en el proceso: el agua.

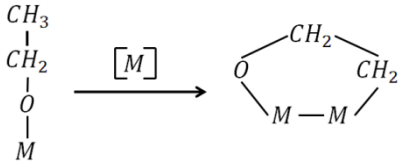
3.3. Mecanismos propuestos para el reformado de etanol con vapor: antecedentes

Con base en los diferentes reportes encontrados en la literatura, el reformado de etanol con vapor es una reacción compleja donde pueden ocurrir múltiples transformaciones, tanto en serie como en paralelo, de las cuales algunas se promoverán más que otras de acuerdo con las propiedades del catalizador que se emplee y las condiciones operacionales a las que se lleve a cabo. La ruta de reacción de este proceso se basa en el esquema de descomposición del etanol, debido a que el éxito de la transformación deseada depende de la obtención exclusiva de productos C1 y H_2, lo cual implica tanto el rompimiento de sus enlaces C-H y C-C como de la oxidación de sus átomos de carbono. Por tanto, a continuación, en primera instancia se hace alusión a las etapas de descomposición del etanol y luego a la intervención del agua y/o sus especies derivadas en dichas etapas.

Puede decirse, de forma general, que la descomposición de alcoholes en superficies metálicas involucra, inicialmente, la formación de un intermedio

alcóxido mediante la eliminación del hidrógeno de su grupo hidroxilo asociado (ecuación 3-2), el cual bien puede formar un intermedio oxametalaciclo (por sustracción de un hidrógeno beta, como en el caso del rodio, ver ecuación 3-3) (Sheng et al., 2004) ó sufrir una abstracción del hidrógeno alfa, llevando a la formación de un aldehído (ecuación 3-4). Éste puede enlazarse a la superficie ya sea a través del átomo de oxígeno de su función carbonilo junto con sus átomos de carbono, ó solamente por medio del primero. De dichas configuraciones, la segunda tiende más a desorberse, mientras que la primera suele descomponerse formando intermedios acilos (ecuación 3-5) seguidos de la eliminación de CO e hidrocarburos volátiles (Erdóhelyi et al., 2006). Los fragmentos adsorbidos pueden sufrir tanto hidrogenación como deshidrogenación, dependiendo del metal, la identidad y la extensión de la saturación del hidrocarburo intermedio, así como de la disponibilidad de los átomos de hidrógeno en la superficie (Mavrikakis et al., 1998).

$$CH_3CH_2OH_{(a)} \rightarrow CH_3CH_2O_{(a)} + H_{(a)} \quad (3\text{-}2)$$



(3-3)

$$CH_3CH_2O_{(a)} \rightarrow CH_3CHO_{(a)} + H_{(a)} \quad (3\text{-}4)$$

$$CH_3CHO_{(a)} \rightarrow CH_3CO_{(a)} + H_{(a)} \quad (3\text{-}5)$$

$$CH_3CO_{(a)} \rightarrow CH_{3\,(a)} + CO_{(a)} \quad (3\text{-}6)$$

Complementariamente en estudios teóricos, resultados de cálculos DFT para la descomposición de etanol sobre Pt (111), considerando un esquema de deshidrogenaciones sucesivas del etanol hasta la formación de especies cetenil, mostraron barreras energéticas de reacción similares para las especies acetil y

cetenil, lo cual hace que la ruta de descomposición esté conformada por dos canales paralelos (ecuación 3-7).

$$CH_3CH_2OH_{(a)} \rightarrow CH_3CHO_{(a)} \rightarrow CH_3CO_{(a)} \rightarrow \begin{matrix} CH_2CO_{(a)} \rightarrow CHCO_{(a)} \rightarrow CH_{(a)} + CO_{(a)} \\ CH_{3\,(a)} + CO_{(a)} \end{matrix} \quad (3\text{-}7)$$

Adicionalmente en el mismo trabajo, se hace alusión a que la probabilidad de hidrogenación de las especies metileno y metilidino a metano es significativamente menor comparada con la de la especie metil, debido a la alta barrera de hidrogenación de la especie CH (0,7 eV) y la inestabilidad de la especie CH_2 (con una barrera para la deshidrogenación de 0,15 eV) (Vesselli et al., 2005).

De otra parte, se reporta que sobre óxidos metálicos de propiedades básicas el etanol se deshidrogena inicialmente a acetaldehído (previa activación del alcohol vía un intermedio alcóxido, ver ecuaciones 3-2 y 3-4) (Abu-Zied et al., 2001), el cual puede luego oxidarse a especies acetato en presencia de oxígeno superficial (ecuación 3-8), para luego sufrir una reacción de acoplamiento (cetonización) y así producir acetona y CO_2 (ecuación 3-9) (Sheng et al., 2002, Llorca et al., 2004). Por el contrario, los óxidos metálicos de carácter ácido favorecen la deshidratación de etanol a etileno (ecuación 3-10), el cual puede polimerizarse rápidamente y formar depósitos de carbón (Benito et al, 2005).

$$CH_3CHO_{(a)} + O_{(s)} \rightarrow CH_3COO_{(a)} + H_{(a)} \quad (3\text{-}8)$$

$$2CH_3COO_{(a)} \rightarrow CH_3COCH_{3\,(a)} + CO_{2\,(a)} + O_{(a)} \quad (3\text{-}9)$$

$$CH_3CH_2OH_{(a)} \rightarrow CH_2CH_{2\,(a)} + H_2O_{(a)} \quad (3\text{-}10)$$

Ciertas fuentes mencionan que en superficies estequiométricas de algunos óxidos, el acetaldehído produce principalmente crotonaldehído mediante condensación aldólica, donde el aldol reacciona con el oxígeno de la red para primero deshidrogenarse y luego decarboxilarse obteniéndose acetona, CO_2 y H_2 (ver ecuaciones 3-11 a 3-13) (Nishiguchi et al., 2005, Guil et al., 2005, Montini et al.,

2007). En cambio, en superficies sub-estequiométricas el acetaldehído puede producir buteno y butadieno en un proceso acoplado reductivo (ecuación 3-14) (Sheng et al., 2004). Aunque, de forma general, los catalizadores de óxidos metálicos que tienen tanto propiedades ácidas como básicas promueven la formación de acetona y CO_2 a partir de etanol en presencia de vapor de agua (Cavallaro et al., 1996, Haga et al., 1997).

$$2CH_3CHO_{(a)} \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2CHO_{(a)} \quad (3\text{-}11)$$

$$CH_3CH(OH)CH_2CHO_{(a)} + O_{(s)} \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2COO_{(a)} + H_{(a)} \quad (3\text{-}12)$$

$$CH_3CH(OH)CH_2COO_{(a)} \rightarrow CH_3COCH_{3\,(a)} + CO_{2\,(a)} + H_{(a)} \quad (3\text{-}13)$$

$$2CH_3CHO_{(a)}\ 2V_O \rightarrow CH_3CH = CHCH_{3\,(a)} + 2O_{(a)} \quad (3\text{-}14)$$

Ahora, si se considera la existencia de una superficie mixta: metal – óxido metálico (soporte de un catalizador), es posible que algunos productos de la descomposición del etanol sobre la fase metálica se oxiden en su interfaz con el soporte, como el caso de grupos acilo que se convertirían a especies acetato por oxidación con un átomo de oxígeno de la red (ecuación 3-15) (Erdóhelyi et al., 2006, de Lima et al., 2009); e incluso que, dichas especies formadas sobre el soporte pudieran migrar hacia la vecindad del metal a alta temperatura para descomponerse allí (ecuación 3-16) (Erdóhelyi et al., 2006).

$$CH_3CO_{(a)} + O_{(s)} \rightarrow CH_3COO_{(a)} \quad (3\text{-}15)$$

$$CH_3COO_{(a)} \rightarrow CH_{3\,(a)} + CO_{2\,(a)} \quad (3\text{-}16)$$

La presencia de vapor en el sistema (requisito en este caso para el reformado) puede favorecer o desplazar algunas de las transformaciones mencionadas anteriormente, de acuerdo con la participación que pueda tener como agente oxidante. El agua suele activarse sobre óxidos metálicos formando grupos OH superficiales o restituyendo especies O cedidas por el material (Cai et al., 2008).

Así, puede ocurrir que las especies etoxi rápidamente sufran transformación molecular a un intermedio acetato adsorbido por deshidrogenación oxidativa (ecuación 3-17) (Jacobs et al., 2007) ó un aldehído adsorbido reaccione con grupos OH superficiales para dar especies acetato (ecuación 3-18) (Erdóhelyi et al., 2006, de Lima et al., 2009). Adicionalmente, promueve la descomposición de especies acetato (ecuación 3-16), el reformado de metano (ecuación 2-9), el desplazamiento de agua (ecuación 2-16) y suprime la deposición de carbón mediante oxidación de las especies carbonosas que se formen en la superficie ayudando a mantener el área de la superficie activa (Song et al., 2009).

$$CH_3CH_2O_{(a)} + O_{(s)} \rightarrow CH_3COO_{(a)} + H_{2\,(a)} \quad (3\text{-}17)$$

$$CH_3CHO_{(a)} + OH_{(a)} \rightarrow CH_3COO_{(a)} + H_{2\,(a)} \quad (3\text{-}18)$$

De otra parte, Sahoo y colaboradores proponen una ruta de reacción en la que el acetaldehído se descompone y sus intermedios se oxidan (con ayuda de especies OH activadas en la superficie, provenientes del agua) a metanol y formaldehido para formar finalmente CO_2 y H_2 (ecuaciones 3-19 a 3-24). Lo anterior, previa deshidrogenación del etanol primero a especies etoxi y luego a acetaldehído (Sahoo et al., 2007).

$$CH_3CHO_{(a)} + H_{(a)} \rightarrow CH_{3\,(a)} + HCHO_{(a)} \quad (3\text{-}19)$$

$$CH_{3\,(a)} + OH_{(a)} \rightarrow CH_3OH_{(a)} \quad (3\text{-}20)$$

$$CH_3OH_{(a)} \rightarrow CH_3O_{(a)} + H_{(a)} \quad (3\text{-}21)$$

$$CH_3O_{(a)} \rightarrow HCHO_{(a)} + H_{(a)} \quad (3\text{-}22)$$

$$HCHO_{(a)} + OH_{(a)} \rightarrow HCOOH_{(a)} + H_{(a)} \quad (3\text{-}23)$$

$$HCOOH_{(a)} \rightarrow CO_{2\,(a)} + H_{(a)} \quad (3\text{-}24)$$

3.4. Discernimiento de la ruta de reacción: primera fase

En la sección anterior se describieron las diferentes transformaciones que puede sufrir una molécula de etanol en presencia de agua, de forma general, sobre diferentes tipos de superficies. Dicho conjunto de reacciones se puede limitar a unas cuantas de ellas, de acuerdo con las propiedades del catalizador que se use en un determinado caso de estudio. Durante la presente investigación se empleó uno de Co/ZrO_2 del cual puede decirse que su fase activa metálica de cobalto favorece las reacciones de deshidrogenación (Torres et al., 2007), inhibe fuertemente la reacción de deshidratación de etanol, parcialmente la formación de CH_4 que proveniente posiblemente de la reacción de descomposición, e incrementa el rendimiento a H_2 a alta temperatura favoreciendo, al parecer, el reformado de CH_4 con vapor (Resini et al., 2008), pues su actividad hacia la metanación es baja (Machocki et al., 2009). También se deja influenciar fuertemente por el efecto de los sustratos (Cavallaro et al., 2001) y necesita altos tiempos de contacto (Torres et al., 2007). El soporte de ZrO_2, por su parte, posee una alta estabilidad térmica y fuerte resistencia a la formación de coque (Youn et al., 2009), lo cual extiende la vida de los catalizadores (Dömök et al., 2010). Además, tiene propiedades tanto ácidas como básicas (Vaidya et al., 2006), alta habilidad de adsorción de agua, es eficiente para la oxidación del CO (Youn et al., 2008) debido a que es un buen conductor iónico, una propiedad que mejora con el incremento de la temperatura.

Teniendo en cuenta esta información el espectro general de rutas de reacción se reduce como se muestra en la Figura 16, donde la secuencia en negro es la descartada por ahora y la azul es con la que se continúa en análisis.

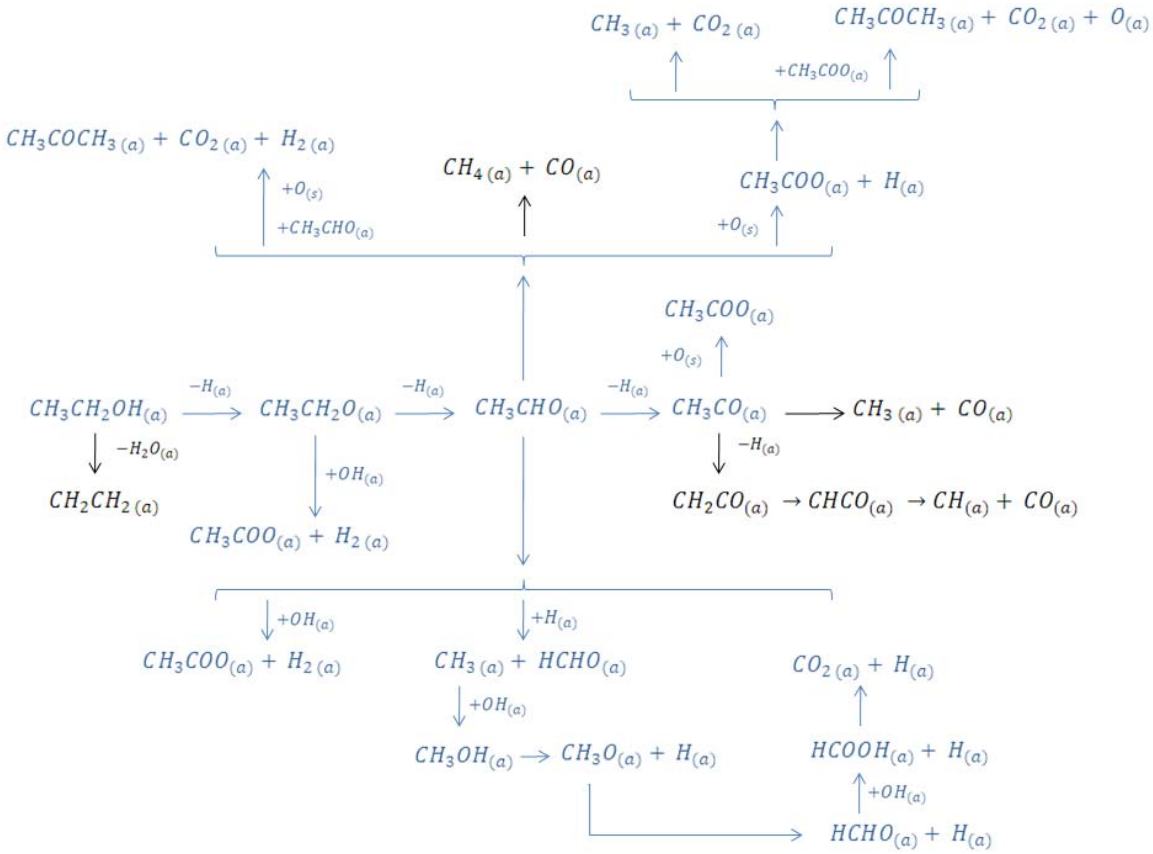


Figura 16. Esquema general de las etapas de reformado de etanol con vapor. Primer análisis.

De las posibles vías de reacción que aún son posibles, aquella que comprende la oxidación de los intermedios de la descomposición del acetaldehído a metanol y formaldehido se estudió mediante cálculos DFT sobre una superficie de Co (0001) como se describe en la siguiente sección.

3.4.1. Reformado de etanol sobre superficies de Co (0001): Un estudio DFT[13]

Para este estudio inicialmente se identificaron todas las especies involucradas en la ruta de reacción a evaluar y para cada una de ellas se calculó su estructura óptima como especie adsorbida sobre la superficie de Co (0001). Detalles de estos resultados se consignan en el apéndice A. Los resultados de los cálculos elaborados para los estados de transición de cada una de las etapas consideradas, los cuales se emplean para determinar la factibilidad de la ruta de reacción a evaluar, se presentan a continuación.

De acuerdo con el mecanismo propuesto por Sahoo y colaboradores (Sahoo et al., 2007), el primer paso para el reformado de etanol es la deshidrogenación a etoxi. Para esta etapa se escogió la estructura optimizada del etanol adsorbido sobre la superficie de Co (0001). Según los cálculos realizados se observó que el enlace O-H se disocia cuando el átomo de H se mueve hacia una posición fcc-*hollow* y el átomo de O se aproxima a un sitio hcp, produciendo especies etoxi adsorbidas. En el estado de transición, la distancia O-H se elonga hasta 2,75 Å y el átomo de H se ubica entre los sitios *bridge* y fcc como se describe en la Figura 17. Los productos de la etapa, etoxi y H, ocupan sus sitios de adsorción favorables, respectivamente. Éste paso es exotérmico en -0,72 eV y posee una baja barrera de energía (ΔE^*) de 0,34 eV, lo cual sugiere que es cinéticamente favorable.

[13] *Estos cálculos DFT fueron realizados durante una pasantía de investigación llevada a cabo en el grupo de investigación dirigido por la Ph. D. Perla Balbuena adscrito al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Texas A&M en colaboración con el personal asociado al mismo, utilizando tanto el servidor HYDRA de dicha Universidad como el servidor del Centro de Cómputo Avanzado de la Universidad de Texas de Austin (TACC). Detalles sobre los métodos computacionales utilizados para estos cálculos se encuentran en el apéndice A.*

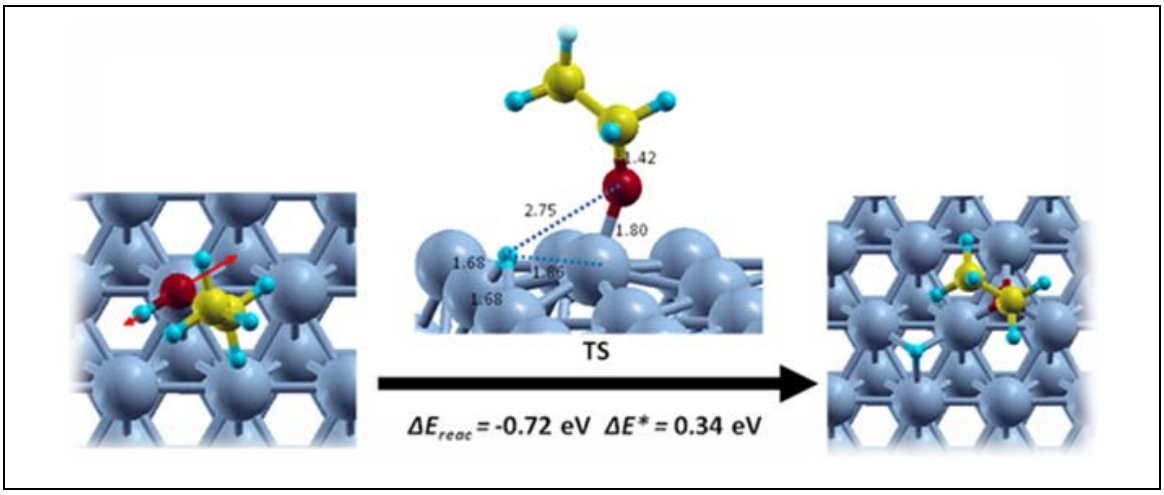


Figura 17. Ruta de reacción calculada y estructura del estado de transición para la ecuación 3-2. Las flechas rojas indican el posible movimiento de las especies correspondientes en la etapa de reacción. Las distancias marcadas están en Å

Para la transformación de etoxi en acetaldehído se calculó la barrera de energía y la estructura del estado de transición iniciando a partir de la configuración más estable de las especies etoxi. Durante la etapa de reacción, se rompe uno de los enlaces C-H en el grupo CH_2. El átomo de H migra a un sitio fcc y el átomo de oxígeno se transfiere desde el sitio hcp a un sitio vecino tipo top. La longitud del enlace C-O se reduce significativamente de 1,46 Å a 1,26 Å, indicando la formación de un enlace doble C=O en el proceso. Como se muestra en la Figura 18a en el estado de transición: el enlace C-H se rompe completamente (dC-H=2,61 Å) y el enlace C=O se encoge hasta 1,24 Å. Esto sugiere una reacción endotérmica para la deshidrogenación del etoxi, lo cual está de acuerdo con la energía de reacción calculada (ΔE_{reac}) de 0,70 eV. La barrera de energía de la etapa (0,99 eV), la cual es mayor que la del primer paso, pero no lo suficientemente alta como para que sea prohibitiva.

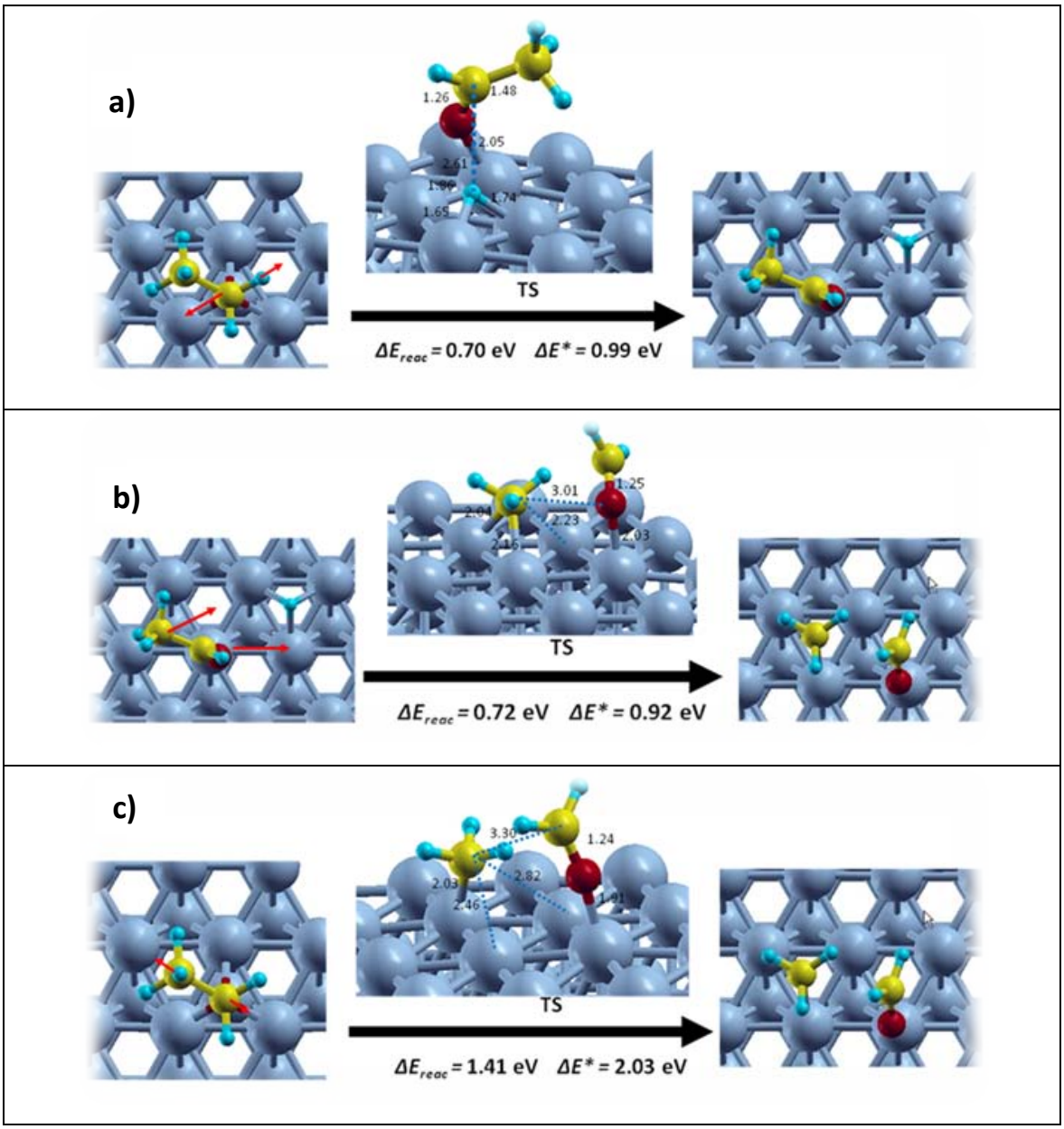


Figura 18. Rutas de reacción calculadas y estructuras de estado de transición para: a) Ecuación 3-4, b) Ecuación 3-19 y c) Ecuación 3-25. Las flechas rojas indican la dirección del movimiento de las especies correspondientes. Las distancias marcadas están en Å.

De otra parte, los intermedios CH_3CHO y H podrían reordenarse sobre la superficie para producir especies metilo y formaldehido (ecuación 3-19). Esta reacción se modeló basada en la configuración intermedia generada en la última

etapa. Comparada con el paso de deshidrogenación del etoxi adsorbido, se obtuvieron una energía de reacción y una barrera energética análogas: 0,72 eV y 0,92 eV, respectivamente. La descomposición del enlace C-C acompañada de la captura de un átomo de H adsorbido se observa en el estado de transición (Figura 18b). Es notable que la especie HCHO no está posicionadas en su sitio de adsorción favorable, debido principalmente a la proximidad de la especie metilo. Un posterior ajuste de la configuración adsorbida del HCHO puede reducir la energía de reacción de la etapa. Como los productos del paso de deshidrogenación del etoxi y los reactivos de la etapa de reordenamiento son exactamente los mismos, las ecuaciones 3-4 y 3-19 podrían combinarse de acuerdo con la ecuación 3-25.

$$CH_3CH_2O_{(a)} \rightarrow CH_{3\,(a)} + HCHO_{(a)} \qquad (3\text{-}25)$$

Este paso se ilustra en la Figura 19a, donde se asume que el enlace C-C de las especies etoxi se disocia directamente sin necesidad del proceso de deshidrogenación e hidrogenación. Sin embargo, la reacción es fuertemente endotérmica con una energía de reacción de 1,41 eV (Figura 18c). Además, los cálculos indican una muy alta barrera de descomposición (ΔE^*=2,03 eV) para la escisión del enlace C-C. Aquí, en el estado de transición se encuentran dos especies desarrolladas (CH_3 y HCHO) y adsorbidas sobre la superficie de Co (0001). Consecuentemente, la etapa no es ni termodinámica ni cinéticamente favorable. Considerando las barreras relativamente bajas de las ecuaciones 3-4 y 3-19, la ruta descrita en la ecuación 3-25 no se presume factible.

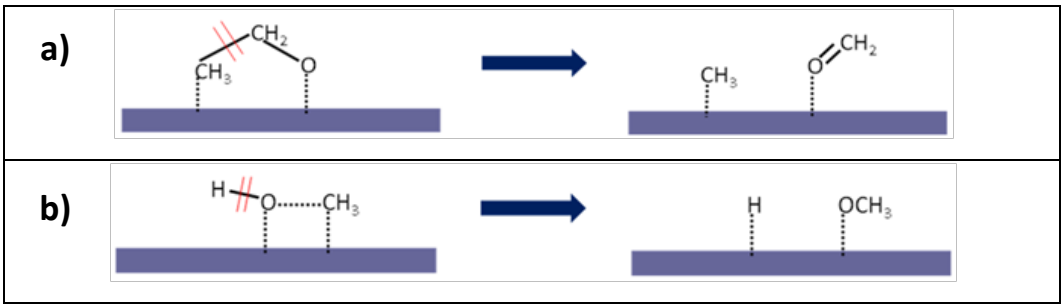


Figura 19. Ruta de reacción alternativa en la reacción de reformado de etanol. a) Descomposición directa de CH3CH2O a CH3 y HCHO, b) Reordenamiento del CH3 y el OH a CH3O y H.

Se conoce ampliamente que la descomposición del agua es altamente exotérmica y debido a la fortaleza del enlace de las especies H y OH sobre las superficies metálicas y que la reacción puede proceder a condiciones moderadas. Esto se verifica con los cálculos realizados, donde se obtiene una energía de reacción negativa de -0,63 eV y una barrera asociada de 0,69 eV. El enlace OH se estira hasta 1,06 Å en el estado de transición, y los grupos OH y H se reubican en sus sitios de adsorción óptimos como se muestra en la Figura 20.

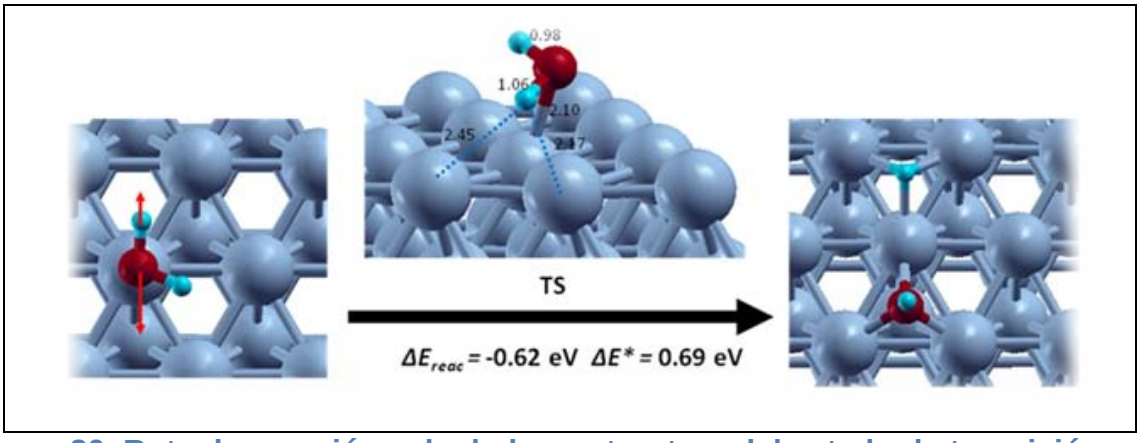


Figura 20. Ruta de reacción calculada y estructura del estado de transición para la descomposición del agua en especies H y OH. Las flechas rojas representan la posible dirección de movimiento de aquellas en la etapa. Las distancias marcadas están en Å.

De acuerdo con la ecuación 3-20 la especie intermedia metanol se forma por asociación de las especies CH_3 y OH. Ésta reacción ocurre de forma más difícil sobre Co (0001) que en fase gaseosa, debido al fuerte enlace de las especies CH_3 y OH sobre la superficie (E_{ads}= -2.04 eV para CH_3 y E_{ads}= -3.65 eV para OH) y, a la débil unión del CH_3OH. Los cálculos revelan una energía de reacción positiva de 0,76 eV, aunque no fue posible encontrar un estado de transición mediante el método NEB. El metanol posteriormente se descompone a CH_3O y H en la siguiente etapa (ecuación 3-21) la cual es exotérmica por -0,72 eV y se beneficia de la fuerte adsorción de las especies CH_3O y H a la superficie. La disociación del enlace O-H ocurre mediante el movimiento del átomo de O lejos del sitio top, para formar la especie energéticamente favorable de CH_3O en el sitio fcc hollow. El estado de transición muestra una barrera de energía modesta de 0,59 eV para el proceso.

De forma análoga a las ecuaciones 3-4 y 3-19, las ecuaciones 3-20 y 3-21 también pueden combinarse en una sola etapa de reacción:

$$CH_{3\,(a)} + OH_{(a)} \rightarrow CH_3O_{(a)} + H_{(a)} \qquad (3\text{-}26)$$

Donde el intermedio CH_3OH se elimina en la ecuación 3-26. Como se ilustra en la Figura 19b, las especies CH_3 y OH se aproximan la una a la otra, prosiguiendo con una disociación del O-H y la generación del enlace C-O lo cual lleva a la formación de las especies adsorbidas CH_3O y H. La reacción es energéticamente factible pero cinéticamente no favorable, debido a la presencia de una enorme barrera de 2,51 eV. Su alto valor puede atribuirse al fuerte enlace de los grupos CH_3 y OH con la superficie, lo cual evitaría que las especies se movieran fuera de sus sitios estables de adsorción. De acuerdo con la estructura del estado de transición en la Figura 21c, las especies OH se transfieren del sitio hcp al top y las especies CH_3 se mueven hacia arriba y se inclinan ligeramente. La configuración hace que las dos especies se hagan cercanas la una con la otra.

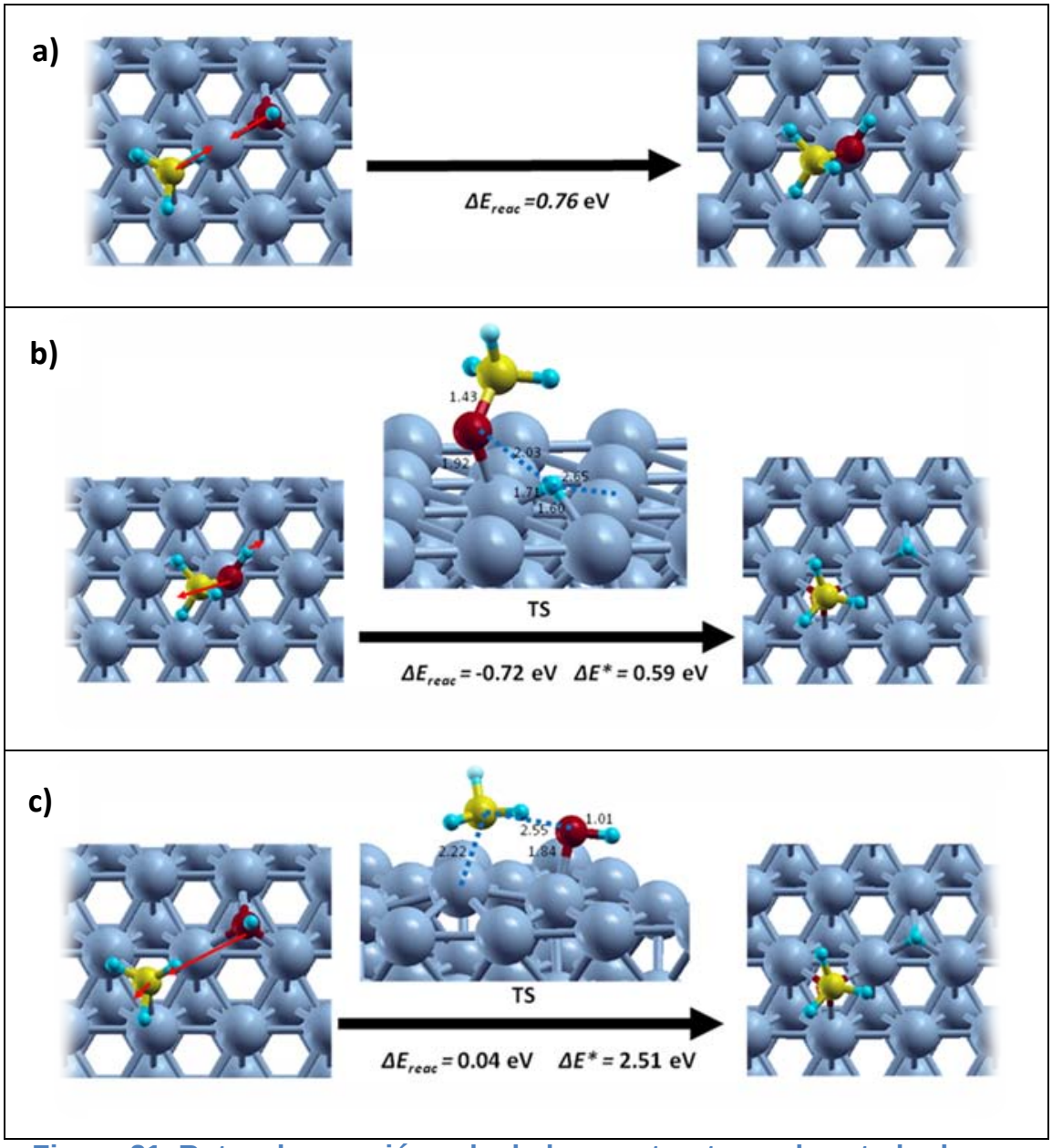


Figura 21. Rutas de reacción calculadas y estructuras de estado de transición para: a) Ecuación 3-20, b) Ecuación 3-21 y c) Ecuación 3-26. Las flechas rojas indican la dirección de movimiento de las especies. Las distancias marcadas están en Å.

Para la posterior deshidrogenación del metoxi a formaldehido, la búsqueda del estado de transición se inició a partir de la configuración más estable de la especie metoxi adsorbida. Sorpresivamente, el átomo de hidrógeno no migra desde el CH_3 al sitio hollow como se esperaría. Alternativamente, éste se transfiere al átomo de O (dOH=0,99 Å) en el estado de transición calculado (Figura 22a). La longitud del enlace C-O encontrada (1,35 Å) está entre un enlace sencillo C-O y uno doble C=O. Esta reacción procede con una alta barrera de 2,29 eV y una energía de reacción positiva de 1,01 eV. Puesto que la ruta no es sencilla y posee una alta barrera de energía es posible que existan otras especies intermedias involucradas en la reacción, lo cual implicaría que la ecuación 3-22 no fuese una reacción elemental. También se probaron otras geometrías como punto inicial utilizando un camino más corto para la disociación del enlace C-H como se muestra en la Figura 22b. Aunque la energía de reacción calculada es menos positiva en este caso, una enorme barrera de energía (6,23 eV) claramente indica que la ruta es prohibitiva.

La molécula de formaldehido interactúa con el OH para formar ácido fórmico e hidrógeno de acuerdo con la ecuación 3-23. El proceso incluye la disociación del enlace C-H y la formación del enlace C-O. En el estado de transición, el enlace C-H se rompe pero el enlace C-O no se forma, como se ilustra en la Figura 23. Los cálculos revelan que no es factible una reacción de un solo paso para este proceso debido a la alta barrera de energía (2,23 eV). Por tanto se infiere que esta etapa también no es una reacción elemental.

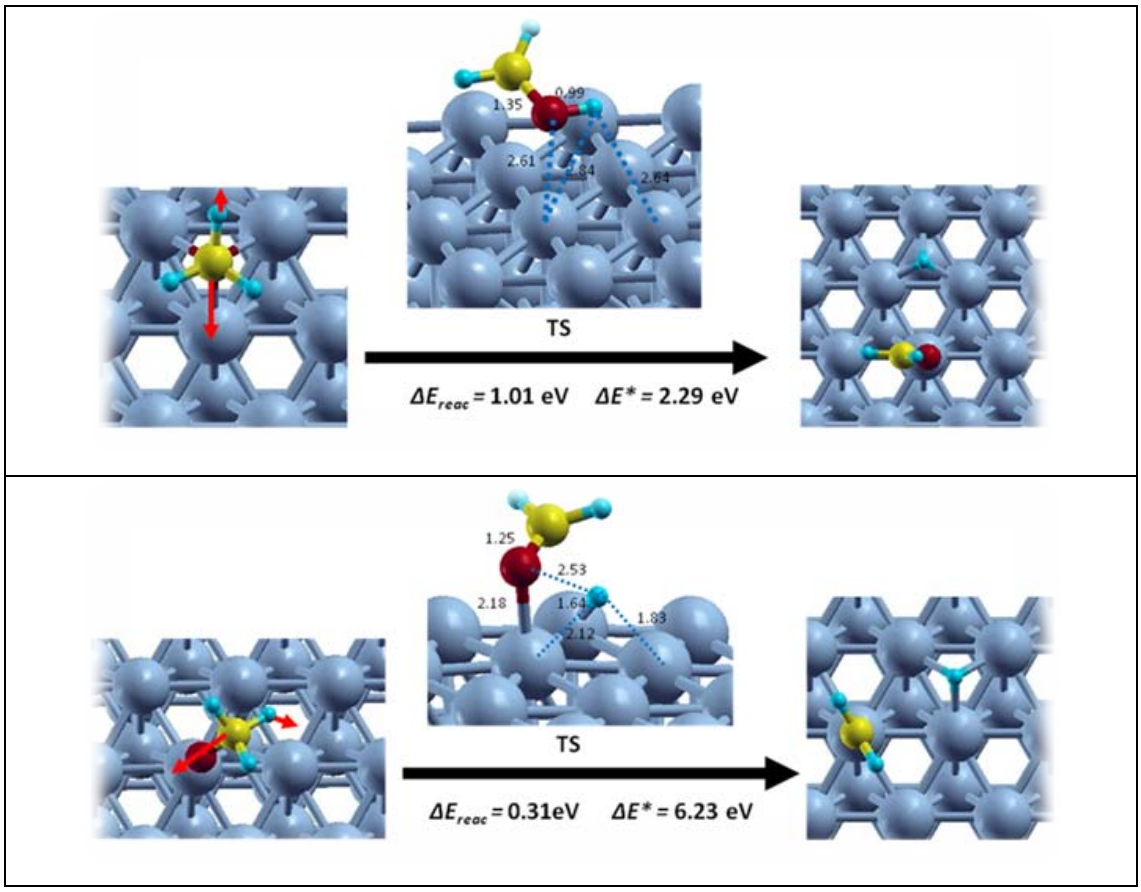


Figura 22. Rutas de reacción calculadas y estructuras del estado de transición para la ecuación 3-22. Las flechas rojas indican la dirección de movimiento de las especies en la reacción. Las distancias marcadas están en Å.

Con la descomposición de la molécula de ácido fórmico se obtiene el producto final CO_2 (ecuación 3-24). Como se muestra en la Figura 24, la configuración paralela del HCOOH es favorable para la reacción de descomposición. Los dos átomos de H se desprenden de la molécula de HCOOH y se adsorben sobre la superficie. La parte remanente se alinea para formar la molécula de CO_2. No se observa alguna disociación obvia de los enlaces C-H u O-H en el estado de transición. La reacción procede con una baja barrera de 0,22 eV y es exotérmica en -1,25 eV.

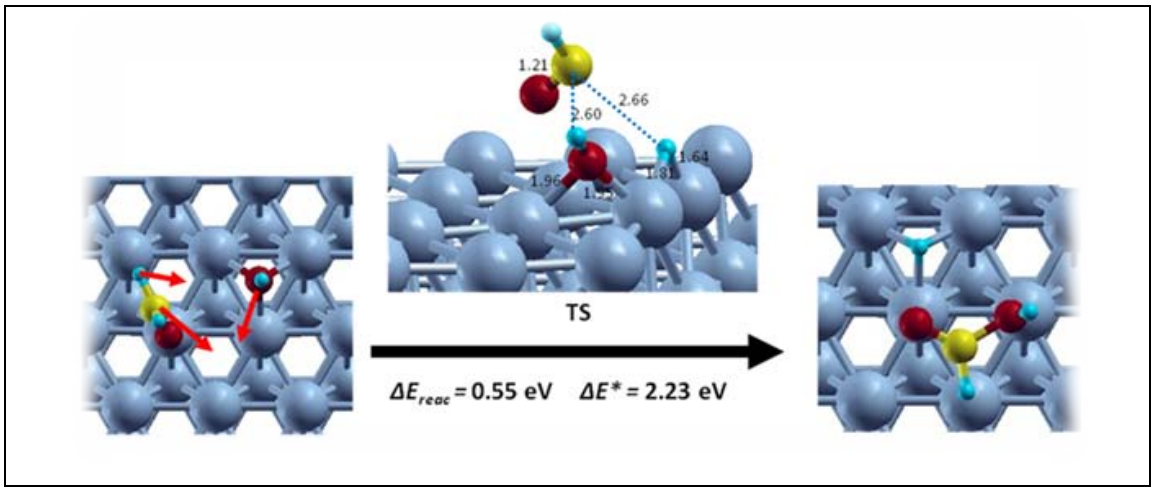


Figura 23. Ruta de reacción calculada y estructura del estado de transición para la ecuación 3-23. Las flechas rojas indican la dirección del movimiento de las especies en la reacción. Las distancias marcadas están en Å.

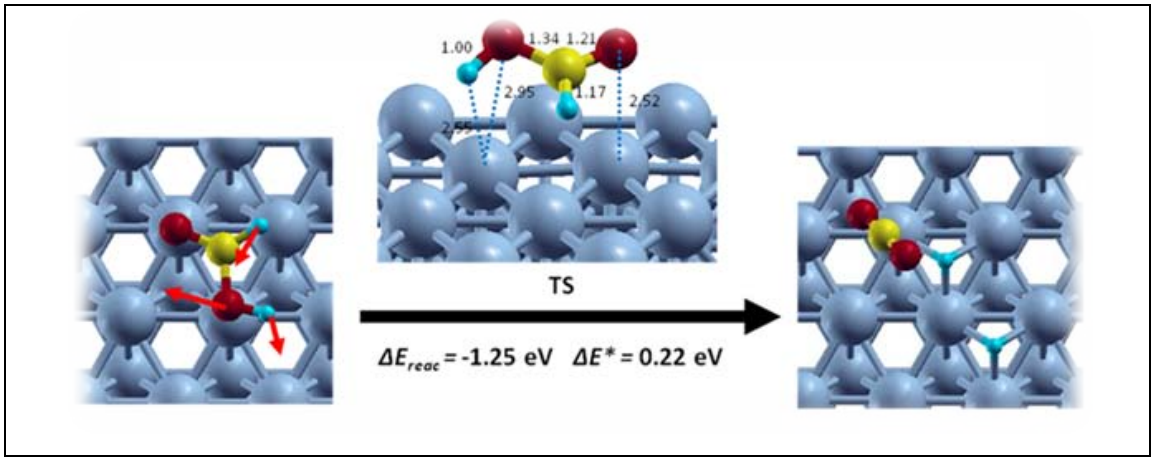


Figura 24. Ruta de reacción calculada y estructura del estado de transición para la ecuación 3-24. Las flechas rojas indican la dirección de movimiento de las especies en la reacción. Las distancias marcadas están en Å.

3.5. Discernimiento de la ruta de reacción: segunda fase

Los resultados obtenidos en la sección anterior relacionados con la evaluación de la ruta de reacción propuesta por Sahoo y colaboradores sobre la superficie de Co (0001) realizada mediante cálculos DFT, muestran que ésta no es factible sobre la fase activa de cobalto debido a que el paso representado por la ecuación 3-20

(síntesis de metanol a partir de las especies CH_3 y OH) no es posible, lo cual invalida, adicionalmente, las etapas subsiguientes de dicha ruta.

De otra parte, la factibilidad de algunos de los pasos evaluados puede llevar a conclusiones adicionales como el hecho de que la superficie de cobalto es capaz de descomponer el agua en especies H y OH, pero que ésta última posee una alta energía de adsorción, lo cual impide que reaccione posteriormente con otras especies que puedan encontrarse en la superficie, como en el caso mencionado de la HCHO a partir de la que no es factible la formación de la especie HCOOH. Esto podría dar paso a la consideración de que las etapas de reacción que implican oxidación deben darse sobre superficies de óxidos, por tanto la función del soporte sería fundamental para la consecución de éste tipo de transformaciones con el fin de obtener especies formiato, acetato o acetona (ésta última observada durante la experimentación realizada).

Adicionalmente, la factibilidad de que sustancias como la HCOOH puedan descomponerse fácilmente a CO_2 y H_2 sobre la superficie de cobalto, hace pensar que otras especies como acetato o acetona podrían sufrir este tipo de transformaciones en la fase metálica del catalizador. De aquí que, el mecanismo de reacción de reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Co/ZrO_2 implican la participación tanto de las funciones de la fase activa (cobalto) como del soporte (ZrO_2) de forma sinérgica.

Así, al descartar la vía en la que se consideraba el metanol como intermedio, el esquema de reacción se puede resumir como se muestra en la Figura 25, donde el acetaldehído puede transformarse a acetona ó a especies acetato que se descompondrían finalmente a especies metil y CO_2.

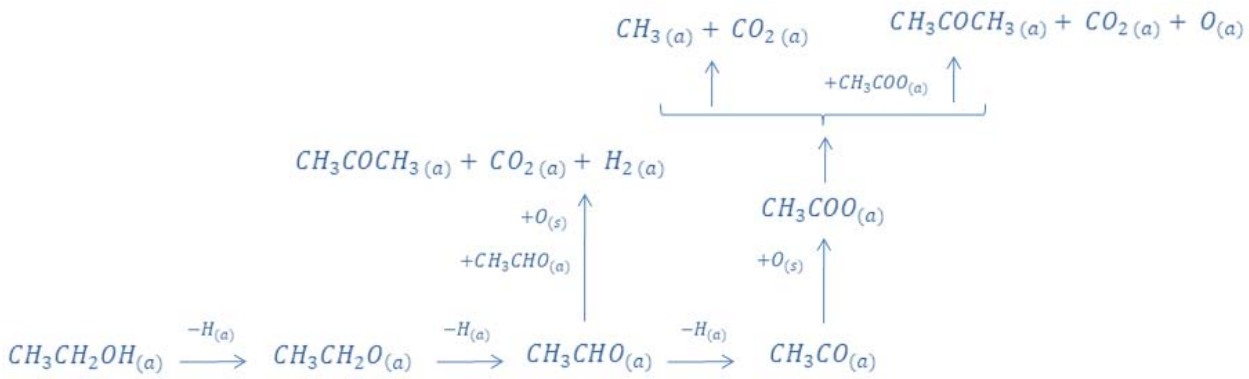


Figura 25. Esquema de las etapas de reformado de etanol con vapor. Segundo análisis.

Un experimento llevado a cabo en condiciones de bajo tiempo espacial (W/F = 30 kg cat. h/ kmol alimento) para T = 650 ºC y R = 3 mostró una conversión del 90 % y la siguiente distribución de productos de reacción en fracción molar: 0,16 acetaldehído, 0,25 acetona, 0,03 metano, 0,05 CO, 0,1 CO_2 y 0,4 H_2. De aquí puede observarse que, al parecer, sobre el catalizador de Co/ZrO_2 el acetaldehído se transforma preferentemente a acetona en vez de a metano y CO. Por tanto, se considera que la principal ruta de reacción del acetaldehído es hacia la formación de acetona, ocurriendo en una menor extensión la posible descomposición de especies acetato, generadas presumiblemente por la deshidrogenación oxidativa del acetaldehído.

Así, con base en las premisas anteriores, la transformación del acetaldehído a acetona bien puede darse por condensación aldólica o por cetonización como se resume mediante la ecuación 3-27.

$$2CH_3CHO_{(a)} + O_{(s)} \rightarrow CH_3COCH_{3\,(a)} + CO_{2\,(a)} + H_{2\,(a)} \qquad (3\text{-}27)$$

Una vez formada la acetona ésta debería ser la precursora de los principales productos de reacción: CH_4, CO y CO_2 de acuerdo con la distribución de productos observada experimentalmente, puesto que ya se aclaró la participación del

acetaldehído como intermedio obtenido por deshidrogenación de etanol quien, a su vez, genera un segundo intermedio: acetona. En este orden de ideas, se propone que la acetona sufre reformado con una molécula de agua, el cual posiblemente ocurre sobre los sitios activos el soporte mediante los pasos representados en las ecuaciones 3-28 a 3-33. Esta ruta se plantea considerando que es factible la escisión de los enlaces C-C presentes en la acetona, presumiblemente en presencia de sitios metálicos, basándose en el indicio aportado por la etapa representada mediante la ecuación 3-19, y evaluada mediante cálculos DFT, de cuyos resultados puede concluirse que es mayor la fortaleza del enlace C=O que la del C-C. Adicionalmente, la oxidación del CO para la formación y posterior descomposición a CO_2 de la especie COOH, posiblemente promovida por el óxido metálico del soporte, se asume favorable dada su participación en el mecanismo de reacción del desplazamiento de gas de agua de acuerdo con los estudios realizados por Jacobs y colaboradores para soportes de alta movilidad de oxígeno como el CeO_2 (Jacobs et al., 2005). La reacción de reformado de acetona se resume en la ecuación 3-34.

$$CH_3COCH_{3\,(a)} \rightarrow CH_3CO_{(a)} + CH_{3\,(a)} \quad (3\text{-}28)$$

$$CH_3CO_{(a)} \rightarrow CO_{(a)} + CH_{3\,(a)} \quad (3\text{-}29)$$

$$H_2O_{(a)} \rightarrow OH_{(a)} + H_{(a)} \quad (3\text{-}30)$$

$$CO_{(a)} + OH_{(a)} \rightarrow COOH_{(a)} \quad (3\text{-}31)$$

$$COOH_{(a)} \rightarrow CO_{2\,(a)} + H_{(a)} \quad (3\text{-}32)$$

$$CH_{3\,(a)} + H_{(a)} \rightarrow CH_{4\,(a)} \quad (3\text{-}33)$$

$$CH_3COCH_{3\,(a)} + H_2O_{(a)} \rightarrow CO_{2\,(a)} + 2CH_{4\,(a)} \quad (3\text{-}34)$$

Finalmente, el metano formado en las etapas anteriores puede sufrir reformado con vapor en exceso de agua y el CO la reacción de desplazamiento de gas de

agua de acuerdo a las ecuaciones 2-9 y 2-16, respectivamente. Así, a partir del análisis expuesto anteriormente, se considera que el mecanismo de reacción para el reformado de etanol con vapor ocurre a través de: deshidrogenación de etanol, condensación/cetonización de acetaldehído, reformado de acetona con vapor, reformado de metano con vapor y desplazamiento de agua. Con base en estas etapas se elaboró un modelo cinético para el sistema, cuya construcción se describe en el siguiente capítulo.

3.6. Conclusiones

Tanto la conversión como la distribución de productos de reacción durante el reformado de etanol con vapor se ven afectadas en principalmente por la variación de la relación de alimento agua: etanol y en segundo lugar por las modificaciones de la temperatura en el rango utilizado para la evaluación. Así, el incremento en el exceso de agua aumenta tanto la conversión como la producción de H_2 y CO_2, además de reducir la presencia de CH_4, CO e intermedios de reacción: acetaldehído y acetona. Por tanto, se considera que dicho efecto se debe, ya sea a que las reacciones involucradas en el proceso tengan una diferencia de moles positiva o, a que en ellas participe activamente el agua, incluso a una combinación de ambos factores.

Las transformaciones que tienen lugar durante el reformado de etanol con vapor involucran la participación de sitios activos tanto metálicos como del soporte (un óxido metálico) debido a que sobre la fase activa del cobalto no es factible que se lleven a cabo reacciones de oxidación. Ésta inferencia se hace con base en los resultados de los cálculos DFT realizados, donde se evidencia que la fuerte energía de adsorción de la especie OH (producto de la descomposición del agua) impide su asociación con otras especies que puedan encontrarse en la superficie del metal.

La detección del intermedio de reacción acetona en cantidades significativas, a menores tiempos espaciales, es un síntoma de que el catalizador promueve reacciones de oxidación por encima de las de descomposición durante las primeras etapas del proceso. Esto es posible debido a la buena conductividad iónica del soporte que permite una alta movilidad de especies oxígeno a través de su red, las cuales estarían disponibles fácilmente para ser donadas y promover así, transformaciones oxidativas.

De acuerdo con los indicios reportados en la literatura, la evidencia experimental y los resultados de cálculos DFT sobre una superficie de Co (0001) el reformado de etanol con vapor es un proceso que ocurre principalmente a través de la deshidrogenación del etanol a acetaldehído, condensación/cetonización del mismo para dar acetona, reformado de ésta última a metano y CO_2, reformado de CH_4 con vapor y desplazamiento de agua.

3.7. Referencias

Abu-Zied, B. M. El-Awad, A. M. The synergism of cadmium on the catalytic activity of Cd–Cr–O system II. Ethanol decomposition, catalysts reducibility, and in situ electrical conductivity measurements. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 176 (2001) 227-246.

Benito, M. Sanz, J. L. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, R. Daza, L. Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. Journal of Power Sources 151 (2005) 11-17.

Benito, M. Sanz, J. L. Isabel, R. Daza, L. Patent: WO2006075035A1 (2006).

Cai, W. Wang, F. Zhan, E. Van Veen, A. C. Mirodatos, C. Shen, W. Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO_2 catalysts: A comparative study of steam

reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming. Journal of Catalysis 257 (2008) 96-107.

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

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

De Lima, S. M. Silva, A. M. Graham, U. M. Jacobs, G. Davis, B. H. Mattos, L. V. Noronha, F. B. Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over $CeZrO_2$ and $Pt/CeZrO_2$ catalyst: Reaction mechanism and deactivation. Applied Catalysis A: General 352 (2009) 95-113.

Dömök, M. Oszkó, A. Baán, K. Sarusi, I. Erdóhelyi, A. Reforming of ethanol on Pt/Al_2O_3-ZrO_2 catalyst. Applied Catalysis A: General 383 (2010) 33-42.

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

Guil, J. M. Homs, N. Llorca, J. Ramírez 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 Physics Chemistry B 109 (2005) 10813-10819.

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

Jacobs, G. Graham, U. M. Chenu, E. Patterson, P. M. Dozier, A. Davis, B. H. Low-temperature water–gas shift: impact of Pt promoter loading on the partial reduction

of ceria and consequences for catalyst design. Journal of Catalysis 229 (2005) 499-512.

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

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 (2004) 556-560.

Machocki, A. Denis, A. Grzegorczyk, W. Gac, W. Nano- and micro-powder of zirconia and ceria-supported cobalt catalysts for the steam reforming of bio-ethanol. Applied Surface Science 12 (2009) 137.

Mavrikakis, M. Barteau, M. A. Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 131 (1998) 135-147.

Montini, T. De Rogatis, L. Gombac, V. Fornasiero, P. Graziani, M. Rh(1%)@$Ce_xZr_{1-x}O_2$–Al_2O_3 nanocomposites: Active and stable catalysts for ethanol steam reforming. Applied Catalysis B: Environmental 71 (2007) 125-134.

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

Resini, C. Herrera, M. C. Presto, S. Alemany, L. J. Riani, P. Marazza, R. Ramis, G. Busca, G. Yttria-stabilized zirconia (YSZ) supported Ni–Co alloys (precursor of SOFC anodes) as catalysts for the steam reforming of ethanol. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 3728-3735.

Sahoo, D. R. Vajpai, S. Patel, S. Pant, K. K. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al_2O_3 catalyst. Chemical Engineering Journal 125 (2007) 139-147.

Sheng, P.-Y. Yee, A. Bowmaker, G. A. Idriss, H. H_2 production from ethanol over Rh–Pt/ceo$_2$ catalysts: The role of Rh for the efficient dissociation of the carbon–carbon bond. Journal of Catalysis 208 (2002) 393-403.

Sheng, P.-Y. Bowmaker, G. A. Idriss, H. The Reactions of Ethanol over Au/CeO_2. Applied Catalysis A: General 261 (2004) 171-181.

Song, H. Ozkan, U. S. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility. Journal of Catalysis 261 (2009) 66-74.

Torres, J. A. Llorca, J. Casanovas, A. Domínguez, M. Salvadó, J. Montané, D. Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La_2O_3-Al_2O_3, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts. Journal of Power Sources 169 (2007) 158-166.

Vaidya, P. D. Rodrigues, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. Chemical Engineering Journal 117 (2006) 39-49.

Vesselli, E. Coslovich, G. Comelli, G. Rosei, R. Modelling of ethanol decomposition on Pt(111): a comparison with experiment and density functional theory. Journal of Physics: Condensed Matter 17 (2005) 6139-6148.

Youn, M. H. Seo, J. G. Park, S. Jung, J. C. Park, D. R. Song, I. K. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni catalysts supported on ZrO_2: Effect of preparation method of ZrO_2 support. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 7457-7463.

Youn, M. H. Seo, J. G. Jung, J. C. Park, S. Park, D. R. Lee, S.-B. Song, I. K. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni catalyst supported on ZrO_2 prepared by a sol–gel method: Effect of H_2O/P123 mass ratio in the preparation of ZrO_2. Catalysis Today 146 (2009) 57-62.

4. Modelamiento cinético del reformado de etanol con vapor

La simulación del comportamiento de un reactor químico mediante el uso de un modelo cinético de reacción permite predecir su desempeño a diferentes condiciones de operación con anterioridad a su construcción y montaje, lo cual se constituye en una ventaja durante la toma de decisiones de diseño. Bajo esta consideración se hace importante la elaboración de un modelo matemático capaz de predecir el desempeño del reformado de etanol con vapor facilitado con un catalizador de Co/ZrO_2. En el capítulo anterior se había definido un mecanismo de reacción para este proceso y con base en él, se construye un modelo cinético que represente apropiadamente los resultados experimentales obtenidos. Ésta es la materia de estudio del presente capítulo.

4.1. Antecedentes

Algunos modelos cinéticos han sido propuestos en la literatura para el reformado de etanol con vapor. En unos casos se ha manejado como una única reacción y en otros, como una secuencia de transformaciones. Dentro de aquellos elaborados a partir de la reacción global (ecuación 1-8) se encuentran los basados en la ecuación de Arrhenius (ecuación 4-1), donde la constante cinética depende de la conversión, asumiendo que la reacción es de primer orden (ecuación 4-2). Esta suposición ha sido aplicada a catalizadores de cadmio/óxido de cromo (Abu-Zied et al., 2001) y Ni/Y_2O_3 (Sun et al., 2005).

$$k = A\ exp^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)} \tag{4-1}$$

$$k = \frac{F}{W}\ Ln\left(\frac{1}{1-X}\right) \tag{4-2}$$

Donde:

k es la constante cinética

A es el factor pre-exponencial de la constante cinética

Ea es la energía de activación de la reacción

R es la constante de los gases

T es la temperatura

F es la velocidad de flujo

W es la masa de catalizador

X es la conversión de etanol

También se reporta el uso de ecuaciones de velocidad con forma de ley de potencias como la elaborada por Therdthianwong et al., (2001) para un catalizador comercial de Ni/Al_2O_3 a 400 ºC y R=3, dependiente de las presiones parciales tanto del etanol como del agua de acuerdo con la ecuación 4-3; ó la obtenida por Soyal-Baltacıoglu et al., (2008) para un catalizador de $Pt\text{-}Ni/Al_2O_3$ en un rango de temperaturas de 400 a 550 ºC usando 7% de agua y 42 % de etanol en volumen, según la ecuación 4-4; ó la presentada por Ciambelli et al., (2010) para un catalizador de Pt/CeO_2, desarrollada para temperaturas entre 300 y 450 ºC con R=3, cuya forma es igual a aquella mostrada en la ecuación 4-4. En los dos últimos casos solo es notable el cambio, de un reporte a otro, en los parámetros estimados de la expresión.

$$-r_{C_2H_5OH} = 280075\ P_{EtOH}^{2,52}\ P_{H_2O}^{7} \tag{4-3}$$

$$-r_{c_2H_5OH} = \left[k_0 exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)\right]\left(P_{C_2H_5OH}\right)^{\alpha}\left(P_{H_2O}\right)^{\beta} \tag{4-4}$$

Donde:

r_{C2H5OH} es la velocidad de reacción del reformado de etanol con vapor

P_{H2O} es la presión parcial del agua

P_{EtOH} ó P_{C2H5OH} es la presión parcial del etanol

k_0 es el factor pre-exponencial de la constante cinética

E_A es la energía de activación de la reacción

R es la constante de los gases

T es la temperatura

α es el orden de reacción con respecto al etanol

β es el orden de reacción con respecto al agua

Una ligera variación al uso de la ecuación global de reformado (ecuación 1-8) fue evaluada por Mas et al., (2008) asumiendo que en el proceso ocurren de forma simultánea un reformado de etanol a CO (ecuación 4-5) y la reacción general mencionada (ecuación 1-8). En este caso los autores plantean un modelo cinético de ley de potencias dependiente sólo de la presión parcial de etanol como se observa en las ecuaciones 4-6 y 4-7, las cuales se corresponden con las 1-8 y 4-5, respectivamente. Este modelo fue construido para temperaturas entre 600 y 700 ºC usando un catalizador de Ni(II)-Al(III) doble capa.

$$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2 \quad (4\text{-}5)$$

$$r_1 = 5{,}74\ x\ 10^{-4}\ e^{-\left(1{,}44\ x\ 10^5/R\right)\left((1/T)-(1/873)\right)} p_{etanol}^{n} \quad (4\text{-}6)$$

$$r_2 = 1{,}88\ x\ 10^{-4}\ e^{-\left(2{,}07\ x\ 10^5/R\right)\left((1/T)-(1/873)\right)} p_{etanol}^{m} \quad (4\text{-}7)$$

Donde:

r_1 es la velocidad de reacción para la ecuación 1-8

r_2 es la velocidad de reacción para la ecuación 4-5

R es la constante de los gases

T es la temperatura

P_{etanol} es la presión parcial del etanol

De otra parte, se encuentran diferentes propuestas en la literatura donde se ha considerado que el reformado de etanol con vapor se lleva a cabo mediante una secuencia de pasos. Una de ellas es la presentada por Vaidya et al., (2006) quienes plantean la ocurrencia de tres pasos cómo se muestra en las ecuaciones

4-8 a 4-10, siendo A y B el etanol y el agua respectivamente, S un sitio activo en la superficie del catalizador, y ABS un complejo activado. La expresión de velocidad deducida por ellos en función de las presiones parciales de los reactivos se muestra en la ecuación 4-11. Este modelo se desarrolló para un catalizador de Ru/Al_2O_3 usando temperaturas entre 600 y 700 ºC, pero también fue usado por Byrd et al., (2007) para otro catalizador de Ru/Al_2O_3 en condiciones supercríticas.

$$A + S \overset{k_1}{\leftrightarrow} AS \tag{4-8}$$

$$AS + B \overset{k_2}{\rightarrow} ABS \tag{4-9}$$

$$ABS \overset{k_3}{\rightarrow} intermedios \overset{k_4}{\rightarrow} CO_2 + H_2 \tag{4-10}$$

$$r = \frac{k_1 k_2 p_A p_B}{[k_{-1} + k_1 p_A + k_2 p_B + k_1 k_2 p_A p_B / k_3]} \tag{4-11}$$

Donde:

r es la velocidad de reacción

k_1 es la constante cinética para la adsorción de A (etanol)

k_{-1} es la constante cinética para la desorción de A (etanol)

k_2 es la constante cinética para la formación del complejo ABS

k_3 es la constante cinética para la formación de intermedios a partir del complejo ABS

k_4 es la constante cinética para la formación de CO_2 y H_2 a partir de compuestos intermedios

p_A es la presión parcial de A (etanol)

p_B es la presión parcial de B (agua)

Un poco más de especificidad en las etapas del reformado fue propuesta por (Morgenstern et al., 2005) quienes consideraron que ocurre la cadena de reacción: deshidrogenación de etanol a acetaldehído con posterior decarbonilación a

metano, asumiendo que ambas son de primer orden: la primera con respecto al etanol y la segunda en relación a acetaldehído (ecuación 4-12). Los autores resuelven analíticamente el sistema de ecuaciones asumiendo que ambas reacciones son irreversibles llegando a las expresiones descritas por las ecuaciones 4-13 a 4-15 que permiten el cálculo de las concentraciones de las sustancias involucradas, empleando una relación k2: k1 de 2,45. Este modelo fue elaborado para un catalizador de Raney Níquel y validado a 265 ºC.

$$etanol \underset{k_1}{\rightarrow} acetaldehído \underset{k_2}{\rightarrow} metano \quad (4\text{-}12)$$

$$[etanol] = [etanol]_0 \, e^{-k_1 t} \quad (4\text{-}13)$$

$$[acetaldehído] = [etanol]_0 \, \frac{k_1}{k_1 - k_2} \, (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (4\text{-}14)$$

$$[CH_4] = [etanol]_0 \left(1 + \frac{k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}}{k_1 - k_2}\right) \quad (4\text{-}15)$$

Donde:

k_1 es la constante cinética para la deshidrogenación de etanol
k_2 es la constante cinética para la decarboxilación de acetaldehído
[etanol] es la concentración de etanol
$[etanol]_0$ es la concentración inicial de etanol
$[CH_4]$ es la concentración de metano

Otros autores han detallado un poco más las etapas en que podría llevarse a cabo el reformado de etanol con vapor como Akande et al., (2006) quienes proponen una inicial adsorción de etanol seguida por una disociación en fracciones hidrocarburo e hidrocarburo oxigenada las cuales, finalmente, reaccionan con moléculas de agua como se describe a través de las ecuaciones 4-16 a 4-19. Estos autores presentan una discriminación de modelos proponiendo cuatro casos, donde en cada uno de ellos se considera como etapa controlante uno de

los pasos de reacción descritos, usando un mecanismo Eley Rideal. Adicionalmente, un quinto caso fue evaluado usando una expresión de ley de potencias que depende únicamente de la concentración de etanol. El mejor ajuste reportado fue el que se obtuvo para éste último modelo (ecuación 4-20) seguido de aquel que consideraba como etapa controlante la disociación del etanol (ecuación 4-21). El procedimiento descrito fue probado para catalizadores de Ni/Al_2O_3 a temperaturas entre 320 y 520 ºC por estos autores, y por Byrd et al., (2007) para un catalizador comercial de $Ni/MgO/Al_2O_3$ a temperaturas entre 400 y 600 ºC con resultados similares pero de diferente precisión.

$$C_2H_6O + (a) \overset{k_{1,-1}}{\longleftrightarrow} C_2H_6O_{(a)} \tag{4-16}$$

$$C_2H_6O_{(a)} + (a) \overset{k_{2,-2}}{\longleftrightarrow} CH_4O^*_{(a)} + CH^*_{2\,(a)} \tag{4-17}$$

$$CH_4O^*_{(a)} + H_2O_{(g)} \overset{k_{3,-3}}{\longleftrightarrow} CO_2 + 3H_2 + (a) \tag{4-18}$$

$$CH^*_{2\,(a)} + 2H_2O_{(g)} \overset{k_{4,-4}}{\longleftrightarrow} CO_2 + 3H_2 + (a) \tag{4-19}$$

$$r_A = \frac{k_0 e^{-E/RT}(C_A - (C_C^2 C_D^6 / K_P C_B^3))}{[1 + K_A C_A + (K_F C_C C_D^3 / C_B) + (K_G C_C C_D^3 / C_B^2)]^2} \tag{4-20}$$

$$r_A = k_0 e^{-E/RT} C_A^n \tag{4-21}$$

Donde:

r_A es la velocidad de reacción para el reformado de etanol con vapor

k_0 es el factor pre-exponencial de la constante cinética

E es la energía de activación

R es la constante de los gases

T es la temperatura

C_i es la concentración de una sustancia i con: C_2H_6O = A, H_2O = B, CO_2 = C, H_2 = D

Un tratamiento similar pero con etapas un poco diferentes fue llevado a cabo por Akpan et al., (2007) quienes también realizaron una selección de modelos entre unos propuestos mediante mecanismo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, otros Eley-Rideal y uno de ley de potencias. Para la elaboración de los LHHW fueron usadas las etapas descritas por las ecuaciones 4-22 a 4-27 y para los ER los pasos mostrados en las ecuaciones 4-16, 4-28 a 4-30, donde cada transformación fue probada como una posible etapa controlante de todo el proceso. De los 12 modelos probados 7 convergieron, y de ellos 3 mostraron un mejor ajuste que la ecuación de ley de potencias, pero aquel en el que consideró como etapa controlante la adsorción del agua tipo LHHW (ecuación 4-31) mostró la menor desviación de todos. Para el ajuste de parámetros se reportó el uso de datos obtenidos sobre un catalizador comercial de níquel a temperaturas entre 400 y 590 ºC.

$$C_2H_6O + (a) \leftrightarrow C_2H_6O^*_{(a)} \quad (4\text{-}22)$$

$$C_2H_6O^*_{(a)} + (a) \leftrightarrow CH_3O^*_{(a)} + CH^*_{3\,(a)} \quad (4\text{-}23)$$

$$3H_2O + 3(a) \leftrightarrow 3H_2O^*_{(a)} \quad (4\text{-}24)$$

$$3H_2O^*_{(a)} \leftrightarrow 3O^*_{(a)} + 3H_2 \quad (4\text{-}25)$$

$$CH_3O^*_{(a)} + O^*_{(a)} + 2(a) \leftrightarrow CO^*_{2\,(a)} + 3H^*_{(a)} \quad (4\text{-}26)$$

$$CH^*_{3\,(a)} + 2O^*_{(a)} + (a) \leftrightarrow CO^*_{2\,(a)} + 3H_{(a)} \quad (4\text{-}27)$$

$$C_2H_6O_{(a)} + (a) \leftrightarrow CH_2O_{(a)} + CH_{4\,(a)} \quad (4\text{-}28)$$

$$CH_2O_{(a)} + H_2O \leftrightarrow CO_{2\,(a)} + 2H_2 \quad (4\text{-}29)$$

$$CH_{4\,(a)} + 2H_2O \leftrightarrow CO_{2\,(a)} + 4H_2 \tag{4-30}$$

$$r_A = \frac{k_0 e^{-E/RT}\left[C_B^3 - \frac{C_C^2 C_D^6}{K_p C_A}\right]}{\left[1+K_1C_A+K_2\frac{C_C^{2/3}C_D^2}{C_D^{1/3}}+K_3C_C+K_4C_D+K_5C_C^{1/3}C_D^{0.5}+K_6\frac{C_C^{2/3}C_D}{C_A^{2/3}}+K_7\frac{C_A^{2/3}}{C_C^{1/3}C_D^{0.5}}+K_8C_D^{0.5}\right]^3} \tag{4-31}$$

A diferencia de los estudios anteriores, Sahoo et al., (2007) proponen la existencia de más de una etapa controlante durante el reformado. Estos autores plantean la ocurrencia de tres reacciones: reformado de etanol con vapor global (ecuación 1-8), descomposición de etanol (ecuación 4-32) y desplazamiento de agua (2-16), agrupadas bajo una única ruta de reacción compuesta por 16 pasos considerando a 3 de ellos como las etapas controlantes del proceso: la deshidrogenación de la especie etoxi a acetaldehído (ecuación 4-33), la descomposición de la especie formiato (ecuación 4-34) y la decarbonilación del acetaldehído (ecuación 4-35). Para cada una de ellas se le elaboró un modelo LHHW (ecuaciones 4-36 a 4-38, respectivamente), cuyos parámetros fueron obtenidos a partir de datos provenientes de un catalizador de Co/Al_2O_3 evaluado a temperaturas entre 400 y 700 ºC con relaciones molares agua: etanol de 3 a 8.

$$C_2H_5OH \leftrightarrow CO + CH_4 + H_2 \tag{4-32}$$

$$S_l + CH_3CH_2O^{(l)} \overset{k_{2,-2}}{\longleftrightarrow} CH_3CHO^{(l)} + H^{(l)} \tag{4-33}$$

$$S_l + HCOO^{(l)} \overset{k_{13,-13}}{\longleftrightarrow} CO^{(l)} + OH^{(l)} \tag{4-34}$$

$$S_l + CH_3CHO^{(l)} \overset{k_{16,-16}}{\longleftrightarrow} CH_4^{(l)} + CO^{(l)} \tag{4-35}$$

$$r_{SRE} = \frac{k_r K_{CH_3CH_2O^{(l)}}\left(\frac{p_{C_2H_5OH}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}\right)\left[1-\frac{P_{CO_2}^2 P_{H_2}^4}{K_f^* p_{C_2H_5OH} P_{H_2O}^2}\right]}{1+K_{CO_2^{(l)}}P_{CO_2}+K_{CO^{(l)}}P_{CO}+K_{CH_4^{(l)}}P_{CH_4}+K_{HCOO^{(l)}}P_{CO_2}P_{H_2}^{\frac{1}{2}}+K_{H_2^{(l)}}P_{H_2}^{\frac{1}{2}}+\frac{K_{CH_3CHO^{(l)}}P_{CO_2}^2P_{H_2}^5}{P_{H_2O}^3}+\frac{K_{CH_3CH_2O^{(l)}}p_{C_2H_5OH}}{P_{H_2}^{1/2}}+\frac{K_{OH^{(l)}}P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1/2}}} C_{S1}^{T^2}$$

Con: $K_r^* = \dfrac{K_{CH_3CH_2O^{(I)}}\left(\dfrac{k_r}{k_{-r}}\right)}{K_{CH_3CHO^{(I)}}K_{H_2^{(I)}}}$ (4-36)

$$r_{WGS} = \frac{k_w K_{HCOO^{(I)}} P_{CO_2}\left[1-\left(\frac{p_{H_2O}p_{CO}}{K_w^* P_{H_2} P_{CO_2}}\right)\right]}{1 + K_{CO_2^{(I)}}P_{CO_2} + K_{CO^{(I)}}P_{CO} + K_{CH_4^{(I)}}P_{CH_4} + K_{HCOO^{(I)}}P_{CO_2}P_{H_2}^{\frac{1}{2}} + K_{H_2^{(I)}}P_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \frac{K_{CH_3CHO^{(I)}}P_{CO_2}^2 P_{H_2}^5}{P_{H_2O}^3} + \frac{K_{CH_3CH_2O^{(I)}}pC_2H_5OH}{P_{H_2}^{1/2}} + \frac{K_{OH^{(I)}}P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1/2}}} C_{S1}^{T^2}$$

Con: $K_w^* = \dfrac{K_{HCOO^{(I)}}\left(\dfrac{k_w}{k_{-w}}\right)}{K_{OH^{(I)}}K_{CO^{(I)}}}$ (4-37)

$$r_{ED} = \frac{k_D K_{CH_3CHO^{(I)}}\left(\frac{P_{CO_2}^2 P_{H_2}^3}{P_{H_2O}^2}\right)\left[1-\frac{P_{H_2O}^2 P_{CH_4}P_{CO}}{K_D^* P_{CO_2}^2 P_{H_2}^3}\right]}{1 + K_{CO_2^{(I)}}P_{CO_2} + K_{CO^{(I)}}P_{CO} + K_{CH_4^{(I)}}P_{CH_4} + K_{HCOO^{(I)}}P_{CO_2}P_{H_2}^{1/2} + K_{H_2^{(I)}}P_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{CH_3CHO^{(I)}}P_{CO_2}^2 P_{H_2}^5}{P_{H_2O}^3} + \frac{K_{CH_3CH_2O^{(I)}}pC_2H_5OH}{P_{H_2}^{1/2}} + \frac{K_{OH^{(I)}}P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1/2}}} C_{S1}^{T^2}$$

Con: $K_D^* = \dfrac{K_{CH_3CHO^{(I)}}\left(\dfrac{k_D}{k_{-D}}\right)}{K_{CH_4^{(I)}}K_{CO^{(I)}}}$ (4-38)

Otros autores como Uriz et al., (2011) proponen que el reformado de etanol con vapor ocurre a través de cuatro reacciones: deshidrogenación de etanol a acetaldehído, descomposición de etanol, desplazamiento de agua y reformado de acetaldehído (ecuaciones 4-39 a 4-42, respectivamente), las cuales se modelaron a través de expresiones de ley de potencias (ecuaciones 4-43 a 4-46), y cuyos parámetros fueron ajustados empleando datos obtenidos entre 400 y 500 ºC para relaciones molares agua: etanol de 3, 6 y 13 en un reactor micromonolítico de sílice funcionalizado con el catalizador Co_3O_4-ZnO.

$$C_2H_5OH \xrightarrow{k_3} CH_3CHO + H_2 \quad (4\text{-}39)$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{k_4} CO + CH_4 + H_2 \quad (4\text{-}40)$$

$$CO + H_2O \xleftrightarrow{k_5} CO_2 + H_2 \quad (4\text{-}41)$$

$$CH_3CHO + 3H_2O \xrightarrow{k_6} 2CO_2 + 5H_2 \quad (4\text{-}42)$$

$$r_3 = k_3\, p_{C_2H_5OH} \quad (4\text{-}43)$$

$$r_4 = k_4\, p_{C_2H_5OH} \quad (4\text{-}44)$$

$$r_5 = k_5 \left(p_{CO}\, p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2}\, p_{H_2}}{K_{WGS}}\right) \quad (4\text{-}45)$$

$$r_6 = k_6\, p_{CH_3CHO}\, p_{H_2O}^3 \quad (4\text{-}46)$$

Con:

$$k_i = k^{ref}\, exp\left(\frac{-E_i}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right)\right) \quad (4\text{-}47)$$

$$K_{WGS} = exp\left(\frac{4577{,}8}{T} - 4{,}33\right) \quad (4\text{-}48)$$

Donde:

T^{ref} es la temperatura de referencia e igual a 773 K

k_i con 3<i<6 es la constante cinética de las ecuaciones 4-16 a 4-19

k^{ref} es el factor re-exponencial para la constante cinética

K_{WGS} es la constante de equilibrio para la reacción de desplazamiento de agua

E_i con 3<i<6 es la energía de activación para las ecuaciones 4-16 a 4-19

R es la constante de los gases

T es la temperatura

p_i con i=C_2H_5OH, H_2O, CH_3CHO, CO, H_2 CO_2, es la presión parcial de cada una de las sustancias relacionadas mediante el subíndice i.

Por su parte, Görke et al., (2009) también consideraron que el proceso podría darse mediante cuatro reacciones, las cuales serían ligeramente diferentes a las propuestas por Uriz y colaboradores. En este caso lo autores coinciden con la propuesta de la ocurrencia de deshidrogenación de etanol a acetaldehído (ecuación 4-39) y desplazamiento de agua (ecuación 4-41), pero sugieren que las

otras dos reacciones podrían ser decarbonilación de acetaldehído (ecuación 4-49) y reformado de metano con vapor (ecuación 4-50). De dicho conjunto de reacciones, los autores plantean que las etapas controlantes del proceso son tres: la adsorción disociativa del etanol, el reformado de metano y el desplazamiento de gas de agua, las cuales fueron representadas mediante un mecanismo Eley-Rideal como se muestra en las ecuaciones 4-51 a 4-53. El modelo fue desarrollado para un catalizador de Rh/CeO_2 depositado sobre un reactor microestructurado nine Nicrofer evaluado a temperaturas entre 375 y 660 ºC.

$$CH_3CHO \leftrightarrow CO + CH_4 \tag{4-49}$$

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \tag{4-50}$$

$$r_{ED} = \frac{\sqrt{k_{ED}\exp((-E_{A,ED})/RT)c_{C_2H_5OH}K_{S,C_2H_5OH}\exp((\Delta H_{S,C_2H_5OH})/RT)}}{\sqrt{1 + K_{S,C_2H_5OH}c_{C_2H_5OH}\exp((\Delta H_{S,C_2H_5OH})/RT)}} \tag{4-51}$$

$$r_{MSR} = \frac{k_{MSR}\exp((-E_{A,MSR})/RT)c_{CH_4}K_{S,CH_4}\exp((\Delta H_{S,CH_4})/RT)c_{H_2O}}{1 + c_{CH_4}K_{S,CH_4}\exp((\Delta H_{S,CH_4})/RT)} \tag{4-52}$$

$$r_{WGS} = \frac{k_{WGS}\exp((-E_{A,WGS})/RT)c_{CO}K_{S,CO}\exp(\Delta H_{S,CO}/RT)\, c_{H_2O}K_{S,H_2O}\exp((\Delta H_{S,H_2O})/RT)}{1 + K_{S,CO}\exp((\Delta H_{S,CO})/RT) + K_{S,H_2O}\exp((\Delta H_{S,H_2O})/RT)} \tag{4-53}$$

Donde:

r_i es la velocidad de la reacción i

k_i es el factor pre-exponencial de la constante cinética para la reacción i

$E_{A,i}$ es la energía de activación de la reacción i

con i = ED (deshideogenación de etanol), MSR (reformado de metano), WGS (desplazamiento de agua)

R es la constante de los gases

T es la temperatura

c_j es la concentración de una sustancia j

$K_{S,j}$ es el factor pre-exponencial de la constante de adsorción de una sustancia j

$\Delta H_{S,j}$ es la energía de adsorción de una sustancia j

Con j = C_2H_5OH, CH_4, CO, H_2O

La consideración de un mayor número de reacciones posibles durante el reformado fue planteada por Arteaga et al., (2008) quienes propusieron la existencia de 6 reacciones para el proceso: descomposición de etanol (ecuación 4-40), desplazamiento de agua (ecuación 4-41), reformado de metano con una (ecuación 4-50) y dos moléculas de agua (ecuación 4-54), formación de carbón mediante la reacción de Boudouard (ecuación 4-55) y gasificación de carbón con vapor (ecuación 4-56). El modelo cinético desarrollado fue uno LHHW, que comprende todas las transformaciones mencionadas a través de las expresiones representadas en las ecuaciones 4-57 a 4-62, para un catalizador de Ni/Al_2O_3.

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \quad (4\text{-}54)$$

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \quad (4\text{-}55)$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (4\text{-}56)$$

$$r_5 = K_5 \times \frac{p_E}{\alpha^2} \quad (4\text{-}57)$$

$$r_6 = \frac{K_2}{\alpha^2 \times p_H} \times \left(p_M p_w - \frac{p_D \times p_H}{K_e}\right) \quad (4\text{-}58)$$

$$r_7 = \frac{K_3}{\alpha^2 \times p_H^{2.5}} \times \left(p_{ME} p_w - \frac{p_M \times p_H^3}{K_e}\right) \quad (4\text{-}59)$$

$$r_8 = \frac{K_4}{\alpha^2 \times p_H^{3.5}} \times \left(p_{ME} p_w^2 - \frac{p_D \times p_H^4}{K_e}\right) \quad (4\text{-}60)$$

$$r_9 = \frac{K_5}{\alpha^2} \times \left(p_M^2 - \frac{p_D}{K_e}\right) \quad (4\text{-}61)$$

$$r_{11} = \frac{K_6}{\alpha^2} \times \left(p_w - \frac{p_M \times p_H}{K_e}\right) \quad (4\text{-}62)$$

Con:

$$K_5 = 93.207\, e^{(-64597.4/RT)}$$
$$K_6 = 2.17 \times 10^{-7}\, e^{(-5110.81/RT)}$$
$$K_7 = 1.06 \times 10^{28}\, e^{(-524{,}000/RT)}$$
$$K_8 = 8.01 \times 10^{-2}\, e^{(-83{,}810/RT)}$$
$$K_9 = 4.625\, e^{(-41934.9/RT)}$$
$$K_{10} = 3.23\, e^{(-129{,}500/RT)}$$
$$\alpha = 1 + K_{CO} \times P_M + K_{CH_4} \times P_{ME} + K_H \times P_H + \frac{K_{H_2O} \times p_w}{P_H}$$

Donde:

r_i con 5<i<9,11 es la velocidad de reacción para: 5 (descomposición de etanol), 6 (desplazamiento de agua), 7 (reformado de metano con una molécula de agua), 8 (reformado de metano con dos moléculas de agua), 9 (reacción de Boudouard), 11 (gasificación de carbón con vapor)

K_i con 5<i<10 es la constante cinética para: 5 (descomposición de etanol), 6 (desplazamiento de agua), 7 (reformado de metano con una molécula de agua), 8 (reformado de metano con dos moléculas de agua), 9 (reacción de Boudouard), 10 (gasificación de carbón con vapor)

R es la constante de los gases

T es la temperatura

P_i es la presión parcial de la sustancias involucradas con i = E (etanol), W (agua), H (hidrógeno), ME (metano), D (CO_2), M (CO)

De los modelos cinéticos encontrados en la literatura, y descritos anteriormente, puede observarse que, desde los más simples hasta los más complejos, en ninguna de las expresiones incluidas en ellos se tiene en cuenta algún tipo de intermedio estable de reacción, a pesar de que se mencionan en algunos casos dentro de las diversas rutas de reacción propuestas. Aunque, es de resaltar, que

la formación y consumo de un subproducto de reacción como el carbón hace parte del modelo desarrollado por Arteaga y colaboradores.

Así, con base en la reflexión anterior puede deducirse que no se ha elaborado un modelo cinético para el reformado de etanol con vapor donde se encuentre de forma explícita la presencia de intermedios estables de reacción, como se propone en el presente trabajo de investigación, cuya importancia fue discutida en capítulos anteriores. La construcción de éste modelo se describe a continuación con base en el mecanismo de reacción propuesto en el capítulo anterior.

4.2. Desarrollo de un nuevo modelo cinético

En apartados anteriores se había definido el conjunto de reacciones que, se considera ocurren, durante el reformado de etanol con vapor sobre un catalizador de Co/ZrO_2 de acuerdo con las propiedades de éste y la evidencia experimental recopilada, previa revisión del estado del arte. Las reacciones en mención se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Identificadores para las reacciones a usar en la elaboración de modelo cinético.

Reacción	Identificador
$CH_3CH_2OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2$	Reacción 1
$2CH_3CHO \leftrightarrow CH_3COCH_3 + CO + H_2$	Reacción 2
$CH_3COCH_3 + H_2O \leftrightarrow 2CH_4 + CO_2$	Reacción 3
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	Reacción 4
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	Reacción 5

Fuente: Autor.

Para cada una de las reacciones tenidas en cuenta se elaboró un modelo cinético siguiendo un mecanismo LHHW de acuerdo a la metodología descrita en Froment et al., (1990) para este efecto. En seguida se presenta un ejemplo de ello para la reacción de deshidrogenación de etanol a acetaldehído.

La reacción:

$$CH_3CH_2OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2 \quad (4\text{-}63)$$

Puede representarse de forma general como:

$$A \leftrightarrow R + S \quad (4\text{-}64)$$

Donde: A (Etanol), R (acetaldehído), S (hidrógeno)

En la superficie del catalizador ocurriría adsorción, reacción superficial y desorción de acuerdo con las ecuaciones 4-65 a 4-68.

$$A + l \leftrightarrow Al \quad (4\text{-}65)$$

$$Al + l \leftrightarrow Rl + Sl \quad (4\text{-}66)$$

$$Rl \leftrightarrow R + l \quad (4\text{-}67)$$

$$Sl \leftrightarrow S + l \quad (4\text{-}68)$$

Siendo *l* un sitio activo.

La adsorción superficial de *A* (ecuación 4-65) puede a su vez expresarse como el equilibrio entre la ocurrencia simultánea de adsorción y desorción de acuerdo con:

$$r_a = k_a C_A C_l \quad (4\text{-}69)$$

$$r_d = k_d C_{Al} \quad (4\text{-}70)$$

Donde:

C_A es la concentración de *A*

C_l es la concentración de sitios activos libres *l*

C_{Al} es la concentración de *A* adsorbida en un sitio *l*

k_a es la constante de velocidad para la adsorción de *A*

k_d es la constante de velocidad para la desorción de *Al*

r_a es la velocidad de adsorción de *A*

r_d es la velocidad de desorción de *Al*

Asumiendo que la constante de adsorción de *A* es la relación entre las constantes de velocidad de la adsorción y la desorción:

$$K_A = \frac{k_a}{k_d} \tag{4-71}$$

Igualando dichas velocidades y reemplazando en la ecuación anterior se obtiene:

$$K_A = \frac{C_{Al}}{C_A C_l} \tag{4-72}$$

Mediante un proceso similar para la reacción en la superficie (ecuación 4-66) se llega a una expresión para la constante de equilibrio de ella (K_{sr}), así como para las constantes de desorción de R (K_R) y S (K_S) con base en las ecuaciones 4-67 y 4-68, respectivamente:

$$K_{sr} = \frac{C_{Rl} C_{Sl}}{C_{Al} C_l} \tag{4-73}$$

$$K_R = \frac{C_{Rl}}{C_R C_l} \tag{4-74}$$

$$K_S = \frac{C_{Sl}}{C_S C_l} \tag{4-75}$$

Donde:

C_R es la concentración de *R*

C_S es la concentración de *S*

C_{Rl} es la concentración de *R* adsorbido en un sitio *l*

C_{Sl} es la concentración de *S* adsorbido en un sitio *l*

De otra parte, contabilizando los sitios activos:

$$C_t = C_l + C_{Al} + C_{Rl} + C_{Sl} \quad (4\text{-}76)$$

Siendo: C_t el total de sitios activos.

Despejando C_{Al}, C_{Rl} y C_{Sl} de las ecuaciones 4-72, 4-74 y 4-75 y reemplazando en 4-76 se obtiene:

$$C_t = C_l\,(1 + K_A C_A + K_R C_R + K_S C_S) \quad (4\text{-}77)$$

Asumiendo que la etapa controlante es la reacción superficial (4-66), la aplicación de la ley de acción de masas sobre dicha expresión genera:

$$r_A = k'_{sr} C_{Al} C_l - k'_{dr} C_{Rl} C_{Sl} \quad (4\text{-}78)$$

Considerando que la constante de equilibrio de la reacción en la superficie también puede definirse como:

$$K_{sr} = \frac{k'_{sr}}{k'_{dr}} \quad (4\text{-}79)$$

Despejando k_{dr}' de la ecuación 4-79 y reemplazando en la 4-78 se obtiene:

$$r_A = k'_{sr} C_{Al} C_l - \frac{k'_{sr}}{K_{sr}} C_{Rl} C_{Sl} \quad (4\text{-}80)$$

Asumiendo que la constante global de equilibrio para la reacción es:

$$K = \frac{K_A K_{sr}}{K_R K_S} \quad (4\text{-}81)$$

Despejando K_{sr} de la ecuación 4-81 y C_{Al}, C_{Rl} y C_{Sl} de las ecuaciones 4-72, 4-74 y 4-75 y reemplazando en 4-80 se produce:

$$r_A = k'_{sr} C_l^2 K_A (C_A - C_R C_S / K) \quad (4\text{-}82)$$

Finalmente, despejando C_l de 4-77 y reemplazando en 4-82 se obtiene:

$$r_A = \frac{k_{sr} K_A (C_A - C_R C_S / K)}{(1 + K_A C_A + K_R C_R + K_S C_S)^2} \quad (4\text{-}83)$$

Con: $k_{sr} = k'_{sr} C_t^2$.

Un procedimiento similar se llevó a cabo para las reacciones 2 a 5 de la Tabla 3 con el fin de obtener una expresión para cada reacción según las ecuaciones 4-84 a 4-88.

$$r_1 = \frac{k_{sr_1} K_A (y_A - y_C y_H / K_1)}{(1 + K_A y_A + K_C y_C + K_H y_H)^2} \quad (4\text{-}84)$$

$$r_2 = \frac{k_{sr_2} K_C (y_C - y_D y_F y_H / K_2)}{(1 + K_C y_C + K_D y_D + K_F y_F + K_H y_H)^2} \quad (4\text{-}85)$$

$$r_3 = \frac{k_{sr_3} K_D K_B (y_D y_B - y_E y_G / K_3)}{(1 + K_D y_D + K_B y_B + K_E y_E + K_G y_G)^2} \quad (4\text{-}86)$$

$$r_4 = \frac{k_{sr_4} K_E K_B (y_E y_B - y_F y_H / K_4)}{(1 + K_E y_E + K_B y_B + K_F y_F + K_H y_H)^2} \quad (4\text{-}87)$$

$$r_5 = \frac{k_{sr_5} K_F K_B (y_F y_B - y_G y_H / K_5)}{(1 + K_F y_F + K_B y_B + K_G y_G + K_H y_H)^2} \quad (4\text{-}88)$$

Donde:

r_i es la velocidad de la reacción *i* (mol/kg cat. h) con *i* = 1, 2, 3, 4, 5
k_{sri} es la constante cinética para la reacción *i* (mol/kg cat. h), con *i* = 1, 2, 3, 4, 5
K_i es la constante de equilibrio para la reacción *i*, con *i* = 1, 2, 3, 4, 5
y_j es la fracción molar de cada especie, con *j* = A (etanol), B (agua), C (acetaldehído), D (acetona), E (metano), F (CO), G (CO_2), H (H_2)
K_j es la constante de adsorción de cada especie, con *j* = A (etanol), B (agua), C (acetaldehído), D (acetona), E (metano), F (CO), G (CO_2), H (H_2)

Complementariamente, los balances molares para cada una de las especies presentes (necesarios para la estimación de los parámetros contenidos en las ecuaciones de velocidad) se encuentran en las ecuaciones 4-89 a 4-96.

$$\frac{dy_A}{d\theta} = -r_1 \quad (4\text{-}89)$$

$$\frac{dy_B}{d\theta} = -r_3 - r_4 - r_5 \quad (4\text{-}90)$$

$$\frac{dy_C}{d\theta} = r_1 - 2r_2 \quad (4\text{-}91)$$

$$\frac{dy_D}{d\theta} = r_2 - r_3 \quad (4\text{-}92)$$

$$\frac{dy_E}{d\theta} = 2r_3 - r_4 \quad (4\text{-}93)$$

$$\frac{dy_F}{d\theta} = r_2 + r_4 - r_5 \quad (4\text{-}94)$$

$$\frac{dy_G}{d\theta} = r_3 + r_5 \quad (4\text{-}95)$$

$$\frac{dy_H}{d\theta} = r_1 + r_2 + 3r_4 + r_5 \quad (4\text{-}96)$$

Donde:

θ es el tiempo espacial total W/F (kg cat. h/kmol alimento)

Los valores de las constantes de equilibrio para cada reacción se calcularon con ayuda del software Aspen-HYSYS 7.1 usando un reactor de equilibrio. Las constantes cinéticas y de adsorción se estimaron mediante un algoritmo de ajuste de parámetros usando la técnica de mínimos cuadrados. Éste se programó con el software GAMS® empleando optimización no lineal y utilizando el solver conopt para cada una de las temperaturas evaluadas: 700, 675 y 650 ºC. El problema de optimización resuelto se describe por medio de las ecuaciones 4-97 a 4-101.

$$\min \sum_k (R_{j\,(Exp)} - R_{j\,(Cal)})^2 \quad (4\text{-}97)$$

$$\text{s. a.: } \frac{dy_i}{d\theta} = R_j = \sum_j \alpha_j r_i \quad (4\text{-}98)$$

$$r_i = \frac{ksr_i \prod K_{j\,(reactivos)} \left(\prod y_{j(reactivos)} - \prod y_{j(productos)}/K_i\right)}{\left(1 + \sum K_j y_j\right)^2} \quad (4\text{-}99)$$

$$k_{sr_i} > 0 \quad (4\text{-}100)$$

$$K_j > 0 \quad (4\text{-}101)$$

Donde:

R_j *(Exp) y (Cal)* son las velocidades de reacción experimentales y calculadas para cada una de las sustancias involucradas *j*

α_j es el coeficiente estequiométrico de la especie *j* en la reacción *i*.

Cada una de las constantes cinéticas, de adsorción y equilibrio se descompusieron en función de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. Los valores de los parámetros encontrados se muestran en la Tabla 4 y Tabla 5.

Los valores obtenidos de energía de activación para las reacciones del sistema bajo estudio están en concordancia, en cuanto a orden de magnitud, con los reportados en la literatura por algunos autores como el caso de Morgenstern et al., (2005) que obtuvieron un valor de 149 kJ/mol para la reacción global de reformado de etanol con vapor evaluada en un rango de temperaturas de 220 a 280 ºC sobre un catalizador de Raney níquel recubierto con cobre; Mas et al., (2008) que encontraron valores de 2,07 x 105 J/mol y 1,44 x 105 J/mol para el reformado de etanol con vapor mediante reacciones globales de reformado con una y 3 moléculas de agua probadas a temperaturas entre 550 y 650 ºC sobre un catalizador Ni(II)-Al(III) LDH ó Görke et al., (2009) quienes determinaron valores de 5,58 x 105 J/mol, 4 x 105 J/mol y 4,96 x 105 J/mol para las reacciones de descomposición de etanol, reformado de metano y desplazamiento de agua, respectivamente, llevadas a cabo a temperaturas entre 375 y 660 ºC sobre un catalizador Rh/CeO_2 utilizando un reactor de microcanales.

Tabla 4. Parámetros estimados para el modelo cinético desarrollado de reformado de etanol con vapor.

Constante	Parámetros Arrhenius		
	Factor pre-exponencial	**Energía de activación (J/mol)**	*desviación*
k_{sr_1}	3,4826 x 10^{12} (mol/kg cat. h)	-2,0454 x 10^5	1,18 %
k_{sr_2}	2,1414 x 10^9 (mol/kg cat. h)	-6,6628 x 10^4	4,80 %
k_{sr_3}	1,4584 x 10^{18} (mol/kg cat. h)	-1,4015 x 10^5	0,93 %
k_{sr_4}	5,6494 x 10^{29} (mol/kg cat. h)	-5,5161 x 10^5	4,50 %
k_{sr_5}	2,257 x 10^{29} (mol/kg cat. h)	-6,9079 x 10^5	3,98 %
K_A	8,0462 x 10^5	-1,2699 x 10^5	4,51 %
K_B	1,0407 x 10^{10}	-2,2222 x 10^5	4,25 %
K_C	1,7541 x 10^{29}	-8.5832 x 10^5	2,89 %
K_D	8,2065 x 10^{29}	-5,8505 x 10^5	4,34 %
K_E	1.5011 x 10^{29}	-1,6044 x 10^6	4,95 %
K_F	1,3796 x 10^{10}	-1,852 x 10^5	3,59 %
K_G	1,9747 x 10^{26}	-4,0942 x 10^5	1,06 %
K_H	2,0685 x 10^5	-1,172 x 10^5	0,82 %

Fuente: Autor.

Tabla 5. Parámetros calculados para el modelo cinético desarrollado de reformado de etanol con vapor.

Constante	Parámetros Arrhenius	
	Factor pre-exponencial	Energía de activación (J/mol)
K_1	3,4439 x 10^6	-7,5305 x 10^4
K_2	5,8947 x 10^5	-1,2653 x 10^4
K_3	4,6594 x 10^5	-7,5802 x 10^4
K_4	5,8812 x 10^{12}	-2,1822 x 10^5
K_5	1,8173 x 10^{-2}	-3,6389 x 10^4

Fuente: Autor.

4.3. Validación

El modelo cinético elaborado se validó utilizando experimentación adicional a la mencionada en el capítulo anterior, realizada a una temperatura de 700 ºC para una relación molar de alimento agua: etanol de 4. Estos datos se compararon con los resultados de la solución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias compuesto por las ecuaciones 4-89 a 4-96, el cual representa el balance molar del proceso, usando la función ode45 del software MATLAB R2010a. Dicho sistema EDO contó con un conjunto algebraico auxiliar de ecuaciones que corresponde a las expresiones matemáticas de velocidad de reacción (ecuaciones 4-84 a 4-88), junto con sus parámetros correspondientes. Las condiciones iniciales ingresadas fueron las mismas que aquellas usadas durante la experimentación destinada para fines de validación: composición agua-etanol en fracción molar: 0,8 y 0,2.

De acuerdo con la Figura 26 se observa un buen grado de concordancia entre los valores predichos por el modelo y los medidos experimentalmente. Los porcentajes de error para cada variable se encuentran en la Figura 27, donde puede verse que todos se encuentran por debajo del 10% indicando que los

valores calculados con el modelo representan apropiadamente a los datos experimentales obtenidos para el sistema.

A pesar de no contarse con datos experimentales para bajos tiempos espaciales (menores a 40 kg cat. h/ kmol alimento), la solución del balance molar del proceso muestra un comportamiento coherente desde los puntos de vista matemático (al compararse los valores calculados contra los medidos) y fenomenológico, referido como la tendencia mostrada por cada una de las curvas de distribución de productos con respecto al tiempo espacial.

En el caso de los intermedios estables de reacción: acetaldehído y acetona, cuya composición en las pruebas realizadas siempre se incrementó con la reducción del tiempo espacial, es de esperar que las curvas que representen su comportamiento muestren una forma de campana, quizá con una cola muy larga hacia mayores tiempos espaciales, debido a su inexistencia a la entrada del reactor, su rápida formación en las primeras etapas del proceso y su gradual transformación en la medida en que avanzan las diferentes reacciones que tienen lugar dentro del sistema, tanto en serie como en paralelo. Las ecuaciones que representan el modelo cinético desarrollado permiten que al resolverse el balance molar se refleje el comportamiento esperado en la solución encontrada, fenomenológicamente hablando, como se observa en la Figura 26c.

Así mismo, teniendo en cuenta que los datos medidos, tanto de los principales productos de reacción (H_2, CO_2, CO y CH_4) como de los reactivos (etanol y agua), no mostraron un fuerte cambio de pendiente para el conjunto de tiempos espaciales en que se obtuvieron ($40 < W/F < 200$ kg cat. h/ kmol de alimento), era de esperar que se evidenciaran pendientes elevadas para tiempos espaciales bajos, donde se observara un rápido consumo de reactivos así como una veloz generación de productos, dado que a la entrada del reactor solo existen los primeros más no los segundos. Este comportamiento que evidencia una alta velocidad inicial de reacción, además se predice con un buen grado de definición a

partir del modelo construido e incluido en el balance molar como puede confirmarse a través de la Figura 26.

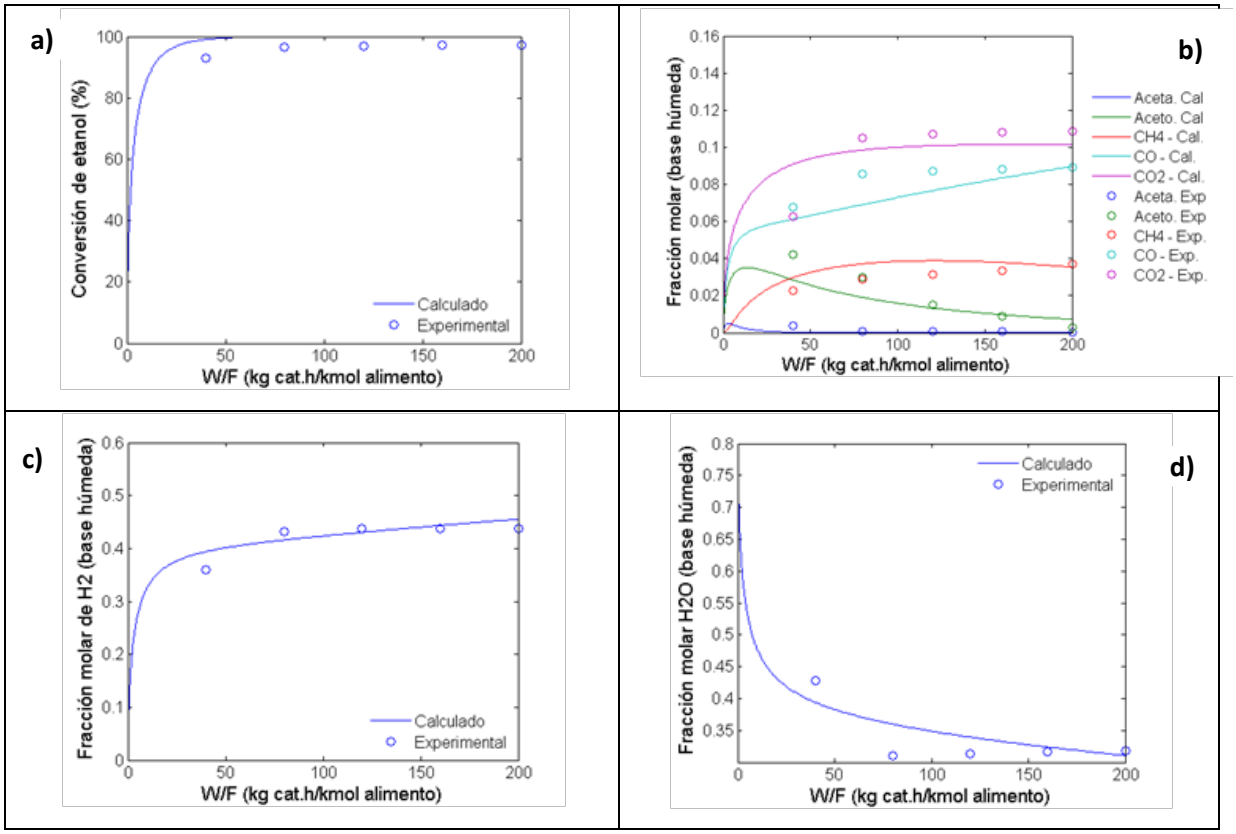


Figura 26. Validación del modelo cinético para R=4 y T=700 ºC. a) Conversión de etanol, b) Composición de productos de reacción, c) Concentración de H2 en productos, d) Composición de agua en productos.

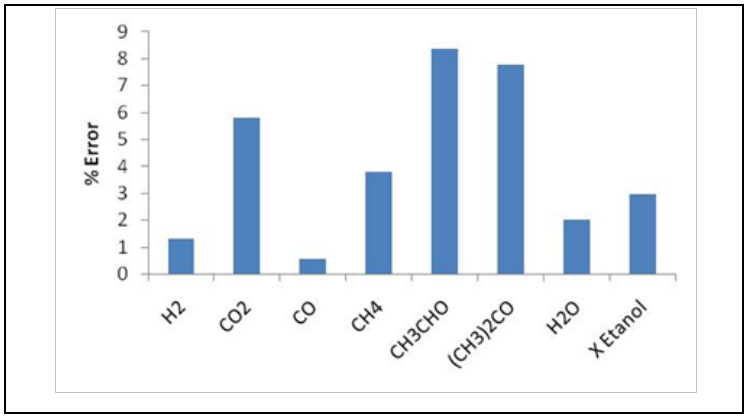


Figura 27. Porcentajes de error para las variables predichas por el modelo cinético durante su validación a 700 ºC y R=4.

4.4. Conclusiones

Los valores de energía de activación estimados para las constantes cinéticas en cada una de las reacciones que se considera tienen lugar durante el reformado de etanol con vapor son altos (aunque comparables con los reportados por otros autores en la literatura especializada), lo cual evidencia una gran sensibilidad del sistema reaccionante a la temperatura para las condiciones a las que se llevó a cabo el estudio. Esta observación se respalda, adicionalmente, en la alta variabilidad de la composición de productos de reacción a la salida del reactor, apreciada durante la fase experimental.

El modelo cinético de tipo LHHW desarrollado para el proceso descrito, habiendo considerado como etapa controlante la reacción superficial de cada transformación propuesta, representa apropiadamente el comportamiento del sistema reaccionante de reformado de etanol con vapor describiendo de forma coherente, tanto matemática como fenomenológicamente, la evolución de los productos intermedios de reacción y prediciendo la distribución de los finales. Porcentajes de error no superiores al 10 % para la composición predicha y la forma observada en las curvas de respuesta soportan esta afirmación.

4.5. Referencias

Abu-Zied, B.M. El-Awad, A.M. The synergism of cadmium on the catalytic activity of Cd–Cr–O system II. Ethanol decomposition, catalysts reducibility, and in situ electrical conductivity measurements. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 176 (2001) 227-246.

Akande, A. Aboudheir, A. Idema, R. Dalai, A. Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al_2O_3 catalyst in a packed bed tubular reactor. International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1707-1715.

Akpan, E. Akande, A. Aboudheir, A. Ibrahim, H. Idem, R. Experimental, kinetic and 2-D reactor modeling for simulation of the production of hydrogen by the catalytic reforming of concentrated crude ethanol (CRCCE) over a Ni-based commercial catalyst in a packed-bed tubular reactor. Chemical Engineering Science 62 (2007) 3112-3126.

Arteaga, L. E. Peralta, L. M. Kafarov, V. Casas, Y. González, E. Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system. Chemical Engineering Journal 136 (2008) 256-266.

Byrd, A. J. Pant, K. K. Gupta, R. B. Hydrogen production from ethanol by reforming in supercritical water using Ru/Al_2O_3 catalyst. Energy & Fuels 21 (2007) 3541-3547.

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.

Froment, G.F. Bischoff, K.B. Chemical reactor analysis and design. John Wiley & Sons. Singapore. 1990.

Görke, O. Pfeifer, P. Schubert, K. Kinetic study of ethanol reforming in a microreactor. Applied Catalysis A: General 360 (2009) 232-241.

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 (2008) 602-607.

Morgenstern, D. A. Fornango, J. P. Low-temperature reforming of ethanol over copper-plated raney nickel: A new route to sustainable hydrogen for transportation. Energy & Fuels 19 (2005) 1708-1716.

Sahoo, D. R. Vajpai, S. Patel, S. Pant, K. K. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al_2O_3 catalyst. Chemical Engineering Journal 125 (2007) 139-147.

Soyal-Baltacıoglu, F. Aksoylu, A. E. Önsan, Z. I. Steam reforming of ethanol over Pt–Ni catalysts. Catalysis Today 138 (2008) 183-186.

Sun, J. Qiu, X.-P. Wu, F. Zhu, W.-T. H_2 from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y_2O_3, Ni/La_2O_3 and Ni/Al_2O_3 catalysts for fuel-cell application. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 437-445.

Therdthianwong, A. Sakulkoakiet, T. Therdthianwong, S. Hydrogen production by catalytic ethanol steam reforming. ScienceAsia 27 (2001) 193-198.

Uriz, I. Arzamendi, G. López, E. Llorca, J. Gandía, L. M. Computational fluid dynamics simulation of ethanol steam reforming in catalytic wall microchannels. Chemical Engineering Journal 167 (2011) 603-609.

Vaidya, P. D. Rodrigues, A. E. Kinetics of Steam Reforming of Ethanol over a Ru/Al_2O_3 Catalyst. Industrial Engineering Chemical Research 45 (2006) 6614-6618.

5. Influencia de las reacciones que tienen lugar en la etapa de reformado sobre la síntesis de un proceso para la generación de energía eléctrica a partir de etanol mediante pilas de combustible

Una vez desarrollado un modelo cinético que represente el comportamiento de las trasformaciones que tienen lugar durante el reformado de etanol con vapor (presentado en el capítulo anterior), es posible elaborar la síntesis de un proceso que contenga esta etapa, previa definición del tipo de reactor. Para el caso bajo estudio, la selección del reactor no es un asunto trivial debido, tanto a la naturaleza fuertemente endotérmica de la obtención de hidrógeno como a las propiedades térmicas del catalizador. Por tanto, inicialmente se realizó un análisis comparativo entre dos tipos de reactores con el fin de tomar una decisión que permitiera continuar hacia la elaboración de un diagrama de flujo para la producción de energía eléctrica a partir de etanol, donde, finalmente, se analizó la influencia de la presencia de intermedios estables observados en el proceso de reformado, sobre las decisiones de diseño del proceso.

5.1. Un reactor para la obtención de hidrógeno a partir de etanol vía reformado

Usualmente los procesos químicos en los que se emplean catalizadores sólidos durante la síntesis de un determinado producto aquella tiene lugar en un reactor de lecho empacado, aunque en algunos casos se usan reactores de lecho fluidizado. Específicamente para el reformado de hidrocarburos, como el metano, se suele usar un reactor multitubular que se calienta externamente con gases de combustión, debido a que es una reacción fuertemente endotérmica y se lleva a cabo a elevadas temperaturas, 850 ºC.

En el presente caso, el reformado de etanol con vapor es también una reacción altamente endotérmica que termodinámicamente se favorece a elevadas

temperaturas (675 a 700 ºC) y bajas presiones. Por tanto, los antecedentes tecnológicos en dicho tipo de procesos, llevarían a pensar que un reactor de lecho empacado multitubular sería una buena opción para éste también, aunque debido a la naturaleza de la reacción bajo estudio, se podrían presentar algunos problemas de transferencia de calor que afectarían el desempeño de la reacción dependiendo del diámetro de tubo que se use.

Una configuración que despierta el interés para su aplicación en reacciones fuertemente endotérmicas es la de pared catalítica. Este reactor, al parecer, tiene como ventaja el hecho de que el catalizador forma una delgada capa sobre su pared interna permitiendo un mejor contacto entre la corriente de alimento y la superficie de catalizador. Adicionalmente, la transferencia de calor hacia el interior del reactor se hace más eficiente debido a que solamente es necesario superar la resistencia térmica de la capa depositada sobre la pared, en vez de la propia asociada a una porción de lecho catalítico que puede alcanzar varios centímetros en el caso de los reactores empacados. Asimismo, la forma recta de este tipo de reactor reduce considerablemente la caída de presión a través del mismo, lo cual, a su vez, facilita el manejo de grandes flujos de alimento, desde el punto de vista operacional.

Con base en estas dos posibilidades tecnológicas mencionadas se realizó un análisis comparativo de desempeño mediante modelamiento y simulación de estos dos tipos de reactores, con ayuda del software FEMLAB 2.3 y utilizando el modelo cinético construido en el capítulo anterior. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

5.1.1. Reactor de lecho empacado

Para la evaluación del comportamiento de este tipo de reactor se usó un modelo bidimensional pseudohomogéneo axisimétrico aplicado a un tubo, considerando que en un reactor multitubular el comportamiento es similar para todos los tubos.

Se planteó un balance de masa para cada uno de los componentes que intervienen en la reacción: etanol, agua, acetaldehído, acetona, CH_4, CO, CO_2 y H_2, de acuerdo con la ecuación 5-1 y uno de energía para el sistema según la ecuación 5-2. Los valores usados para las constantes que intervienen en cada ecuación se encuentran en la Tabla 6. Estos fueron calculados utilizando correlaciones reportadas en la literatura (Maloney, 2008) y asumiendo partículas esféricas.

$$D_{eff_i}\left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial C_i}{\partial r}\right)-u\frac{\partial C_i}{\partial z}-R_i=0 \qquad (5\text{-}1)$$

Donde:

D_{eff_i} es la difusividad efectiva de la especie *i*, m^2/s

C_i es la concentración de la especie *i*, moles *i*/moles totales

r es la dirección radial, m

z es la dirección axial, m

u es la velocidad del fluido, m/s

R_i es la generación o consumo de la especie *i*, moles *i*/moles totales. s

$$\lambda_{eff}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right)-u\rho_b C_{p_{eff}}\frac{\partial T}{\partial z}-Q=0 \qquad (5\text{-}2)$$

Donde:

λ_{eff} es conductividad térmica efectiva, W/m. K

T es temperatura, K

r es la dirección radial, m

z es la dirección axial, m

ρ_b es densidad de bulto, kg/m^3

$C_{p_{eff}}$ es capacidad calorífica efectiva, J/kg. K

Q es energía consumida por la reacción química, J/m^3. s

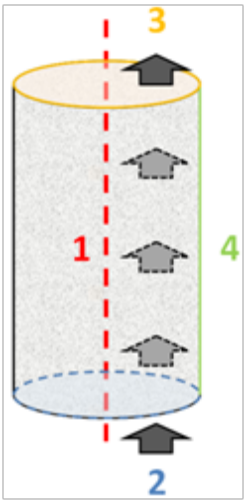
Tabla 6. Valores de las constantes incluidas en los balances de masa y el de energía para el reactor de lecho empacado.

Constante	Valor	
$D_{eff_{Etanol}}$	1,51 x 10^{-5}	m^2/s
$D_{eff_{Agua}}$	4,87 x 10^{-5}	m^2/s
$D_{eff_{Acetaldehído}}$	1,78 x 10^{-5}	m^2/s
$D_{eff_{Acetona}}$	1,38 x 10^{-5}	m^2/s
$D_{eff_{CH4}}$	5,4 x 10^{-5}	m^2/s
$D_{eff_{CO}}$	3,95 x 10^{-5}	m^2/s
$D_{eff_{CO2}}$	3,36 x 10^{-5}	m^2/s
$D_{eff_{H2}}$	6,05 x 10^{-5}	m^2/s
λ_{eff}	0,9548	W/m. K
ρ_b	2158,4	kg/m^3
$C_{p_{eff}}$	295,38	J/kg. K

Fuente: Autor.

Para facilidad en el cálculo, se simuló medio tubo con simetría longitudinal como se representa esquemáticamente a continuación junto con sus correspondientes condiciones de frontera para los balances de masa y de energía.

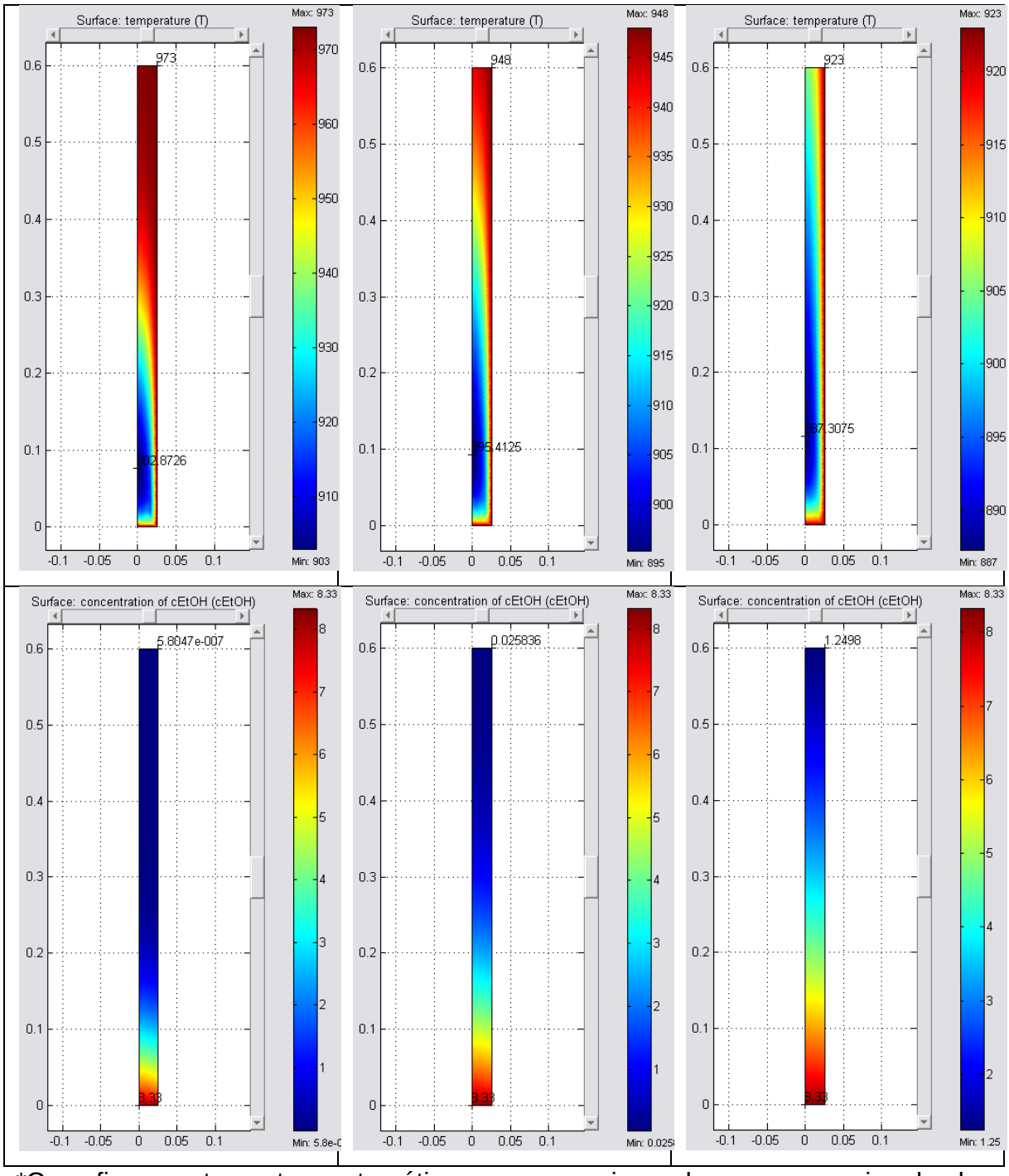
1	Simetría	$N_i \,.\, n = 0$
2	Condición inicial	$C_i = C_{i_0}$
3	Convección >> Difusión	$N_i \,.\, n$ = flux convectivo
4	Aislamiento	$N_i \,.\, n = 0$



1	Simetría	$q \,.\, n = 0$
2	Condición inicial	$T = T_0$
3	Convección >> Conducción	$q \,.\, n$ = flux convectivo
4	Aislamiento	$T = T_0$

Como condiciones iniciales se definieron composiciones de etanol y agua de 8,33 mol/m_3 y 32,44 mol/m_3 respectivamente, y se probaron temperaturas de 700, 675 y 650 ºC, para un diámetro de tubo de 5 cm (2 in) con una longitud de 1,6 m y empleando un caudal de 7,2 x 10-3 m^3/h de alimento. Los resultados de esta simulación se muestran en la Figura 28, donde se observa en todos los casos la formación de un punto frio cerca de la entrada del reactor, lo cual se debe una conjugación de factores dentro de los que se encuentran: la naturaleza fuertemente endotérmica del sistema reaccionante, la alta velocidad de reacción, la baja conductividad térmica del catalizador y el diámetro de tubo seleccionado.

Al ser la reacción endotérmica, ésta consume energía que será transportada al interior del reactor por dos medios: el fluido y el catalizador. Sí la velocidad a la que se consume la energía es mayor a la de su transporte se forma un punto frío. Para el caso de estudio presente se sabe que la velocidad de reacción es alta, puesto que el reactivo se consume rápidamente en la primera parte del reactor, como puede verse en las partes d, e y f de la misma figura. Además la conductividad térmica del catalizador es baja, dado que la mayor parte del mismo está compuesto por zirconia, cuyo valor para esta propiedad de transporte, en efecto, lo es (2,5 W/m. K, cuando para la mayoría de los metales este valor es por lo menos 30 veces superior). Por tanto, mayores diámetros de tubo implicarían una mayor resistencia para el transporte de la energía suministrada en la frontera externa del mismo.



*Con fines netamente matemáticos, para mejorar la convergencia de las simulaciones, la longitud de los reactores que aquí se observan fue escalada, de tal manera que 0,6m en la figura corresponden realmente a 1,6m.

Figura 28. Perfiles de temperatura y concentración de etanol para un reactor de lecho empacado de 5cm de diámetro a diferentes temperaturas de alimento: a) y d) T=700 ºC, b) y e) T=675 ºC, c) y f) T=650 ºC.

Allí, también se observa que el punto frio formado en cada escenario evaluado fue de 902,87, 895,41 y 887,3 K para temperaturas de alimento de 973, 948 y 923 K respectivamente, encontrándose gradientes de 70,12, 52,58 y 35,7 K correspondientemente. Estas significativas diferencias de temperatura, pueden afectar la actividad del catalizador, dado que a menores temperaturas sus propiedades relacionadas con el incremento de las especies oxígeno se reduce, lo cual afecta la selectividad hacia las reacciones consumidoras de tales especies, llevando a la acumulación de productos intermedios, que desencadenaría en la formación de depósitos de carbón, conduciendo finalmente a la falla del catalizador.

A escala industrial se suelen usar tubos para reactores de reformado de CH_4 con diámetros de 10 cm, pero al evaluar éste valor en la simulación del presente sistema de reacción se obtienen temperaturas en el punto frío de 880,26, 874,25 y 867,79 K para temperaturas de alimento correspondientes de 973, 948 y 923 K, lo cual generó gradientes de 92,74, 73,75, y 55,21 K, respectivamente. Estas altas diferencias de temperatura podrían generar fallas rápidas del catalizador, por las razones antes expuestas. De hecho, industrialmente, los reactores de reformado deben hacer paradas en el tiempo para la regeneración del catalizador usado, debido a la acumulación de coque sobre su superficie.

De las pruebas realizadas anteriormente, puede deducirse que el incremento en el diámetro del tubo aumenta el gradiente de temperaturas al interior del mismo. Para evaluar la reducción de dicho gradiente, se hicieron pruebas adicionales para diámetros de 2,5 y 1,25 cm (1 y ½ in, respectivamente) usando longitudes de 2 y 2,5 m, cuyos resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Efectos térmicos y de desempeño de la reducción del diámetro de tubo para un reactor de lecho empacado.

	Temperatura del alimento		
	973 K (700 ºC)	**948 K (675 ºC)**	**923 (650 ºC)**
Diámetro = 2,5 cm (1in) y Longitud=2m			
Conversión etanol salida (%)	100	100	92,04
Temperatura del punto frío (K)	924,11	915,15	903,94
ΔT (K)	48,89	32,85	19,6
Diámetro = 1,25 cm (1/2 in) y Longitud=2,5m			
Conversión etanol salida (%)	100	94,54	59,34
Temperatura del punto frío (K)	967,75	945,53	922,03
ΔT (K)	5,25	2,47	0,97

Fuente: Autor.

De acuerdo con la Tabla 7, puede verse que es posible reducir sustancialmente el gradiente de temperaturas al interior del tubo de reactor, con la implicación física del incremento correspondiente en la longitud del mismo para mantener el volumen de reacción que produce una conversión comparable al caso de estudio anterior (diámetro = 5 cm). Aunque, se observa que con 2 m es posible obtener conversión completa usando un diámetro de 2,5 cm (1 in) para temperaturas de alimento de 700 y 675 ºC. Adicionalmente, la disminución en el diámetro de tubo implica un incremento en la caída de presión a través del mismo, que podría controlarse aumentando el número de tubos. No obstante, dependiendo de la ampliación necesaria en su longitud, dicha caída podría volverse prohibitiva desde el punto de vista operacional.

5.1.2. Reactor de pared

Para la evaluación del comportamiento de este tipo de reactor se usó un modelo bidimensional pseudohomogéneo axisimétrico aplicado a un tubo, como en el caso anterior. El interior del mismo se dividió en dos zonas: una de gas y otra de sólido, donde ésta última corresponde al catalizador depositado sobre la pared del tubo. Se planteó un balance de masa por zona para cada uno de los componentes que intervienen en la reacción: etanol, agua, acetaldehído, acetona, CH_4, CO, CO_2 y H_2, de acuerdo con las ecuaciones 5-3 y 5-4, considerando que sólo se llevará a cabo la reacción sobre la fase sólida. De forma análoga fueron tratados los balances de energía en cada dominio según las ecuaciones 5-5 y 5-6. Los valores usados para las constantes que intervienen en cada ecuación se encuentran en la Tabla 8, los cuales fueron calculados utilizando correlaciones reportadas en la literatura (Maloney, 2008).

$$D_{g_i}\left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial C_i}{\partial r}\right)-u\frac{\partial C_i}{\partial z}=0 \qquad (5\text{-}3)$$

$$D_{s_i}\left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial C_i}{\partial r}\right)-R_{s_i}=0 \qquad (5\text{-}4)$$

$$\lambda_g\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right)-u\rho_g C_{p_g}\frac{\partial T}{\partial z}=0 \qquad (5\text{-}5)$$

$$\lambda_s\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right)-Q=0 \qquad (5\text{-}6)$$

Donde:

D_{g_i} = difusividad en fase gaseosa de la especie i, m^2/s

D_{s_i} = difusividad en el sólido de la especie i, m^2/s

C_i = concentración de la especie i, moles i/moles totales

r es la dirección radial, m

u = velocidad del gas, m/s

z es la dirección axial, m

R_{s_i} = generación o consumo de la especie i, moles i/moles totales. s

λ_g = conductividad térmica del gas, W/m. K

λ_s = conductividad térmica del sólido, W/m. K

T = temperatura, K

ρ_g = densidad del gas, kg/m^3

C_{p_g} = capacidad calorífica efectiva, J/kg. K

Q = energía consumida por la reacción química, J/m^3. s

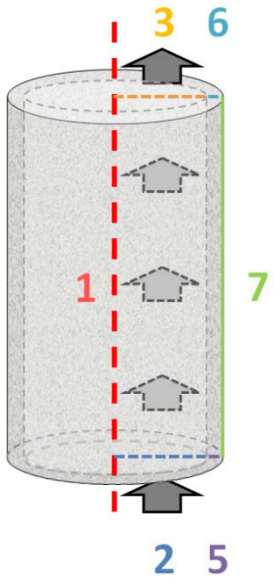
Tabla 8. Valores de las constantes incluidas en los balances de masa y el de energía para el reactor de pared.

Constante	Valor		Constante	Valor	
$D_{g_{Etanol}}$	2,3 x 10^{-5}	m^2/s	$D_{s_{Etanol}}$	2,5 x 10^{-6}	m^2/s
$D_{g_{Agua}}$	7,4 x 10^{-5}	m^2/s	$D_{s_{Agua}}$	7,7 x 10^{-6}	m^2/s
$D_{g_{Acetaldehído}}$	2,7 x 10^{-5}	m^2/s	$D_{s_{Acetaldehído}}$	2,9 x 10^{-6}	m^2/s
$D_{g_{Acetona}}$	2,1 x 10^{-5}	m^2/s	$D_{s_{Acetona}}$	1,8 x 10^{-6}	m^2/s
$D_{g_{CH4}}$	8,2 x 10^{-5}	m^2/s	$D_{s_{CH4}}$	8,3 x 10^{-6}	m^2/s
$D_{g_{CO}}$	6 x 10^{-5}	m^2/s	$D_{s_{CO}}$	6,2 x 10^{-6}	m^2/s
$D_{g_{CO2}}$	5,1 x 10^{-5}	m^2/s	$D_{s_{CO2}}$	4,9 x 10^{-6}	m^2/s
$D_{g_{H2}}$	9,2 x 10^{-5}	m^2/s	$D_{s_{H2}}$	9,1 x 10^{-6}	m^2/s
λ_g	7,7 x 10^{-3}	W/m. K	λ_s	2,5	W/m. K
C_{p_g}	219,85	J/kg. K	ρ_s	5680	kg/m^3
			C_{p_s}	418,6	J/kg. K

Fuente: Autor.

Para facilidad en el cálculo, se simuló medio tubo con simetría longitudinal como se representa esquemáticamente a continuación junto con sus correspondientes condiciones de frontera para los balances de masa y de energía.

1	Simetría	$N_i \,.\, n = 0$
2	Condición inicial	$C_i = C_{i_o}$
3	Convección >> Difusión	$N_i \,.\, n$ = flux convectivo
5	Condición inicial	$C_i = C_{i_o}$
6	Convección >> Difusión	$N_i \,.\, n$ = flux convectivo
7	Aislamiento	$N_i \,.\, n = 0$



1	Simetría	$q \,.\, n = 0$
2	Condición inicial	$T = T_0$
3	Convección >> Conducción	$q \,.\, n$ = flux convectivo
5	Condición inicial	$T = T_0$
6	Convección >> Conducción	$q \,.\, n$ = flux convectivo
7	Condición inicial	$T = T_0$

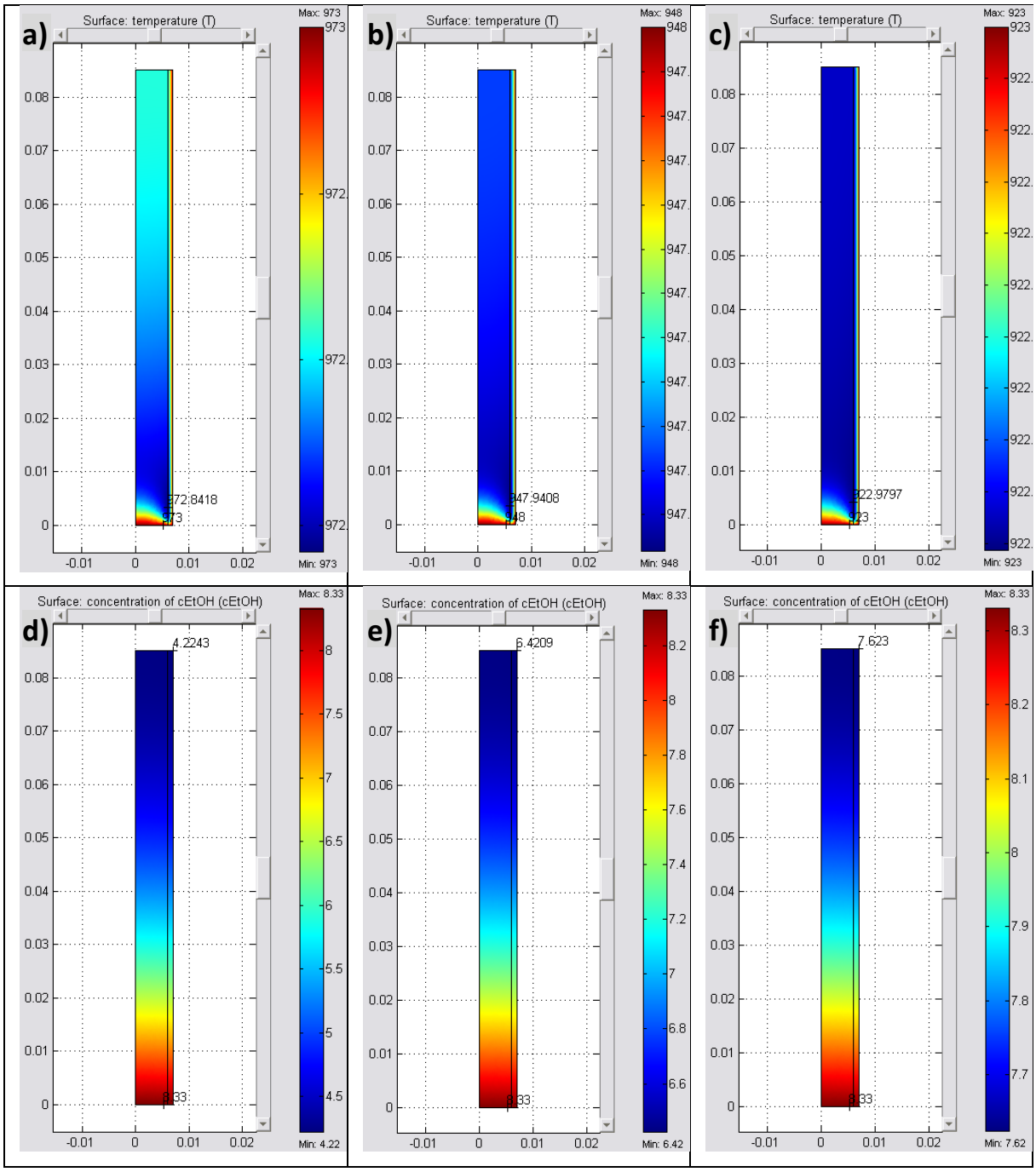
En este caso de estudio se usaron las mismas condiciones iniciales de temperatura y concentración de reactivos definidas para el reactor de lecho empacado. En relación con las propiedades físicas y de flujo se utilizó un diámetro de tubo de 1,25 cm (1/2 in) con una longitud de 0,2 m, un espesor de pared catalítica de 100 µm y un caudal de 7,2 x 10^{-7} m^3/h de alimento. Los resultados de esta simulación se muestran en la Figura 29, donde se observa en todos los casos un ligero descenso en la temperatura cerca de la entrada del reactor, sobre la interfaz gas-catalizador, el cual se corresponde con la formación de un punto frío en el caso del reactor de lecho empacado, solo que para el reactor de pared la diferencia de temperaturas entre dicho punto y el alimento es sustancialmente menor. De hecho, podría decirse que el reactor es prácticamente isotérmico.

El pequeño gradiente de temperatura formado en el reactor de pared se debe básicamente a una menor resistencia a la transferencia de calor que provee un delgado espesor de catalizador comparado contra el relleno del reactor de lecho

empacado (100 µm versus 6,25 mm para un tubo con un diámetro de 1,25 cm). Este hecho incrementa la eficiencia del proceso, puesto que no se observaría reducción en la actividad del catalizador al interior del reactor causada por descensos en la temperatura y una consecuente acumulación de especies intermedias que puedan llevar a la desactivación del mismo.

Para hacer comparable el rendimiento de los dos tipos de reactor sería necesario evaluar su desempeño a un mismo caudal, pero al aplicar al reactor de pared el flujo volumétrico usado para el reactor de lecho empacado, manteniendo las mismas condiciones de frontera, se evidencia la formación de un punto caliente en el seno de la fase gaseosa contenida en el primero. Esto ocurre debido a que la energía consumida en la reacción que se lleva a cabo en la delgada pared catalítica es menor que la suministrada a través de las paredes y el flujo de alimento. Por tanto, la comparación se elaboró en términos de espacio. Para esto se empleó como base un caudal máximo de operación en el reactor de pared de $7,2 \times 10^{-7}$ m^3/h y se redujo el diámetro de tubo del mismo sistemáticamente, manteniendo el espesor de recubrimiento constante (1×10^{-4} m), hasta un valor donde no se percibiese la formación de un punto caliente: 3,125 mm (1/8 in). En estas condiciones el reactor de pared ocupa un determinado espacio para lograr la conversión completa del etanol.

De pruebas anteriores se determinó el espacio ocupado para un reactor de lecho empacado con un diámetro de 1,25 cm (1/2 in) al que le fue alimentado un flujo volumétrico de $7,2 \times 10^{-3}$ m^3/h para lograr la conversión total del etanol. Dado que el cálculo realizado con el reactor de pared involucró un caudal de $7,2 \times 10^{-7}$ m^3/h, se estableció la relación entre el espacio que ocuparía un reactor de pared multitubular que debiese procesar $7,2 \times 10^{-3}$ m^3/h y un tubo de lecho empacado en las condiciones mencionadas. Esta relación indica que el reactor multitubular de pared ocuparía 60 veces el volumen del reactor de lecho empacado para procesar el mismo flujo volumétrico de reactantes y obtener 100 % en la conversión de etanol, sólo que el primero sería completamente isotérmico.



*Para mejorar la convergencia de las simulaciones, la longitud de los reactores que aquí se observan fue escalada, de tal manera que 0,085m en la figura corresponden realmente a 0,22m. El espesor de la pared catalítica también se escaló así: 1 x 10^{-3}m en la figura equivalen a 1 x 10^{-4}m, realmente.

Figura 29. Perfiles de temperatura y concentración de etanol para un reactor de pared de 1,25cm de diámetro a diferentes temperaturas de alimento: a) y d) T=700 ºC, b) y e) T=675 ºC, c) y f) T=650 ºC.

Los resultados presentados en esta sección fueron publicados parcialmente en: *Hernández L, Kafarov V. Modelamiento de un reactor de pared catalítica para el reformado de etanol con vapor de agua. II Congreso Nacional de Pilas de combustible. Zaragoza (España). 2008*.

5.2. Sistema reformador – pila de combustible como proceso para la generación de energía eléctrica

En la mayoría de los procesos existentes donde se convierte energía química en energía eléctrica se encuentra de por medio una etapa de combustión, la cual, como se mencionó en la sección de generalidades, involucra mecanismos de intercambio de energía extremadamente irreversibles que conducen a bajas eficiencias. Esta razón ha despertado el interés en el estudio del desarrollo de sistemas para generación de energía eléctrica más eficientes basados en la utilización de pilas de combustible que empleen como alimento fuentes de energía renovables como el bioetanol utilizando como portador energético hidrógeno, tema central del presente trabajo de investigación.

Dado que la SOFC es un equipo con el que es posible obtener una alta eficiencia eléctrica, opera a altas temperaturas y donde la transformación de hidrógeno en agua es exotérmica, se consideró la posibilidad de emplear el calor generado por ella, para suministrar energía a las etapas anteriores del proceso que consumen energía como el reformado de etanol (la cual produce el hidrógeno que usará la SOFC como alimento) y el precalentamiento de las materias primas: agua, etanol y aire.

Con el fin de evaluar esta posibilidad, se diseñó un sistema para la generación de 100 kW de electricidad a partir de etanol haciendo un análisis para la etapa de reformado desde dos perspectivas: una termodinámica y otra cinética, con el fin de establecer un impacto más realista sobre el proceso, al ilustrado hasta ahora en la literatura. Estos cálculos se realizaron con ayuda del software Aspen-HYSYS 7.1.

Adicionalmente, se consideró que las utilizaciones de combustible y oxígeno para la SOFC fueron del 80 y 25%, respectivamente.

5.2.1. Caso de estudio termodinámico

Inicialmente se elaboró un diseño integrado del sistema utilizando para la etapa de reformado de etanol con vapor una relación molar de alimento R = 6 y una temperatura de reacción de 700 ºC, así como la ruta de reacción propuesta por Benito et al., (2005), la cual consta de: deshidrogenación de etanol (ecuación 4-39), decarbonilación de acetaldehído (ecuación 4-49), reformado de metano con vapor (4-50) y desplazamiento de agua (ecuación 4-41), asumiendo que las 3 primeras reacciones ocurren a conversión total y la cuarta a un 65%. Además, se supone que en el efluente del reactor no se encuentra presente algún tipo de producto intermedio como acetaldehído o CH_4. La pila de combustible SOFC se simuló considerando la ocurrencia de la reacción de desplazamiento de agua en el ánodo de la misma, con una consecuente formación de H_2 adicional, cuya contabilidad fue tenida en cuenta para el cálculo de la energía eléctrica que produce la pila. Las corrientes de salida de la SOFC se usaron para suministrar la energía necesaria en la etapa de reformado mediante la asunción de un calentamiento indirecto. Dado el alto contenido de agua en la corriente de salida del ánodo de la pila, se adicionó un reciclo de una parte de ésta, la cual se mezcla con el agua que ingresa al reactor de reformado, cumpliendo así una doble función: recuperación de reactivo y de calentamiento directo del alimento. Para la fracción restante se consideró su combinación con la corriente de proveniente del cátodo en una etapa de post-combustión cuya salida se ingresa a una turbina con el fin de recuperar, en forma de trabajo, parte de la energía disponible de dicha corriente. Finalmente, los gases agotados se emplean en el precalentamiento del aire que ingresará a la pila y parte de la corriente de etanol que se alimenta al reformador. El diagrama de flujo del proceso descrito se muestra en la Figura 30 y las condiciones de operación de sus principales corrientes en la Tabla 9.

De forma particular, la SOFC se simuló como una secuencia de etapas en serie donde el H_2 disponible del reformado se convierte a agua en el ánodo de la pila, el CO, proveniente también del reformado, reacciona en presencia de agua generando H_2 adicional (en condiciones de equilibrio). El sub-diagrama de flujo para la pila se encuentra en la Figura 31.

Tabla 9. Condiciones de operación para las corrientes principales del diagrama de flujo para el proceso integrado reformador - SOFC. Caso termodinámico.

Corriente	T (ºC)	P (kPa)	Flujo (kg/h)	Composición (fracción molar)						
				H_2	Etanol	H_2O	CO_2	O_2	N_2	CO
Etanol	24,99	101,32	22,05	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
100	25,00	151,99	22,05	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
101	269,00	148,54	22,05	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
102	700,00	141,60	22,05	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Agua	25,00	101,32	6,67	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
200	25,00	141,60	6,67	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
201	725,25	141,60	108,28	0,0101	0,0000	0,6735	0,2732	0,0000	0,0000	0,0431
Aire	25,00	101,32	815,22	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2100	0,7900	0,0000
300	81,80	162,28	815,22	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2100	0,7900	0,0000
301	700,00	141,60	815,22	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2100	0,7900	0,0000
400	700,00	141,60	130,33	0,4054	0,0000	0,2482	0,2864	0,0000	0,0000	0,0600
500	954,44	141,60	771,85	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1702	0,8298	0,0000
501	954,42	141,60	173,70	0,0110	0,0000	0,6425	0,2992	0,0000	0,0000	0,0472
600	954,42	141,60	945,55	0,0022	0,0000	0,1275	0,0594	0,1364	0,6652	0,0094
601	871,46	141,60	945,55	0,0022	0,0000	0,1275	0,0594	0,1364	0,6652	0,0094
602	871,48	141,60	771,85	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1702	0,8298	0,0000
603	871,48	141,60	173,70	0,0110	0,0000	0,6425	0,2992	0,0000	0,0000	0,0472
604	871,48	141,60	72,08	0,0110	0,0000	0,6425	0,2992	0,0000	0,0000	0,0472
605	871,48	141,60	101,61	0,0110	0,0000	0,6425	0,2992	0,0000	0,0000	0,0472
700	914,48	141,60	843,93	0,0000	0,0000	0,0610	0,0324	0,1520	0,7546	0,0000
701	862,49	110,00	843,93	0,0000	0,0000	0,0610	0,0324	0,1520	0,7546	0,0000
702	307,61	108,62	843,93	0,0000	0,0000	0,0610	0,0324	0,1520	0,7546	0,0000
703	274,65	107,24	843,93	0,0000	0,0000	0,0610	0,0324	0,1520	0,7546	0,0000

Fuente: Autor.

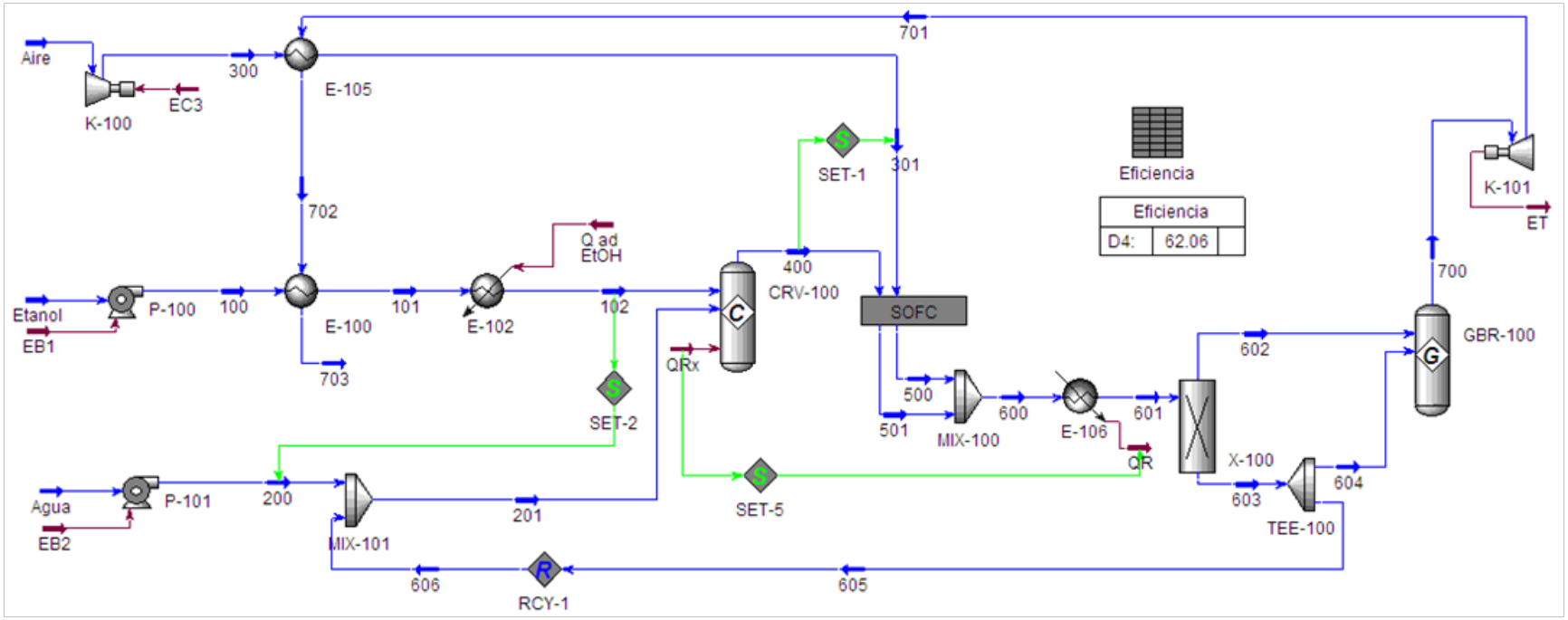


Figura 30. Diagrama de flujo del proceso integrado reformador - SOFC. Caso de estudio termodinámico.

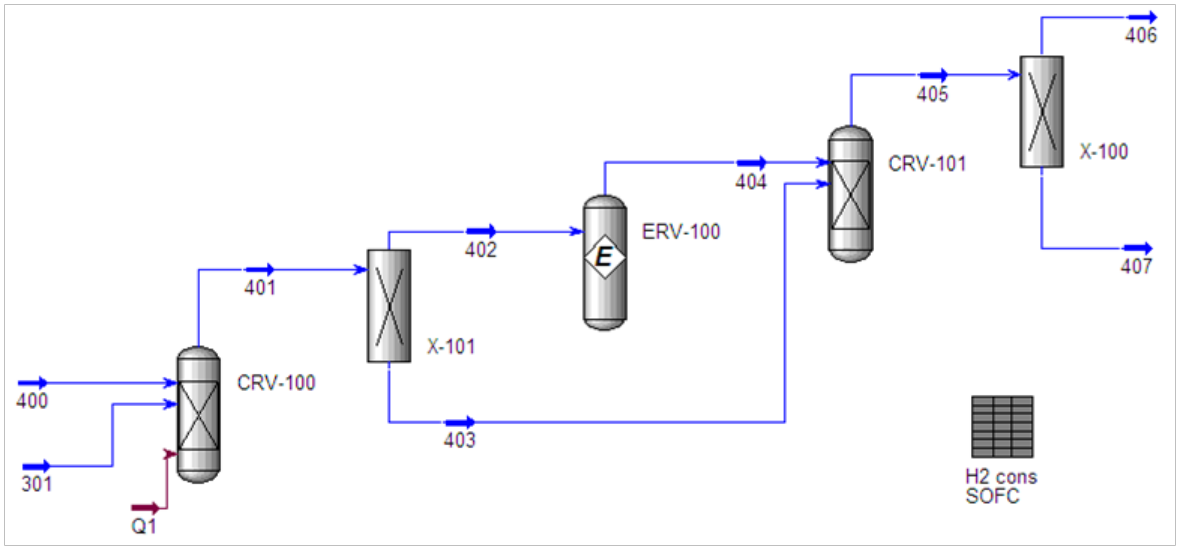


Figura 31. Sub-diagrama de flujo para la SOFC en el proceso integrado reformador - SOFC. Caso de estudio termodinámico.

La eficiencia calculada del proceso para las condiciones descritas se determinó aplicando la definición representada en la ecuación 5-7.

$$\eta = \frac{E_{producida}}{E_{consumida}} \qquad (5\text{-}7)$$

Donde:

$E_{producida}$ es la energía entregada por la SOFC + energía recuperada en la turbina de gas

$E_{consumida}$ es energía contenida en la estructura química del etanol calculada a partir de su poder calorífico inferior + energía necesaria para el movimiento de los fluidos (bombas y compresor) + energía requerida en el precalentamiento de las materias primas (etanol, agua y aire) + energía que consume el reformado con vapor – energía recuperada en forma de calor (calentamiento del reactor de reformado, precalentamiento del agua, el aire y una fracción del etanol)

Simplificando la descripción de la energía consumida y reemplazando su significado, junto al de la energía producida, en la definición de eficiencia mencionada anteriormente se obtiene la ecuación 5-8 donde los valores para cada término, en unidades de potencia, se encuentran en la Tabla 10. El valor de eficiencia calculado con estos datos es de 62,06%.

$$\eta = \frac{E_{SOFC} + E_{Turbina}}{E_{Etanol} + E_{Bombas} + E_{Compresor} + E_{Pre-calemtamiento\ etanol}} \quad (5\text{-}8)$$

Tabla 10. Valores de energía involucrados en el cálculo de la eficiencia del sistema reformado - SOFC con R=6 y T=700 ºC. Caso termodinámico.

Término de energía	Valor (kW)
E_{SOFC}	100
$E_{Turbina}$	14,92
E_{Etanol}	165,1
E_{Bombas}	$6{,}24 \times 10^{-4}$
$E_{Compresor}$	13,7
$E_{Pre-calentamiento\ etanol}$	7,03

Fuente: Autor.

En el presente caso de estudio, los valores de eficiencia y potencia eléctrica suministrada por la pila de combustible se ven afectados de forma inversa por la temperatura de operación de la etapa de reformado con vapor. A menores valores de temperatura en el efluente del reactor, se favorece la ocurrencia de la reacción de desplazamiento de agua sobre el ánodo de la pila, produciendo una mayor cantidad de H_2 que estará disponible para consumirse en la misma, lo cual incrementa la potencia de la SOFC. Pero, a su vez, un efluente a menor

temperatura del reformado crea un descenso generalizado en las temperaturas de todas las corrientes del sistema, lo cual lleva a una reducción en la energía recuperada en la turbina con la consecuente disminución en el valor de la eficiencia del proceso. Estos efectos se ilustran gráficamente en la Figura 32.

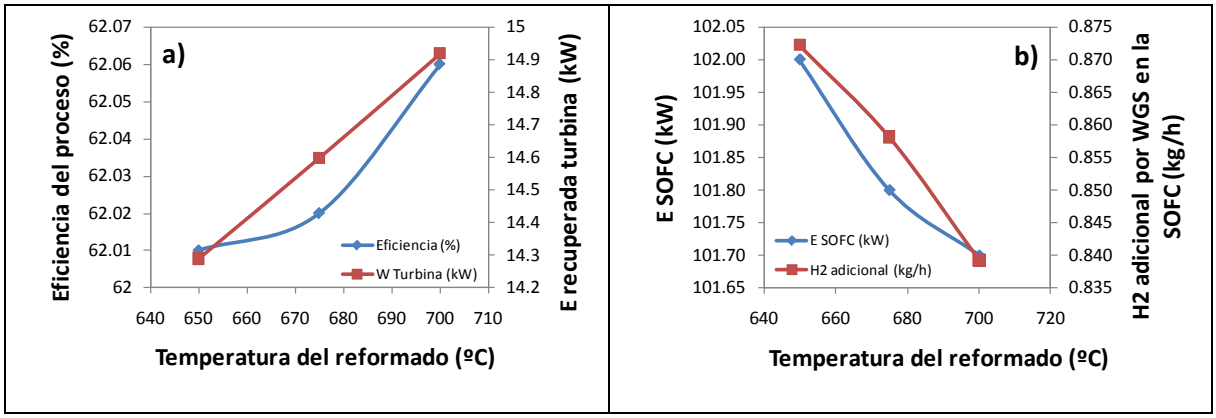


Figura 32. Efecto de la temperatura de reformado sobre a) Eficiencia del proceso, b) Energía producida por la SOFC.

La relación de alimento al reformado (agua: etanol) también afecta de forma inversa y combinada con la temperatura, tanto a la potencia eléctrica entregada por la pila como a la eficiencia del proceso, lo cual se muestra en la Figura 33. Esto se debe a que a mayores relaciones agua: etanol hay más disponibilidad de vapor para la reacción de desplazamiento de agua que ocurriría sobre el ánodo de la SOFC, generándose un poco más de H_2 adicional consumible en la pila. Pero, a su vez, una mayor cantidad de agua en el sistema incrementa los requerimientos energéticos de las etapas de precalentamiento y reformado, al mismo tiempo que su mayor masa enfría ligeramente la corriente de salida de la sección de post-combustión, reduciendo de paso la recuperación de energía en la turbina de gas y disminuyendo así, la eficiencia del proceso.

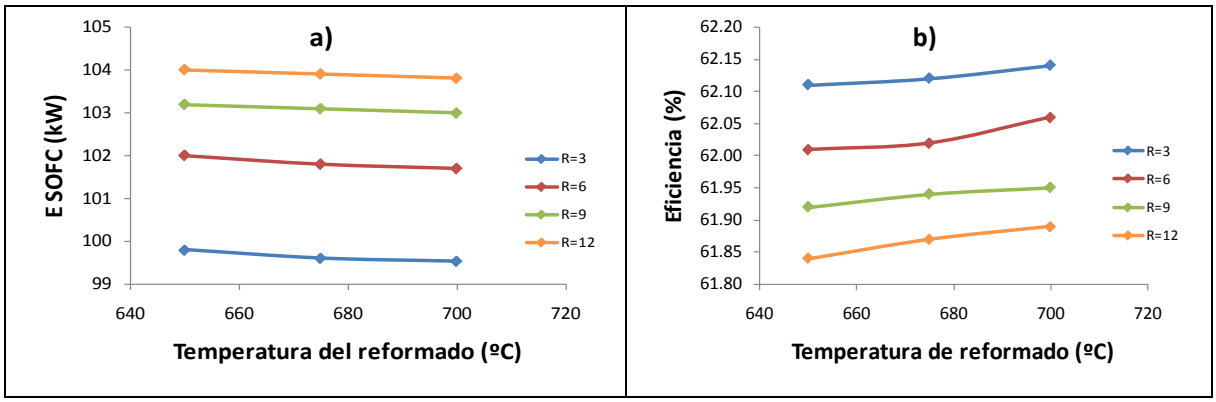


Figura 33. Efecto de la temperatura y la relación de alimento (agua: etanol) de la etapa de reformado para el caso termodinámico sobre a) Energía producida por la SOFC, b) Eficiencia del proceso.

Los resultados presentados en esta sección fueron publicados parcialmente en: *Hernández L, Kafarov V. Use of bioethanol for sustainable electrical energy production. International Journal of Hydrogen Energy. Volume 34, Issue 16, August 2009, Pages 7041-7050.*

5.2.2. Caso de estudio cinético

Los resultados obtenidos con el caso de estudio termodinámico mostraron que generalmente una reducción en la temperatura a la cual se conduce la reacción de reformado produce efectos positivos en la potencia eléctrica obtenida por la pila SOFC, debido al favorecimiento de la reacción de desplazamiento de agua a bajas temperaturas. Pero, un descenso en la temperatura de operación de esta etapa conduce también a la aparición de productos intermedios de reacción y reduce la producción de H_2, lo cual pudo verse durante la elaboración del modelo cinético del reformado de etanol con vapor. Tal comportamiento podría tener efectos adversos sobre el sistema, quizá diferentes a los observados durante el análisis realizado en la sección anterior. Por esta razón a continuación se presentan los resultados obtenidos para el comportamiento del sistema integrado incluyendo el modelo cinético desarrollado en capítulos anteriores.

Para la elaboración del presente caso se partió inicialmente de la configuración construida en la sección anterior, solo que el reactor de conversión usado en la simulación para llevar a cabo el reformado de etanol con vapor se cambió por uno de lecho empacado multitubular tipo PFR definiendo los siguientes parámetros físicos para su descripción: diámetro de partícula de catalizador: 3 mm, fracción de vacíos: 0,38, densidad del sólido: 5680 kg/m3, capacidad calorífica del sólido: 0,419 kJ/kg.ºC, diámetro de tubo: 2,5 cm, longitud de tubo: 2,5 m y número de tubos: 171.

Las pruebas realizadas sobre el diagrama de flujo mencionado arrojaron la aparición de acetona dentro de los productos de reacción, lo cual se considera que fue causado por el reciclo de la corriente proveniente del ánodo de la pila, puesto que ésta línea contiene, además de agua, una apreciable cantidad de CO_2 que puede desplazar el equilibrio de la reacción de descomposición de acetona hacia la izquierda (ecuación 3-34) reduciendo la conversión de esta sustancia y generando el comportamiento observado. Por esta razón se decidió cambiar la configuración del proceso a como se muestra en la Figura 34: se eliminó el reciclo de la corriente proveniente del ánodo de la SOFC y se adicionó uno utilizando la línea de salida del cátodo para recuperar parte del oxígeno no usado y, adicionalmente, precalentar de forma directa el aire que ingresa a la pila. Posteriormente, el gas producto de la turbina, alimentada previamente con el producto de la post-combustión, se usa para suministrar el calor necesario en la etapa de reformado, precalentar el etanol y fracciones del aire y el agua de alimento al sistema. Las condiciones de operación para las principales corrientes del diagrama de flujo elaborado se encuentran en la Tabla 11.

Tabla 11. Condiciones de operación para las corrientes principales del diagrama de flujo para el proceso integrado reformador - SOFC. Caso cinético.

Corriente	T (ºC)	P (kPa)	Flujo (kg/h)	Composición (fracción molar)								
				Etanol	Agua	CH_3CHO	CH_4	CO	CO_2	H_2	O_2	N_2
Agua	25,00	101,32	58,23	0,0000	1,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
100	25,02	294,68	58,23	0,0000	1,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
101	360,00	274,00	58,23	0,0000	1,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
102	700,00	253,31	58,23	0,0000	1,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	25,00	101,32	24,80	1,0000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
200	25,04	274,00	24,80	1,0000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
201	700,00	253,31	24,80	1,0000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Aire	25,00	101,32	215,00	0,0000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2100	0,7900
300	122,54	220,31	215,00	0,0000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2100	0,7900
301	700,00	199,63	215,00	0,0000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2100	0,7900
302	1183,72	199,63	3484,30	0,0000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0454	0,9546
400	700,00	199,63	83,03	0,0000	0,368	0,0008	0,0083	0,0715	0,1037	0,4468	0,0000	0,0000
500	1292,66	199,63	125,79	0,0000	0,792	0,0000	0,0001	0,0611	0,1195	0,0265	0,0000	0,0000
600	1214,25	199,63	3441,32	0,0000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0349	0,9651
601	1214,25	199,63	172,07	0,0000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0349	0,9651
602	1214,25	199,63	3269,26	0,0000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0349	0,9651
700	1489,45	199,63	297,86	0,0000	0,405	0,0000	0,0000	0,0034	0,0869	0,0044	0,0000	0,4998
701	1434,94	160,00	297,86	0,0000	0,405	0,0000	0,0000	0,0034	0,0869	0,0044	0,0000	0,4998
702	1162,89	149,66	297,86	0,0000	0,405	0,0000	0,0000	0,0034	0,0869	0,0044	0,0000	0,4998
703	917,45	122,08	297,86	0,0000	0,405	0,0000	0,0000	0,0034	0,0869	0,0044	0,0000	0,4998
704	779,99	111,74	297,86	0,0000	0,405	0,0000	0,0000	0,0034	0,0869	0,0044	0,0000	0,4998
705	365,87	101,39	297,86	0,0000	0,405	0,0000	0,0000	0,0034	0,0869	0,0044	0,0000	0,4998

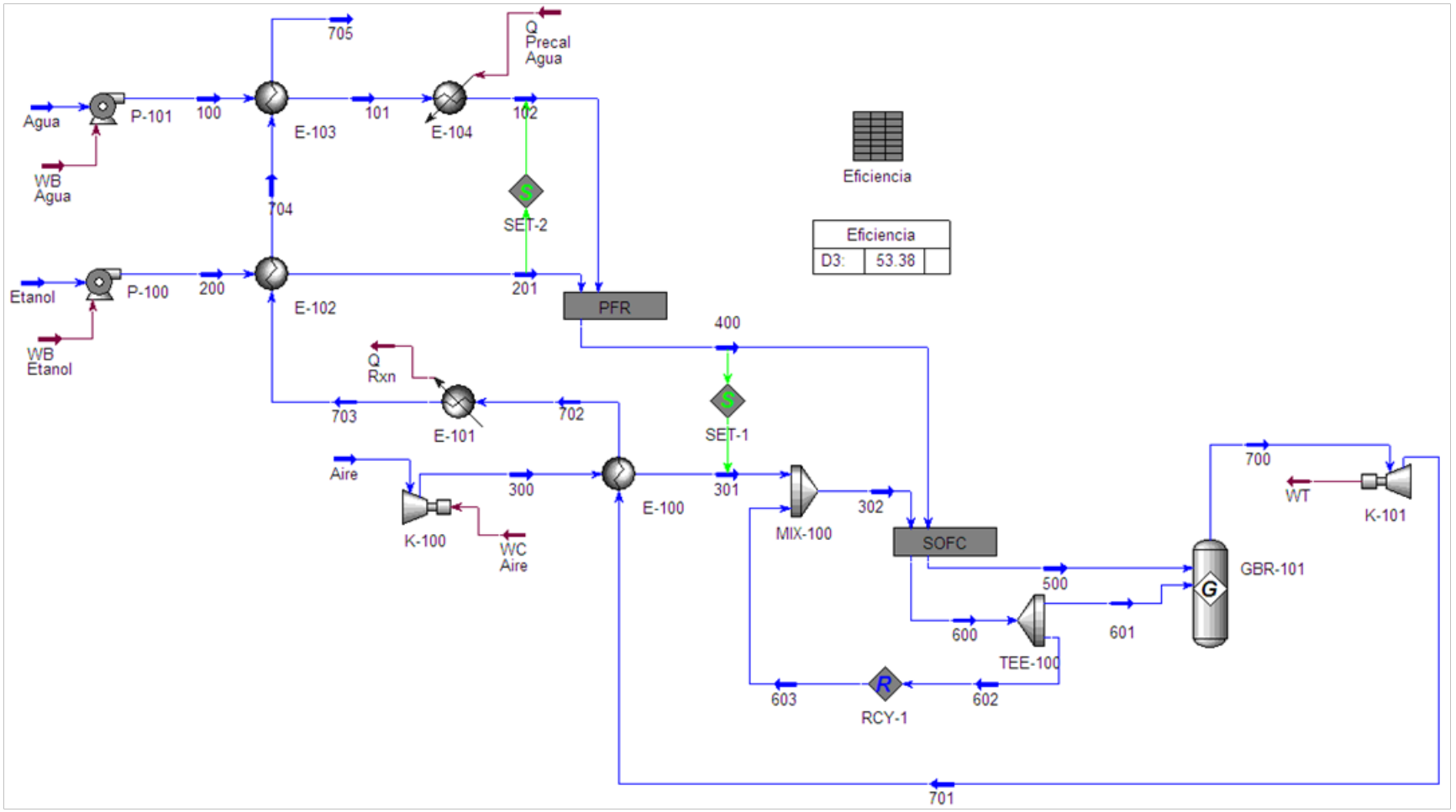


Figura 34. Diagrama de flujo del proceso integrado reformador - SOFC. Caso de estudio cinético.

Debido a que uno de los productos de la reacción de reformado es el CH_4, en el sub-diagrama de flujo de la SOFC se incluyó una etapa de reformado para esta sustancia (adicional a las existentes en el sub-diagrama desarrollado para el caso anterior), el cual puede llevarse a cabo al interior de la pila, gracias a la alta temperatura de operación de ella. El diagrama modificado se presenta en la Figura 35.

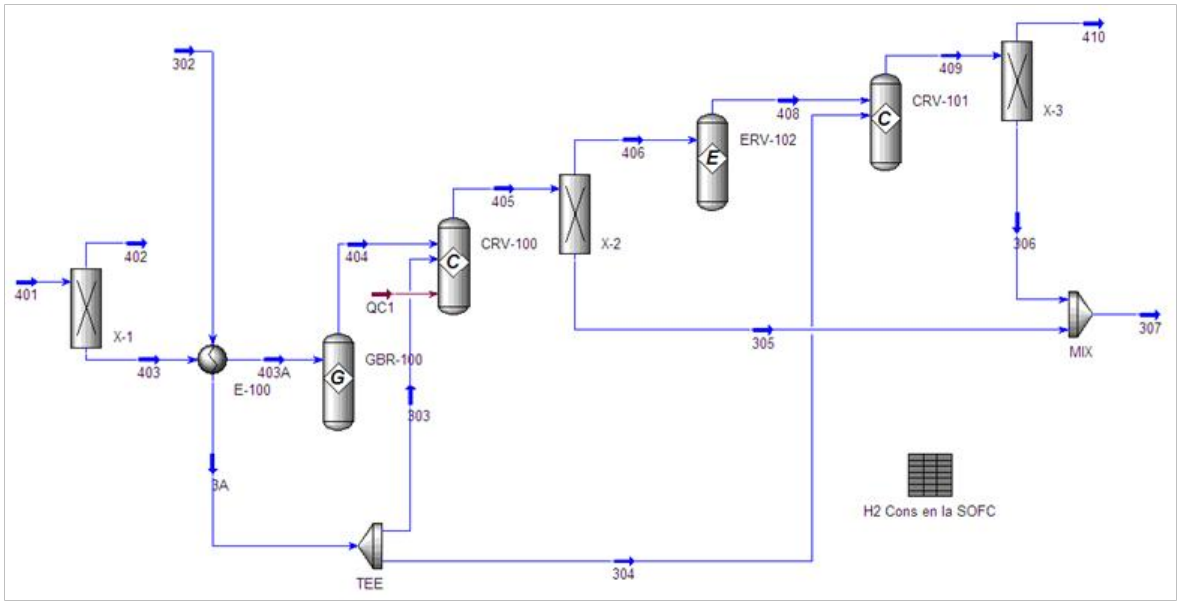


Figura 35. Sub-diagrama de flujo para la SOFC en el proceso integrado reformador - SOFC. Caso de estudio cinético.

La eficiencia del proceso con base en el diagrama de flujo de la Figura 34 empleando una relación molar de alimento agua: etanol de 6 y una temperatura de reformado de 700 ºC se determinó aplicando la definición representada en la ecuación 5-7. Simplificando la descripción de la energía consumida y reemplazando su significado, junto al de la energía producida, en la definición de eficiencia mencionada anteriormente se obtiene la ecuación 5-9 donde los valores para cada término, en unidades de potencia, se encuentran en la Tabla 12. El

valor de eficiencia calculado con estos datos es de 53,38 %, el cual es superior al ideal de los ciclos de potencia tradicionales como Rankine: 26 %, Rankine con sobrecalentamiento: 45 %, Rankine regenerativo: 46,3 %, Rankine regenerativo con sobrecalentamiento: 49,2 % y ciclo combinado de gas y vapor: 48,7 % (Cengel et al., 2003).

$$\eta = \frac{E_{SOFC} + E_{Turbina}}{E_{Etanol} + E_{Bombas} + E_{Compresor} + E_{Pre-calemtamiento\ agua}} \quad (5\text{-}9)$$

Tabla 12. Valores de energía involucrados en el cálculo de la eficiencia del sistema reformado - SOFC con R=6 y T=700 ºC. Caso cinético.

Término de energía	Valor (kW)
E_{SOFC}	100
$E_{Turbina}$	7,81
E_{Etanol}	185,7
E_{Bombas}	6,15 x 10^{-3}
$E_{Compresor}$	5,94
$E_{Pre-calentamiento\ agua}$	11,94

Fuente: Autor.

De acuerdo con los resultados obtenidos para el caso de estudio cinético se observa una reducción en la eficiencia del proceso, la cual tiene varias causas:

a) Un mayor consumo de etanol para obtener la misma potencia eléctrica en la SOFC, debido a que en el caso termodinámico el sistema de reacción utilizado calcula un rendimiento de 5,64 mol de H_2 por mol de etanol

alimentada versus, el modelo que cinético predice uno de 4,82 mol de H_2 por mol de etanol alimentada.

b) Un mayor ingreso de agua al sistema en proporción con el incremento del etanol necesario para obtener la potencia eléctrica objetivo, lo cual lleva a más altos requerimientos de calentamiento en el proceso.
c) Una menor recuperación de energía en la turbina de gas, dado que el flujo que la atraviesa es menor para el caso cinético por el cambio realizado en el reciclo aplicado al sistema.

En el presente caso de estudio se observa un efecto marcado de la temperatura en la etapa de reformado sobre la potencia eléctrica entregada por la SOFC y la eficiencia del proceso: ambas descienden directamente con la temperatura. La reducción de la potencia eléctrica con la disminución de la temperatura de reformado es notoria en comparación con el aumento registrado en el caso de estudio termodinámico: 2,39 % de reducción versus 0,1 % de aumento para un descenso de 25 ºC y 6,7 % de reducción versus 0,29 % de aumento para un descenso de 50 ºC. Al ser mayores las variaciones obtenidas en la potencia de la SOFC éstas impactan directamente la eficiencia del proceso en el mismo sentido (ver Figura 36), a diferencia del caso termodinámico donde su variación se debía al efecto que ejercía la recuperación de energía en la turbina de gas.

Anteriormente se había mencionado que, en el caso de estudio termodinámico el ligero incremento en la potencia eléctrica de la pila se debía a un aumento en el H_2 adicional producido en el ánodo por la acción de la reacción de desplazamiento de agua, la cual se favorece a menores temperaturas. Pero, este efecto en el caso de estudio cinético es superado por otro que causa un mayor e inverso impacto sobre el desempeño de la pila: el rendimiento a CO en la etapa de reformado.

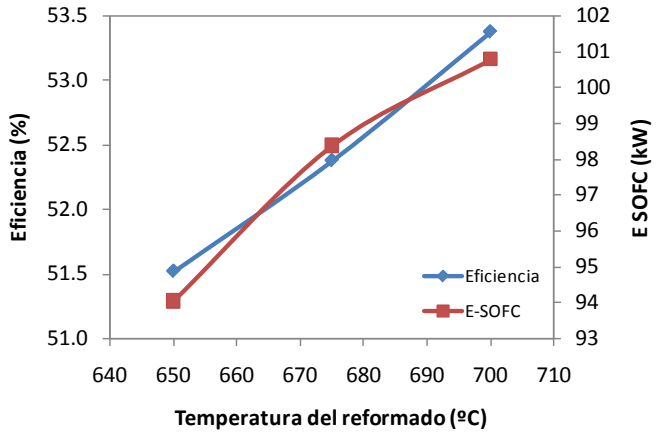


Figura 36. Variación de la eficiencia del proceso y de la potencia eléctrica entregada por la SOFC para R=6 en el reformado. Caso de estudio cinético.

En el caso de estudio termodinámico el rendimiento a CO (de 0,8346 mol CO/mol etanol alimentada a 700 ºC y R=6) es apenas variante a menores temperaturas: reducción en un 1,33 % para un descenso de 25 ºC y del 1,82 % para uno de 50 ºC. En cambio en el caso cinético estas variaciones son mucho mayores: reducción en un 15,73 % para un descenso de 25 ºC y del 34,76 % para uno de 50 ºC, (a partir de un rendimiento base de 0,7724 mol CO/mol etanol alimentada a 700 ºC y R=6). Y, dado que, el porcentaje de H_2 adicional producido por la reacción de desplazamiento de agua en la SOFC es del 3,92 %, éste valor es capaz de invertir la tendencia ligeramente descendente del caso termodinámico pero no suficiente para hacerlo en el cinético. De aquí que una fuerte reducción en el contenido de CO proveniente del reformado hacia la pila reduce, a su vez, el H_2 adicional que pueda generarse en ella y por tanto la potencia producida de forma significativa en el caso cinético (ver Figura 37).

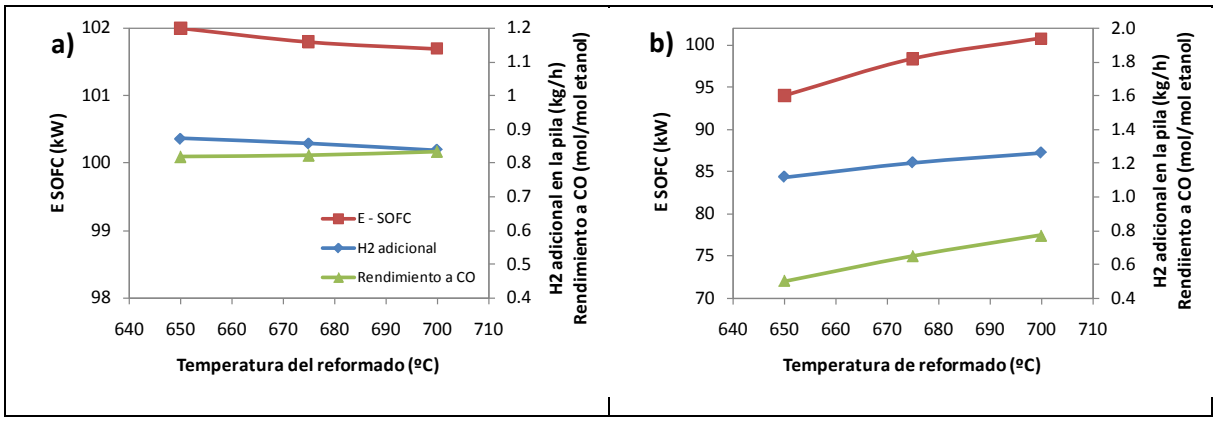


Figura 37. Variación de la potencia de la SOFC, la cantidad de H2 adicional generado al interior de la pila y el rendimiento a CO en el reformado. a) Caso termodinámico, b) Caso cinético.

En el caso de estudio cinético también se observa un efecto marcado de la relación molar de alimento agua: etanol en la etapa de reformado sobre el desempeño de la SOFC y la eficiencia del proceso (para T=700 ºC). En términos generales una mayor presencia de agua incrementa la producción de H_2 y por tanto la potencia suministrada por la pila. Por el contrario, la eficiencia del sistema presenta un máximo a R=9 debido a la competencia de efectos contrarios causados, de una parte, por la potencia entregada por la pila y la recuperada en la turbina, y de otra, por el calor adicional necesario en la etapa de precalentamiento debido a la mayor presencia de agua en el sistema. Estos comportamientos se ilustran en la Figura 38.

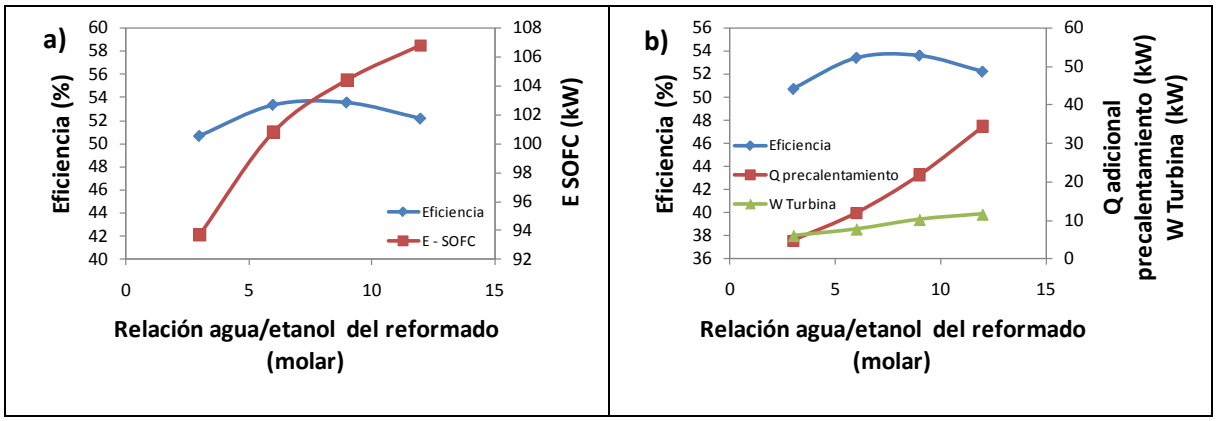


Figura 38. Efecto de la relación agua: etanol del reformado en la eficiencia y la potencia de la pila. a) Potencia SOFC - Eficiencia, b) Eficiencia - Calor precalentamiento - Potencia turbina de gas.

De forma combinada la relación de alimento al reformado (agua: etanol) y la temperatura a la que se lleva a cabo esta reacción afectan a la potencia eléctrica entregada por la pila y a la eficiencia del proceso de diferente manera. El impacto sobre la energía suministrada por la SOFC de ambas variables es directo, en cambio sobre la eficiencia del proceso es parabólico debido a los múltiples efectos tanto aditivos como contrarios que influencian el cálculo de este valor como se mencionó anteriormente y se observa en la Figura 39.

Vale la pena resaltar que el comportamiento registrado sobre la potencia de la pila y la eficiencia del proceso difiere en ambos casos: el termodinámico y el cinético. A pesar de que la energía entregada por la SOFC en los dos casos se incrementa directamente con el aumento del agua adicionada al sistema, esto mismo no ocurre con la temperatura. En el caso de estudio termodinámico menores temperaturas favorecen mayores potencias eléctricas y lo opuesto se observa para el caso de estudio cinético. Esto revela el fuerte impacto que desencadena el desempeño del reactor de reformado sobre las etapas posteriores al mismo, dentro del proceso, lo cual es apreciable significativamente con la implementación del modelo cinético desarrollado para la etapa de reformado en de la simulación.

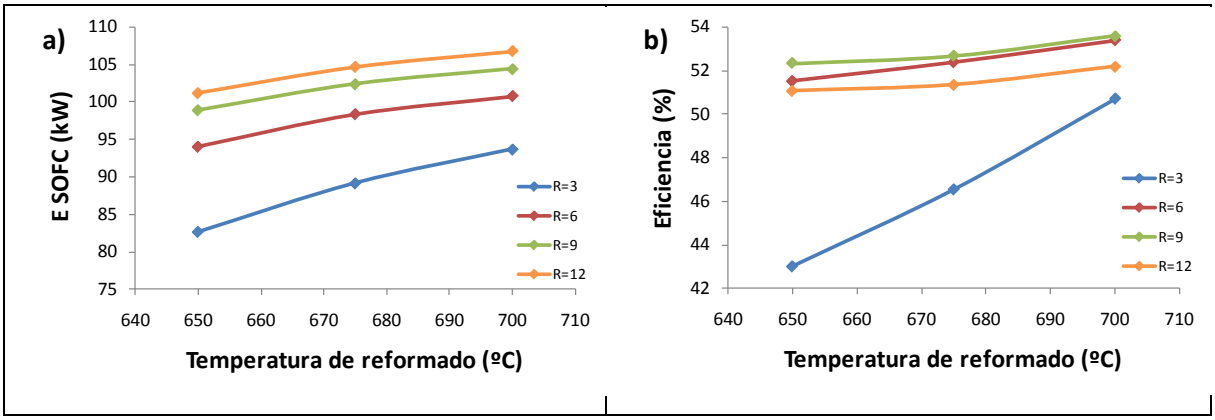


Figura 39. Efecto de la temperatura y la relación de alimento (agua: etanol) de la etapa de reformado para el caso cinético sobre a) Energía producida por la SOFC, b) Eficiencia del proceso.

De otra parte, la fuerte competencia entre fuentes (potencia suministrada por la pila y recuperada por la turbina) y sumideros (energía consumida en el precalentamiento de materias primas y reformado) de energía se acentúa en el caso cinético en comparación con el caso termodinámico. Dicha competencia consiste en el incremento en la producción de H_2 (lo cual mejora la eficiencia), causado por una mayor presencia de agua en el sistema, versus el aumento en el calor necesario para el precalentamiento (que reduce la eficiencia).

5.3. Conclusiones

Desde el punto de vista de la fenomenología asociada a la transferencia de calor, es especialmente notorio para una reacción altamente endotérmica, que se lleva a cabo en presencia de un catalizador sólido en su mayor parte conformado por un material de baja conductividad térmica, que un reactor de pared favorece significativamente la distribución de energía en forma de calor reduciendo la formación de puntos fríos que podrían conducir al incremento en la presencia de intermedios de reacción, reduciendo a su vez, el rendimiento del sistema. Aunque, de acuerdo con los objetivos de desempeño del sistema, el uso de este tipo de

reactor implicaría una mayor disponibilidad de espacio en comparación con el uso de uno de lecho empacado. La diferencia es de aproximadamente unas 60 veces a favor de éste último.

La formación de intermedios estables de reacción durante el reformado de etanol con vapor, contenido, a su vez, en un sistema que incluye a esta etapa como generador de H_2 para su posterior uso en pilas de combustible, puede afectar significativamente las decisiones de diseño durante la síntesis del diagrama de flujo del proceso. Dicho efecto es especialmente apreciable en la elaboración de reciclos para recuperación de reactivos, cuya mezcla con productos de reacción puede alterar el comportamiento de las transformaciones que ocurren al interior del reformador, el cual solo puede cuantificarse si se dispone de una herramienta que permita su estimación, como lo es el modelo cinético desarrollado.

Así mismo, la inclusión de un modelo cinético durante la simulación del sistema, permite elaborar una descripción más aproximada al posible desempeño real del mismo permitiendo la evaluación de restricciones de rendimiento (como la reducción en la eficiencia alcanzable versus un modelo netamente termodinámico – 53,58 % vs 62,14 %), condiciones de operación del reformado (temperatura y relación molar de alimento agua: etanol) y calidad del combustible alimentado a la pila, puesto que la presencia de sustancias como etanol, acetaldehído y/o acetona en esta corriente podrían causar problemas operativos al interior de la SOFC, debido a que el electrocatalizador dispuesto en el ánodo de la misma no es apto para procesar este tipo de compuestos.

Con base en los cálculos realizados, se considera que el proceso descrito por un sistema de reformado de etanol con vapor – pila de combustible SOFC para la generación de energía eléctrica posee una alta eficiencia (53,58 % usando T=700 ºC y R=9 en el reformador), la cual es ligeramente superior a la de tecnologías con un alto grado de desarrollo, pero que incluyen etapas de combustión, y que son utilizadas para este mismo fin (como el ciclo Rankine regenerativo con

sobrecalentamiento: 49,2 % y el ciclo combinado de gas y vapor: 48,7 %), lo cual lo convierte en una alternativa atractiva desde el punto de vista del uso racional de energía para la producción distribuida de electricidad.

5.4. Referencias

Benito, M. Sanz, J. L. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, R. Daza, L. Journal of Power Sources. 151 (2005) 11-17.

Cengel, Y. A. Boles, M. A. Termodinámica. Cuarta Edición. McGraw-Hill. México. 2003.

Maloney, J. O. Perry's Chemical Engineer's Handbook. 8th Edition. McGraw-Hill. 2008.

6. Conclusiones finales

Experimentalmente, tanto la conversión como la distribución de productos de reacción durante el reformado de etanol con vapor se ven afectadas principalmente por la variación de la relación molar de alimento agua: etanol, y en segundo lugar por las modificaciones de la temperatura, en el rango utilizado durante el estudio. El uso de un catalizador de Co/ZrO_2 en dicho proceso hace que en la corriente de salida del mismo se encuentren productos intermedios estables de reacción (acetaldehído y acetona), cuya composición se incrementa con la reducción del tiempo espacial y se disminuye con el aumento en el exceso de agua. La presencia de acetona en cantidades significativas, a las condiciones mencionadas, se considera como un síntoma de que el catalizador empleado promueve las reacciones de oxidación por encima de las de descomposición durante las primeras etapas del proceso. Este comportamiento es factible debido a la buena conductividad iónica del soporte que permite una alta movilidad de especies oxígeno a través de su red, las cuales estarían disponibles fácilmente para ser donadas a las especies que se encuentren en la superficie y promover así, las transformaciones oxidativas.

Con base en los indicios reportados en la literatura, la evidencia experimental y los resultados de cálculos DFT sobre una superficie de Co (0001), se considera que las transformaciones que tienen lugar durante el reformado de etanol con vapor involucran la participación de sitios activos tanto metálicos como del soporte (un óxido metálico), debido a que sobre la fase activa del cobalto no es factible que se lleven a cabo reacciones de oxidación. Así, a través de la mencionada participación dual de sitios activos en el mecanismo de reacción se propone que el reformado de etanol con vapor es un proceso que ocurre principalmente a través de la deshidrogenación del etanol a acetaldehído, condensación/cetonización del mismo para dar acetona, reformado de ésta última a metano y CO_2, reformado de CH_4 con vapor y desplazamiento de agua.

Las decisiones de diseño durante la síntesis del diagrama de flujo de un proceso que incluya el reformado de etanol con vapor, como una de sus etapas intermedias, se ven afectadas por la existencia de intermedios estables de reacción. Este es el caso de la definición de reciclos para la recuperación de reactivos, debido a que el retorno de una mezcla que incluya productos de reacción altera el comportamiento de las transformaciones que ocurren al interior del reformador, conduciendo a una mayor formación de dichos intermedios estables, lo cual, a su vez, puede causar posibles daños sobre los materiales, sensibles a aquellas sustancias o a sus derivados, presentes en equipos que se encuentren aguas abajo en el proceso, como por ejemplo: una pila de combustible. La dimensión de los efectos descritos solo fue posible de cuantificar a través del uso de un modelo cinético que tuvo en cuenta la formación y comportamiento de intermedios estables de reacción para la etapa de reformado, como el desarrollado durante la presente investigación.

Con base en los cálculos realizados, se considera que el proceso descrito por un sistema de reformado de etanol con vapor – pila de combustible SOFC para la generación de energía eléctrica posee una alta eficiencia (53,58 % usando T=700 ºC y R=9 en el reformador), la cual es ligeramente superior a la de tecnologías con un alto grado de desarrollo, pero que incluyen etapas de combustión, y que son utilizadas para este mismo fin (como el ciclo Rankine regenerativo con sobrecalentamiento: 49,2 % y el ciclo combinado de gas y vapor: 48,7 %), lo cual lo convierte en una alternativa atractiva desde el punto de vista del uso racional de energía para la producción distribuida de electricidad.

7. Novedad científica

Se considera que los principales aportes contenidos en el presente trabajo de investigación al tema abordado, puesto que son reportados por primera vez de acuerdo con la revisión del estado del arte, son:

i) la elaboración de un análisis termodinámico de la influencia del gas de arrastre o inerte sobre el sistema reaccionante agua – etanol;

ii) el desarrollo de un modelo cinético para el reformado de bioetanol con vapor de agua tipo LH-HW en el cual se incluyen intermedios de reacción como acetaldehído y acetona;

iii) la consecución de un análisis fenomenológico comparativo entre los reactores de pared y lecho empacado para el reformado de bioetanol con vapor usando el modelo cinético desarrollado y

iv) el modelamiento de un sistema SOFC – GT alimentado con los productos de reacción del reformado de bioetanol con vapor.

8. Importancia práctica

El modelamiento llevado a cabo durante la presente investigación para el sistema reformado de bioetanol con vapor – pila de combustible de alta temperatura (SOFC) utilizando un modelo cinético propio desarrollado para un catalizador Co/ZrO_2, permite tener una visión más aproximada, a la observable en la vida real, del comportamiento que podría tener éste tipo de procesos, gracias a la inclusión de una aproximación cinética en la evaluación del comportamiento del sistema en comparación con un análisis netamente termodinámico. Todo esto, aplicado a la generación de energía eléctrica mediante un proceso eficiente, amigable con el medio ambiente y que hace uso de recursos renovables.

9. Publicaciones

Algunos de los resultados contenidos en el presente trabajo de investigación fueron publicados en:

9.1. Artículos de revista

Categoría A1: Hernández L, Kafarov V. Use of bioethanol for sustainable electrical energy production. International Journal of Hydrogen Energy. Volume 34, Issue 16, August 2009, Pages 7041-7050.

Categoría A1: Hernández L, Kafarov V. Thermodynamic evaluation of hydrogen production for fuel cells by using bio-ethanol steam reforming: Effect of carrier gas addition. Journal of Power Sources. Volume 192, Issue 1, 1 July 2009, Pages 195-199.

Categoría C: Hernandez L, Kafarov V. Process Integration of Bioethanol from Sugar Cane and Hydrogen Production. Journal of Applied Sciences. Vol: 7 Issue: 15, 2007 Pages/record No.: 2015-2019.

9.2. Capítulos de libro

Hernández L, Kafarov V. "Producción de hidrógeno a partir de bioetanol". En: Avances investigativos en la producción de biocombustibles en Colombia. Colombia ISBN: 978-958-44-5261-0- ed: Tizan Ltda , v.1, p.215 - 226, 2009.

Hernández L, Kafarov V, Mora E, Flórez A, Corti H, Magalhaes L, Gomes L, Bussi J, "Evaluación de los recursos de biomasa primaria y secundaria para la producción de bioetanol en Iberoamérica". En: Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible. Argentina ISBN: 987-05-1795-1 ed: CYTED , v.1, p.209 - 251 1, 2006.

9.3. Ponencias en eventos nacionales e internacionales

Hernández L, Kafarov V. Influencia de la adición de inerte al proceso de reformado catalítico de etanol. XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis. Benalmádena-Costa (España). 2008.

Hernández L, Kafarov V. Evaluación termodinámica de la producción de hidrógeno para pilas de combustible a partir de bioetanol mediante reformado con vapor en presencia de inerte. II Congreso Nacional de Pilas de combustible. Zaragoza (España). 2008.

Hernández L, Kafarov V. Modelamiento de un reactor de pared catalítica para el reformado de etanol con vapor de agua. II Congreso Nacional de Pilas de combustible. Zaragoza (España). 2008.

Hernández L, Kafarov V. Bioetanol como materia prima para la generación sostenible de energía eléctrica. X Seminario Internacional de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible. Bucaramanga. 2007.

Hernández L, Kafarov V, González A, Ojeda K, Sánchez E. Desarrollo sostenible de la industria de los biocombustibles en Colombia. X Seminario Internacional de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible. Bucaramanga. 2007.

Hernández L, Kafarov V. Environmentally conscious design of ethanol fed fuel cell system. 16th European Symposium on Computer Aided Process Engineering and 9th International Symposium on Process Systems Engineering. Garmisch-Partenkirchen (Germany). 2006.

Hernández L, Kafarov V. Producción catalítica de hidrógeno mediante reformado de bioetanol para su uso en pilas de combustible de óxido sólido – SOFC. XX Simposio Iberoamericano de Catálisis (XX SICAT). Gramado (Brasil) 2006.

Hernández L, Kafarov V, Morales M, González E, Peralta L. Estrategia de integración material y energética en la producción de etanol e hidrógeno para

electricidad de la caña de azúcar. Cuarto Taller Internacional de Energía y Medio Ambiente. Cienfuegos (Cuba). 2006.

Hernández L, Kafarov V. Catalytic processing of bioethanol combined with fuel cell system for environmentally friendly energy production. XVII International Conference on Chemical Reactors and Post-symposium on Catalytic processing of Renewable sources: Fuel, Energy, Chemicals. Athens (Greece). 2006.

Hernández L, Kafarov V. Las Posibilidades de Introducción en Colombia de la Tecnología para la producción Conjunta de Bioetanol - Hidrógeno - Energía y Co-Productos. XXIII Congreso Colombiano de Ingeniería Química. Manizales. 2005.

Bibliografía

Abu-Zied, B. M. El-Awad, A. M. The synergism of cadmium on the catalytic activity of Cd–Cr–O system II. Ethanol decomposition, catalysts reducibility, and in situ electrical conductivity measurements. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 176 (2001) 227-246.

Akande, A. Aboudheir, A. Idema, R. Dalai, A. Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al_2O_3 catalyst in a packed bed tubular reactor. International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1707-1715.

Akpan, E. Akande, A. Aboudheir, A. Ibrahim, H. Idem, R. Experimental, kinetic and 2-D reactor modeling for simulation of the production of hydrogen by the catalytic reforming of concentrated crude ethanol (CRCCE) over a Ni-based commercial catalyst in a packed-bed tubular reactor. Chemical Engineering Science 62 (2007) 3112-3126.

Arteaga, L. E. Peralta, L. M. Kafarov, V. Casas, Y. González, E. Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system. Chemical Engineering Journal 136 (2008) 256-266.

Aupretre, F. Descorme, C. Duprez, D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. Catalysis Communications 3 (2002) 263-267.

Aupretre, F. Descome, 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 (2005) 464-477.

Barrero, F. Sistemas de energía eléctrica. Thomson. Madrid. 2004.

Barroso, M.N. Gomez, M.F. Arrua, L.A. Abello, M.C. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. Applied Catalysis A: General 304 (2006) 116-123.

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 (2004) 27-32.

Benito, M. Sanz, J. L. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, R. Daza, L. Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. Journal of Power Sources. 151 (2005) 11-17.

Benito, M. Sanz, J. L. Isabel, R. Daza, L. Patent: WO2006075035A1 (2006).

Bergamaschi, V.S. Carvalho, F.M.S. Rodrigues, C. Fernandes, D.B. Preparation and evaluation of zirconia microspheres as inorganic exchanger in adsorption of copper and nickel ions and as catalyst in hydrogen production from bioethanol. Chemical Engineering Journal 112 (2005) 153-158.

Bermúdez, V. Tecnología energética. Ediciones de la Universidad Politécnica de Valencia. Valencia. 2000.

Bove, R. Ubertini, S. Modeling solid oxide fuel cells: methods, procedures and techniques. Springer. Naples (Italy). 2008.

Breen, J.P. Burch, R. Coleman, H.M. Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 65-74.

Byrd, A. J. Pant, K. K. Gupta, R. B. Hydrogen production from ethanol by reforming in supercritical water using Ru/Al_2O_3 catalyst. Energy & Fuels 21 (2007) 3541-3547.

Cai, W. Wang, F. Zhan, E. Van Veen, A. C. Mirodatos, C. Shen, W. Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO_2 catalysts: A comparative study of steam

reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming. Journal of Catalysis 257 (2008) 96-107.

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

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

Cavallaro, S. Ethanol Steam Reforming on Rh/Al_2O_3 Catalysts. Energy & Fuels 14 (2000) 1195-1199.

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

Cengel, Y. A. Boles, M. A. Termodinámica. Cuarta Edición. McGraw-Hill. México. 2003.

Christensen, D. O. Silveston, P. L. Croiset, E. Hudgins, R. R. Production of hydrogen from the noncatalytic partial oxidation of ethanol. Industrial Engineering Chemical Research. 43 (2004) 2636-2642.

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. Mariño, F. Laborde, M. Amadeo, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al_2O_3 catalyst. Chemical Engineering Journal 98 (2004) 61-68.

Crabtree, G. The hydrogen economy. www.physicstoday.org/vol-57/iss-12/p39.html, 2005.

De Lima, S. M. Silva, A. M. Graham, U. M. Jacobs, G. Davis, B. H. Mattos, L. V. Noronha, F. B. Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over $CeZrO_2$ and $Pt/CeZrO_2$ catalyst: Reaction mechanism and deactivation. Applied Catalysis A: General 352 (2009) 95-113.

Diagne, C. Idriss, H. Kiennemann, A. Hydrogen production by ethanol reforming over $Rh/CeO_2–ZrO_2$ catalysts. Catalysis Communications 3 (2002) 565-571.

Diagne, C. Idriss, H. Pearson, K. Gómez-García, M. A. Kiennemann, A. Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO_2 for the oxidation of CO to CO_2. C. R. Chimie 7 (2004) 617-622.

Dömök, M. Oszkó, A. Baán, K. Sarusi, I. Erdóhelyi, A. Reforming of ethanol on Pt/Al_2O_3-ZrO_2 catalyst. Applied Catalysis A: General 383 (2010) 33-42.

EG&G Services Parsons. FUEL CELLS HANDBOOK. Inc. Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Fifth edition, Morgantown, 2000.

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

Fatsikostas, A.N. Kondarides, D.I. Verykios, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. Catalysis Today 75 (2002) 145-155.

Fatsikostas, A.N. Verykios, X.E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. Journal of Catalysis 225 (2004) 439-452.

Froment, G.F. Bischoff, K.B. Chemical reactor analysis and design. John Wiley & Sons. Singapore. 1990.

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 (2004) 139-144.

Görke, O. Pfeifer, P. Schubert, K. Kinetic study of ethanol reforming in a microreactor. Applied Catalysis A: General 360 (2009) 232-241.

Goula, M. Kontou, S. Tsiakaras, P. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/γ-Al2O3 catalyst. Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 135-144.

Guil, J. M. Homs, N. Llorca, J. Ramírez 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 Physics Chemistry B 109 (2005) 10813-10819.

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

Hu, X. Lu, G. Syngas production by CO2 reforming of ethanol over Ni/Al2O3 catalyst. Catalysis Communications. 10 (2009) 1633-1637.

Jacobs, G. Graham, U. M. Chenu, E. Patterson, P. M. Dozier, A. Davis, B. H. Low-temperature water–gas shift: impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design. Journal of Catalysis 229 (2005) 499-512.

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

Liguras, D.K. Kondarides, D.I. Verykios, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 43 (2003) 345-354.

Liu, H. Zhang, J. Electrocatalysis of direct methanol fuel cells: from fundamentals to applications. Wiley-VCH. Weinheim (Germany). 2009.

Llorca, J. Homs, N. Sales, J. Ramírez, P. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. Journal of Catalysis 209 (2002) 306-317.

Llorca, J. Dalmon, J.-A. Ramírez, P. Homs, N. In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol. Applied Catalysis A: General 243 (2003) 261-269.

Llorca, J. Homs, N. Sales, J. Fierro, J.L.G. Ramirez 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 (2004) 470-480.

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 (2004) 556-560.

Lucas-Martínez, A. Termotécnia básica para ingenieros químicos: procesos termodinámicos y máquinas. Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha. Albacete. 2007.

Machocki, A. Denis, A. Grzegorczyk, W. Gac, W. Nano- and micro-powder of zirconia and ceria-supported cobalt catalysts for the steam reforming of bio-ethanol. Applied Surface Science 12 (2009) 137.

Maloney, J. O. Perry's Chemical Engineer's Handbook. 8th Edition. McGraw-Hill. 2008.

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 (2001) 665-668.

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 (2008) 602-607.

Mavrikakis, M. Barteau, M. A. Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 131 (1998) 135-147.

Milewski, J. Swirski, K. Santarelli, M. Leone, P. Advanced methods for solid oxide fuel cell modeling. Springer. London. 2011.

Montini, T. De Rogatis, L. Gombac, V. Fornasiero, P. Graziani, M. Rh(1%)@$Ce_xZr_{1-x}O_2$–Al_2O_3 nanocomposites: Active and stable catalysts for ethanol steam reforming. Applied Catalysis B: Environmental 71 (2007) 125-134.

Morgenstern, D. A. Fornango, J. P. Low-temperature reforming of ethanol over copper-plated raney nickel: A new route to sustainable hydrogen for transportation. Energy & Fuels 19 (2005) 1708-1716.

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

Resini, C. Herrera, M. C. Presto, S. Alemany, L. J. Riani, P. Marazza, R. Ramis, G. Busca, G. Yttria-stabilized zirconia (YSZ) supported Ni–Co alloys (precursor of SOFC anodes) as catalysts for the steam reforming of ethanol. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 3728-3735.

Sahoo, D. R. Vajpai, S. Patel, S. Pant, K. K. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al_2O_3 catalyst. Chemical Engineering Journal 125 (2007) 139-147.

Sheng, P.-Y. Yee, A. Bowmaker, G. A. Idriss, H. H_2 production from ethanol over Rh–Pt/ceo_2 catalysts: The role of Rh for the efficient dissociation of the carbon–carbon bond. Journal of Catalysis 208 (2002) 393-403.

Sheng, P.-Y. Bowmaker, G. A. Idriss, H. The Reactions of Ethanol over Au/CeO_2. Applied Catalysis A: General 261 (2004) 171-181.

Singhal, S. C. Kendall, K. High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications. Elsevier. Amsterdam. 2003.

Song, H. Ozkan, U. S. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility. Journal of Catalysis 261 (2009) 66-74.

Soyal-Baltacıoglu, F. Aksoylu, A. E. Önsan, Z. I. Steam reforming of ethanol over Pt–Ni catalysts. Catalysis Today 138 (2008) 183-186.

Srinivas, D. Satyanarayana, C.V.V. Potdar, H.S. Ratnasamy, P. Structural studies on NiO-CeO_2-ZrO_2 catalysts for steam reforming of ethanol. Applied Catalysis A: General 246 (2003) 323-334.

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 (2004) 1075-1081.

Sun, J. Qiu, X-P. Wu, F. Zhu, W-T. H_2 from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y_2O_3, Ni/La_2O_3 and Ni/Al_2O_3 catalysts for fuel-cell application. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 437-445.

Therdthianwong, A. Sakulkoakiet, T. Therdthianwong, S. Hydrogen Production by Catalytic Ethanol Steam Reforming. ScienceAsia 27 (2001) 193-198.

Torres, J. A. Llorca, J. Casanovas, A. Domínguez, M. Salvadó, J. Montané, D. Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La_2O_3-Al_2O_3, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts. Journal of Power Sources 169 (2007) 158-166.

Uriz, I. Arzamendi, G. López, E. Llorca, J. Gandía, L. M. Computational fluid dynamics simulation of ethanol steam reforming in catalytic wall microchannels. Chemical Engineering Journal 167 (2011) 603-609.

Vaidya, P. D. Rodrigues, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. Chemical Engineering Journal 117 (2006) 39-49.

Vaidya, P. D. Rodrigues, A. E. Kinetics of Steam Reforming of Ethanol over a Ru/Al_2O_3 Catalyst. Industrial Engineering Chemical Research 45 (2006) 6614-6618.

Vesselli, E. Coslovich, G. Comelli, G. Rosei, R. Modelling of ethanol decomposition on Pt(111): a comparison with experiment and density functional theory. Journal of Physics: Condensed Matter 17 (2005) 6139-6148.

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 (2006) 877-882.

Youn, M. H. Seo, J. G. Park, S. Jung, J. C. Park, D. R. Song, I. K. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni catalysts supported on ZrO_2: Effect of preparation method of ZrO_2 support. International Journal of Hydrogen Energy. 33 (2008) 7457-7463.

Youn, M. H. Seo, J. G. Jung, J. C. Park, S. Park, D. R. Lee, S.-B. Song, I. K. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni catalyst supported on ZrO_2 prepared by a sol–gel method: Effect of H_2O/P123 mass ratio in the preparation of ZrO_2. Catalysis Today 146 (2009) 57-62.

Zabalza, I. Valero, A. Scarpellini, S. Hidrógeno y pilas de combustible: Estado de la técnica y posibilidades en Aragón. Zaragoza: Fundación para el desarrollo de las nuevas tecnologías del hidrógeno en Aragón, 2005.

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 (2006) 367-372.

ANEXO A: Reformado de etanol sobre superficies de Co (0001): Un estudio DFT

Métodos computacionales

Los cálculos periódicos de espín polarizado DFT se llevaron a cabo usando el paquete de simulación Viena *ab initio* (VASP), en el cual las ecuaciones de Kohn-Sham son resueltas por algoritmos auto-consistentes. La correlación del funcional de intercambio se describió dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE). Para el mejoramiento de la eficiencia computacional, se aplicaron pseudo-potenciales de onda aumentada (PAW) a los electrones del interior, mientras que los electrones de valencia se describieron por conjuntos de ondas planas con una energía de *cutoff* de 400 eV. Para los cálculos de adsorción superficial, la zona de Brillouin fue dividida con una malla centrada Gamma -k de 9x9x1 en el espacio recíproco, mientras que se escogió una malla centrada Gamma -k de 4x4x1 para los cálculos de estado de transición. Se empleó el método de Methfessel-Paxon para determinar las ocupancias de electrones con un ancho de contacto de 0,2 eV. El criterio de convergencia de la relajación de la estructura se definió en 0,02 eV/ Å.

Los parámetros de la red optimizada con DFT estuvieron en buena concordancia con los experimentales para la estructura cristalina del Co hexagonal. Para este estudio se empleó la superficie más sencilla del cristal (0001) construyendo una celda unitaria de 4x4 para modelar ésta superficie. Cada celda consta de una superficie de 3 capas de átomos y siete capas equivalentes de espacio vacío. La distancia entre dos celdas vecinas fue de 14 Å aproximadamente y la interacción celda – celda puede despreciarse de acuerdo con los cálculos realizados. Se permitió que la estructura de los adsorbatos y los átomos de Co en las dos primeras capas se relajaran hasta su configuración de menor energía, mientras

que los átomos de las capas del fondo se fijaron a sus posiciones en el seno del sólido manteniendo sus constantes de red optimizadas.

Para los reactivos, productos e intermedios de reacción, se examinaron diferentes modelos de adsorción para determinar los sitios de adsorción más favorables para cada especie. La energía de adsorción Eads, para cada especie química se define por la siguiente ecuación: $E_{ads} = E_{superficie/ads} - E_{superficie} - E_{ads}$, en la cual $E_{superficie/ads}$ es la energía total de la superficie con los adsorbatos, $E_{superficie}$ es la energía de la superficie, y E_{ads} es la energía de los adsorbatos en la fase gaseosa. Se usó el método *nudged elastic band* (NEB) para identificar los estados de transición (TS) en cada etapa de la reacción de reformado y, además, calcular las barreras de energía importantes.

Ruta de reacción evaluada

Sahoo y colaboradores propusieron un mecanismo de reacción para un catalizador de Co/Al_2O_3 del cual forman parte los siguientes pasos:

$$2S_1 + CH_3CH_2OH_{(g)} \xleftrightarrow{k_{1,-1}} CH_3CH_2O^{(1)} + H^{(1)} \quad \text{(A1)}$$

$$S_1 + CH_3CH_2O^{(1)} \xleftrightarrow{k_{2,-2}} CH_3CHO^{(1)} + H^{(1)} \quad \text{(A2)}$$

$$2S_1 + H_2O_{(g)} \xleftrightarrow{k_{3,-3}} OH^{(1)} + H^{(1)} \quad \text{(A3)}$$

$$CH_3CHO^{(1)} + H^{(1)} \xleftrightarrow{k_{4,-4}} CH_3^{(1)} + HCHO^{(1)} \quad \text{(A4)}$$

$$CH_3^{(1)} + OH^{(1)} \xleftrightarrow{k_{5,-5}} CH_3OH^{(1)} + S_1 \quad \text{(A5)}$$

$$CH_3OH^{(1)} \xleftrightarrow{k_{6,-6}} CH_3O^{(1)} + H^{(1)} \quad \text{(A6)}$$

$$CH_3O^{(1)} + S_1 \xleftrightarrow{k_{7,-7}} HCHO^{(1)} + H^{(1)} \quad \text{(A7)}$$

$$HCHO^{(1)} + OH^{(1)} \xleftrightarrow{k_{8,-8}} HCOOH^{(1)} + H^{(1)} \quad \text{(A8)}$$

$$2S_1 + HCOOH^{(1)} \xleftrightarrow{k_{9,-9}} CO_2{}^{(1)} + 2H^{(1)} \quad \text{(A9)}$$

cuya factibilidad fue probada mediante los cálculos que se presentan a continuación.

Adsorción superficial

Inicialmente se calcularon las energías de adsorción superficial de cada una de las especies involucradas en la reacción sugeridas por el mecanismo descrito incluyendo etanol (C_2H_5OH), etoxi (CH_3CH_2O), acetaldehído (CH_3CHO), metilo (CH_3), formaldehido (HCHO), metanol (CH_3OH), metoxi (CH_3O), ácido fórmico (HCOOH), agua (H_2O), hidroxilo (OH), hidrógeno atómico (H) y dióxido de carbono (CO_2). Los posibles sitios de adsorción fueron examinados sistemáticamente para cada especie en una celda unitaria de 4x4 para la superficie Co (0001). Las energías de adsorción calculadas son usadas para determinar el modo de adsorción más estable y los resultados se muestran en la Tabla A 1.

El oxígeno atómico es el principal sitio de adsorción para el etanol aunque se probaron los sitios top, fcc y hcp sobre la superficie Co (0001) con diferentes orientaciones de la molécula de etanol. La optimización de la geometría lleva por unanimidad a un solo modo de enlace superficial: el átomo de oxígeno se localiza en el sitio top de un átomo de Co y la distancia Co-O es de 2,17 Å, como se ilustra en la Figura A 1, donde el cálculo indica una energía de adsorción relativamente débil (-0,36 eV). Para la especie etoxi, el átomo de oxígeno también es el sitio de enlace con la superficie. Este intermedio puede unirse a diferentes sitios en la superficie pero el modo de adsorción más favorable es el hcp, con una energía de adsorción de -2,86 eV. La fortaleza del enlace en los sitios fcc es ligeramente más débil y alrededor de 0,03 eV más alta que en la configuración hcp. Además se observaron especies etoxi adsorbidas en sitios top, sin embargo la energía de

adsorción es mucho más débil que aquella obtenida para los sitios fcc o hcp (-2,09 eV). De forma similar al etanol y al etoxi, las especies acetaldehído también se enlazan principalmente a través del átomo de oxígeno. Se encontró que el sitio hollow (fcc y hcp) de adsorción no es estable: las configuraciones probadas se convirtieron en su totalidad a modos top y bridge después de la optimización. De éstas, las configuraciones del sitio top (E_{ads}= -0.32-0.36 eV) exhiben mayor estabilidad que las bridge (E_{ads}= -0.26-0.28 eV), en la cual el átomo O del grupo carbonilo se une sobre el sitio bridge entre dos átomos de Co. La geometría optimizada muestra que el grupo metilo también puede interactuar en alguna extensión con la superficie en el sitio de adsorción top considerando la distancia entre el C y el Co (3.45 Å).

Tabla A 1. Energía de adsorción superficial (Eads) de las especies involucradas en el mecanismo de reacción. Solo los sitios de adsorción energéticamente más favorables fueron incluidos.

Adsorbato	Sitio	Eads (eV)
CH_3CH_2OH	O-top	-0,36
CH_3CH_2O	O-hcp	-2,86
CH_3CHO	O-top	-0,36
CH_3	fcc	-2,04
HCHO	O-brg-C-brg (p)	-0,87
CH_3OH	O-top	-0,33
CH_3O	O-fcc	-2,84
HCOOH	Carbonil-O-top (v)	-0,25
H_2O	O-top	-0,34
OH	O-hcp	-3,65
H	fcc	-2,81
CO_2	top	-0,04

En la adsorción superficial del grupo metilo se identificaron tres posibles sitios de adsorción para el átomo de C: fcc, hcp y top. Las configuraciones fcc y hcp poseen energías de adsorción comparables (-2.04 eV para fcc y -2.02 eV para hcp), mientras que la adsorción en el sitio top es mucho más débil (E_{ads}= -1.50 eV). La molécula de formaldehido tiene diferentes configuraciones de adsorción sobre la superficie de Co(0001). Se probaron inicialmente 17 geometrías, de las cuales se identificaron 5 modos de adsorción: (1) bridge-O (E_{ads}= -0.23 eV) donde el átomo O del grupo carbonilo se une al sitio bridge y la molécula de HCHO se encuentra perpendicular a la superficie, (2) adsorción top-O (E_{ads}= -0.31 eV) donde la geometría es similar a la configuración del sitio bridge pero el átomo O está posicionado en el sitio top, (3) top-O y hollow-C (E_{ads}= -0.74-0.76 eV) donde la molécula de HCHO está moderadamente paralela a la superficie y los átomos de O y C ocupan los sitios top y hollow respectivamente, (4) hollow-O y top-C (E_{ads}= -0.79-0.80 eV) donde la molécula se encuentra paralela a la superficie pero el átomo O está sobre el sitio hollow y el átomo C en el top, (5) bridge-O y bridge-C (E_{ads}= -0.87 eV) donde ambos O y C están localizados en sitios bridge. La configuración (5) es la más estable debido a los múltiples sitios de adsorción. De acuerdo con la estructura optimizada mostrada en la Figura A 1, los átomos de O, C y H del formaldehido están interactuando con la superficie del metal, lo cual lleva a una fuerte adsorción. Las especies metoxi tienen un modo de adsorción análogo a las metilo donde la adsorción superficial tiene lugar en los sitios top y hollow a través del átomo O en el CH_3O. El sitio fcc es el más favorable energéticamente (E_{ads}= -2.84 eV) seguido por el hcp (E_{ads}= -2.82 eV) y el top (E_{ads}= -2.09 eV).

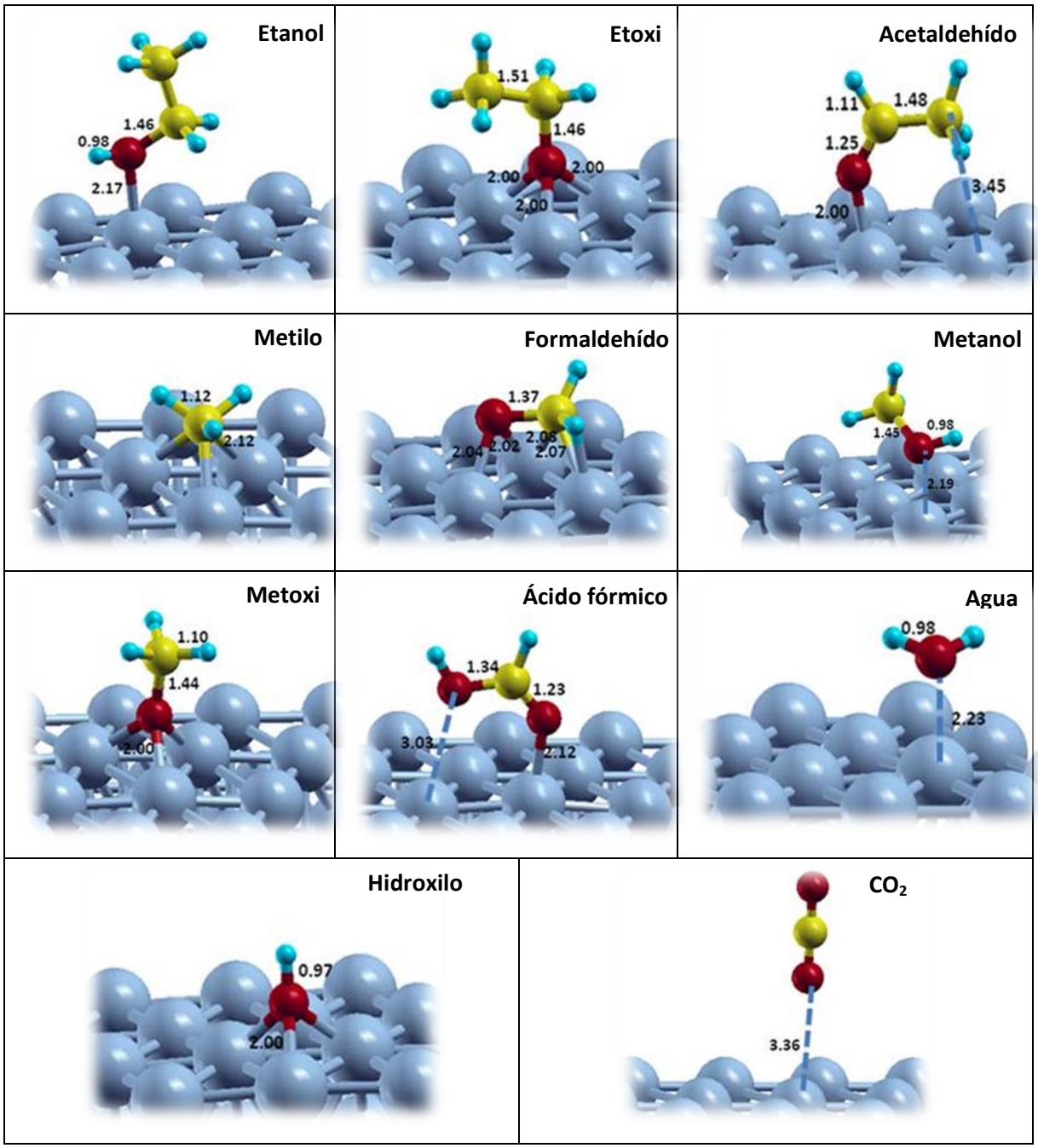


Figura A 1. Estructuras optimizadas de especies adsorbidas en el reformado de etanol. Las esferas rojas, amarillas, azules y grises representan los átomos de O, C, H y Co, respectivamente. Las distancias marcadas están en Å.

El metanol se adsorbe preferencialmente en el sitio top de la superficie de Co (0001) con una energía de adsorción de -0,33 eV. Otros sitios de adsorción como fcc, hcp y bridge no se encontraron favorables. La distancia optimizada O-Co (2,19 Å) es similar a aquella encontrada para el etanol (2,17 Å) y mucho mayor que la del acetaldehído (2,00 Å). La adsorción superficial del ácido fórmico es la estructura más complicada entre los intermedios de reacción debido a la existencia de dos principales sitios de adsorción correspondientes a los átomos O de los grupos carbonilo e hidroxilo. Los cálculos muestran rangos de energía de adsorción desde -0,03 eV a -0,25 eV dependiendo de la configuración de adsorción. Básicamente puede observarse la adsorción en el sitio top del O del carbonilo, con una configuración moderadamente perpendicular, en los modelos energéticamente favorables. El átomo O del hidroxilo también interactúa con la superficie en la configuración más estable mostrando una distancia Co-O de 3,03 Å. Para el agua el sitio de adsorción top es el más favorable. La larga distancia entre el O y los átomos de Co (2,23 Å) implica una interacción débil, lo cual se verifica con la energía de adsorción calculada (-0,34 eV). El sitio preferido de adsorción del grupo OH es el hcp. Los cálculos indican una configuración vertical y una fuerte energía de enlace (E_{ads}=-3,65 eV) como se ilustra en la Figura A 1. El H atómico preferiblemente ocupa los sitios hollow y el CO_2 muestra una interacción muy débil (E_{ads}=-0,04 eV).