



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

Departamento de Estudios de Posgrado

Producción de H_2 Vía Reformación de Etanol Combinada con Absorción de CO_2

Tesis que para obtener el grado de:

MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

DARAHANI YESENIA ACEVES OLIVAS

Director de tesis:

Dra. Virginia H. Collins Martínez

Co-director:

Dr. Miguel A. Escobedo Bretado

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Virginia Collins Martínez por compartirme un poco de su amplia experiencia durante todas las fases del desarrollo de este proyecto de investigación y por la invaluable calidad de su asesoría como directora de este trabajo.

Al Dr. Alejandro López Ortiz por sus enseñanzas teóricas, pilar indispensable en la elaboración de esta investigación.

Al Dr. Miguel Escobedo Bretado, por invertir su tiempo, dedicación y esfuerzo en el logro de los objetivos de este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio, Ing. Jesús Manuel Salinas y Miguel Jesús Meléndez Zaragoza, por todo el apoyo brindado principalmente durante la fase experimental de este trabajo.

Al personal del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV) por brindar la infraestructura necesaria para el desarrollo de la presente investigación, en especial a los técnicos de laboratorio, M.C. Karla Campos Venegas, M.C. Enrique Torres Moye e Ing. Luis de la Torre Sáenz, por su apoyo durante la fase de caracterización de materiales y al M.C. Roberto Camarillo Cisneros por su asesoría técnica en cuanto a los equipos utilizados durante la fase experimental.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico brindado durante el desarrollo de este proyecto.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABLAS	7
RESUMEN	8
I. INTRODUCCIÓN	10
I.1 El Hidrógeno como Vector Energético.....	10
I.2 Procesos Más Comunes para la Producción de Hidrógeno.....	15
I.2.1 Producción de H ₂ Vía Reformación de Metano	17
I.2.2 Producción de H ₂ Vía Oxidación Parcial de Metano	17
I.2.3 Producción de H ₂ Vía Gasificación de Carbón.....	18
I.2.4 Producción de H ₂ Vía Electrólisis	19
I.2.5 Producción de H ₂ Vía Reformación de Etanol	20
I.3 Métodos de Captura de CO ₂	25
I.3.1 Métodos Físicos.....	25
I.3.2 Métodos Químicos	26
I.4 Reformación de Etanol Combinada con Absorción de CO ₂	28
II. JUSTIFICACIÓN	30
III. HIPÓTESIS	31
IV. OBJETIVOS	31
IV.1 Objetivo General	31
IV.2 Objetivos Específicos.....	31
V. DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
V.1 Síntesis del Catalizador Ni/Al ₂ O ₃	32
V.2 Síntesis de Materiales Absorbentes	33
V.3 Caracterización de Materiales.....	35
V.4 Sistema de Reacción	36

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
VI.1 Resultados del Análisis Termodinámico.....	38
VI.2 Resultados de las Condiciones de Operación Experimental	43
VI.3 Resultados de Caracterización de Materiales	45
VI.4 Resultados de la Evaluación Catalítica	56
VI.5 Resultados de la Evaluación de Absorbentes	58
VII. CONCLUSIONES	61
VIII. TRABAJO FUTURO	61
IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción mundial de energía por tipo de fuente primaria, 2004.....	10
Figura 2. Producción mundial de energía por tipo de fuente primaria, 2011.....	11
Figura 3. La energía renovable como porcentaje de consumo total de energía primaria.	12
Figura 4. Consumo de Hidrógeno. Distribución según el tipo de aplicación	12
Figura 5. Tanque de almacenamiento de H ₂ líquido utilizado en la NASA.....	14
Figura 6. Distribución de producción de H ₂ por fuente de energía primaria.	16
Figura 7. Esquema simplificado del proceso de reformado de etanol con vapor	22
Figura 8. Procedimiento para la síntesis del catalizador Ni/Al ₂ O ₃	32
Figura 9. Procedimiento para la síntesis de materiales absorbentes.....	33
Figura 10. Fabricación de pellets de absorbentes.....	34
Figura 11. Esquema de la disposición de los equipos del sistema de reacción.....	37
Figura 12. Fotografía del sistema de reacción.....	37
Figura 13. Composiciones en el equilibrio para la reacción de reformación de etanol....	39
Figura 14. Efecto de la relación molar de alimentación H ₂ O/C ₂ H ₅ OH.....	39
Figura 15. Composiciones en el equilibrio para la reacción de reformación de etanol con absorción de CO ₂ , utilizando CaO como absorbente.	40
Figura 16. Composiciones en el equilibrio para la reacción de reformación de etanol con absorción de CO ₂ , utilizando CaO*MgO como absorbente.	41
Figura 17. Composiciones en el equilibrio para la reacción de reformación de etanol con absorción de CO ₂ , utilizando Na ₂ ZrO ₃ como absorbente.	42
Figura 18. Efecto de la velocidad espacial en la reformación de etanol.	43
Figura 19. Efecto de la velocidad espacial en la reformación de etanol combinada con absorción de CO ₂	44

Figura 20. Sistema de reacción bajo las condiciones de operación.....	44
Figura 21. Difractograma del catalizador NiO/Al ₂ O ₃	46
Figura 22. Difractograma del absorbente CaO.	46
Figura 23. Difractograma del absorbente CaO*MgO.	47
Figura 24. Difractograma del absorbente Na ₂ ZrO ₃	47
Figura 25. Difractograma del catalizador Ni/Al ₂ O ₃	48
Figura 26. Difractograma de la mezcla de absorbente CaO y catalizador Ni/Al ₂ O ₃	48
Figura 27. Difractograma de la mezcla de absorbente CaO*MgO y catalizador Ni/Al ₂ O ₃	49
Figura 28. Difractograma de la mezcla de absorbente Na ₂ ZrO ₃ y catalizador Ni/Al ₂ O ₃	49
Figura 29. Micrografías del catalizador NiO/Al ₂ O ₃ , tomadas a: a) 5KX, b) 15KX.	50
Figura 31. Resultados del análisis elemental por EDS del NiO/Al ₂ O ₃	51
Figura 32. Resultados del análisis elemental por EDS del Ni/Al ₂ O ₃	51
Figura 33. Mapeo elemental al catalizador NiO/Al ₂ O ₃	52
Figura 34. Mapeo elemental al catalizador Ni/Al ₂ O ₃	52
Figura 35. Morfología de los absorbentes. a) CaO. b) CaO*MgO. c) Na ₂ ZrO ₃	53
Figura 36. Ciclo de absorción-regeneración para CaO.....	54
Figura 37. Ciclo de absorción-regeneración para el CaO*MgO.....	54
Figura 38. Ciclo de absorción-regeneración para el Na ₂ ZrO ₃	55
Figura 39. Resultados de la evaluación del catalizador en el sistema de reacción.	56
Figura 40. Análisis termogravimétrico a la muestra del catalizador	57
Figura 41. Resultados de la evaluación del absorbente CaO.	58
Figura 42. Resultados de la evaluación del absorbente CaO*MgO.....	59
Figura 43. Resultados de la evaluación del absorbente Na ₂ ZrO ₃	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Contenido energético de diferentes combustibles.....	13
Tabla 2. Fuentes de energía primaria para la producción de H ₂	15
Tabla 3. Algunos absorbentes naturales de CO ₂	27
Tabla 4. Algunos absorbentes sintéticos de CO ₂	27
Tabla 5. Energía libre de Gibbs para la reacción de reformación de etanol con vapor.....	38
Tabla 6. Resultados de área superficial.....	45
Tabla 7. Capacidad de absorción de los materiales absorbentes.	55

RESUMEN

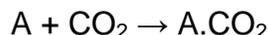
Desde el siglo pasado la principal fuente de energía han sido los combustibles fósiles, cuya combustión ha ocasionado una serie de problemas medioambientales debido a la generación de contaminantes, además de su inminente escasez en los próximos años. La búsqueda de nuevas alternativas energéticas sustentables y sin emisiones de dióxido de carbono (CO₂) y otros contaminantes, es uno de los temas que más preocupa a las naciones debido a que sus economías dependen en gran medida de su sistema energético.

El uso del hidrógeno (H₂) como un vector energético es una de las mejores alternativas a esta problemática debido a que es el elemento más abundante en el planeta tierra, a que existen varias fuentes disponibles para su obtención y a que la energía generada a partir del mismo es totalmente limpia y renovable.

De todos los métodos de obtención de H₂ posibles, el reformado de etanol (C₂H₅OH) con vapor de agua es una de las mejores alternativas debido a su disponibilidad mundial, a la posibilidad de utilizar bioetanol y a la seguridad de la reacción de reformado, que es la siguiente:



La reformación de etanol con vapor combinada con absorción de dióxido de carbono, supone una optimización en la producción de H₂ y a su vez la eliminación de CO₂, que es el principal producto secundario de la reacción de reformado. La absorción se consigue mediante la adición de un material absorbente sólido al catalizador de níquel soportado en alúmina (Ni/Al₂O₃) dentro del reactor de reformado, de esta manera el absorbente actúa como un reactivo en la reacción, desplazando el equilibrio de esta a la derecha, de acuerdo con el principio de Le Chatelier del equilibrio químico, obteniendo así una mayor cantidad de H₂, la reacción de absorción de CO₂ es la siguiente, donde A, es el material absorbente:



Durante el desarrollo del presente, fueron evaluados tres materiales absorbentes de manera experimental y teórica. Los tres absorbentes mostraron un buen desempeño, derivando en una mayor obtención de H₂ y una óptima absorción de CO₂, por lo cual se concluye que en la reacción de reformación de etanol con vapor combinada con absorción de CO₂ se genera como producto principal H₂ de alta pureza, el cual puede ser utilizado en celdas de combustible, una de las más promisorias alternativas energéticas de la actualidad.

ABSTRACT

Since the last century fossil fuels have been the main source of energy, whose combustion has caused a series of environmental problems due to the generation of pollutants, in addition to their imminent shortage in the coming years. The search for new alternative and sustainable technologies with null carbon dioxide (CO₂) emissions and other pollutants is one of the issues of great concern to the nations because their economies depend heavily on its energy system.

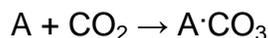
The use of hydrogen (H₂) as an energy carrier is an alternative to consider for solving this problem because hydrogen is the most abundant element on the planet, this combined with the facts that there are several sources available for their preparation and the energy generated from this gas is totally clean and renewable.

From all possible methods for H₂ production, ethanol reforming (C₂H₅OH) with water vapor is one of the most attractive alternative due to ethanol global availability, the possibility of bioethanol usage and the safety of the reforming reaction, which is:



The steam reforming of ethanol combined with absorption of carbon dioxide represents an enhancement in the production of H₂ and in turn, the elimination of CO₂, which is the main byproduct of the reforming reaction.

The CO₂ absorption is achieved by the addition of a solid absorbent material to the nickel catalyst supported on alumina (Ni/Al₂O₃) within the reforming reactor, so the absorbent acts as a reagent in the reaction, thus displacing the equilibrium of reforming reaction towards the products, according to the Le Chatelier's principle of chemical equilibrium, and consequently generating a greater amount of H₂. The CO₂ absorption reaction is as follows:



where A is the absorbent material:

During the development of the present research, three absorbent materials were theoretically and experimentally tested. A high absorption performance of these materials was achieved, leading to an increase in the H₂ production and optimal CO₂ absorption. Therefore, it was concluded that the steam reforming of ethanol combined with the CO₂ absorption generate a high purity H₂ product that can be further used in PEM fuel cells, which is one of the most promising alternative energy sources today.

I. INTRODUCCIÓN

I.1 El Hidrógeno como Vector Energético

La energía es el motor de la economía mundial y la fuente de vida de la humanidad. En el siglo XXI los seres humanos nos enfrentamos a una serie inminente de problemáticas en materia energética: el agotamiento de los combustibles fósiles, las graves consecuencias ambientales derivadas de su uso a través de cientos de años y a la necesidad de generar energía de fuentes alternas. En el transcurso de un siglo, el consumo mundial de combustibles fósiles ha crecido a un ritmo exponencial, aumentando en un factor de 20. [Kruse et al, 2002].

La cantidad de combustibles fósiles de alta calidad y fácilmente accesibles está disminuyendo debido a esta gran demanda, resultado del crecimiento poblacional. Esto ha conducido a utilizar las reservas de fósiles pesados y sucios que contienen contaminantes como azufre (S) y óxidos de nitrógeno (NO_x) que tanto dañan al medio ambiente además de grandes cantidades de CO₂, derivado principalmente de la combustión de éstos. Aun los países más desarrollados continúan usando tecnologías que contaminan, generando la gama de desastres ambientales que ya son bien conocidos y continúan en aumento.

La Figura 1, muestra la manera en que se producía energía en el año 2004 según el tipo de fuente primaria.

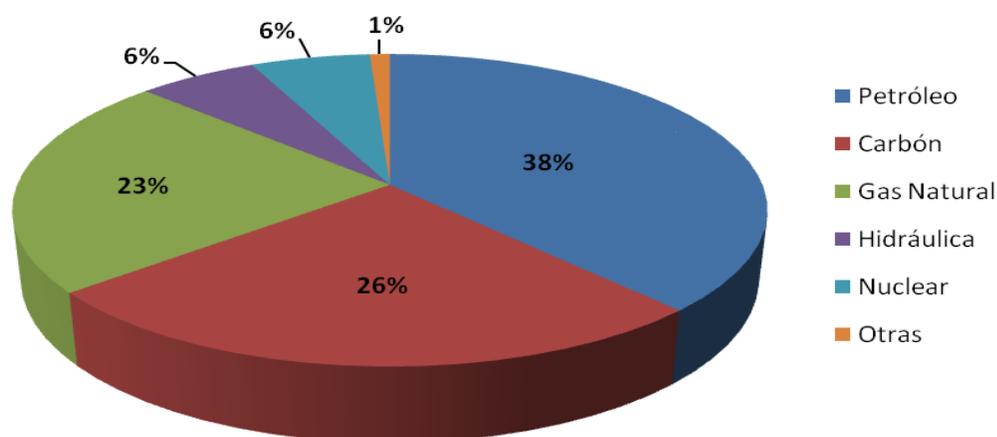


Figura 1. Producción mundial de energía por tipo de fuente primaria, 2004. [U.S. Energy Information Administration. 2012. Anual Energy Review 2011].

En el año 2003, Sheik Yamani ¹ afirmaba: “la era de los combustibles fósiles terminará mucho antes de que estos se agoten, debido a limitaciones económicas y ambientales. Esto ocurrirá cuando fuentes energéticas más competitivas y limpias estén disponibles”.

En la Figura 2, puede observarse claramente que para el año 2011, la introducción de energías renovables (hidroeléctrica, geotérmica, solar, eólica, biomasa, biocombustibles) ya figura entre los métodos de producción de energía comenzando a cumplirse la predicción de Yamani, aunque la energía convencional a partir de fósiles sigue siendo predominante.

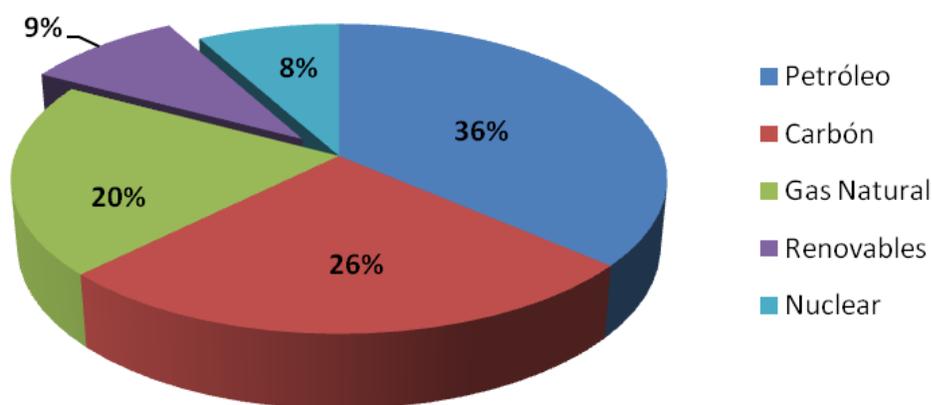


Figura 2. Producción mundial de energía por tipo de fuente primaria, 2011. [U.S. Energy Information Administration. 2012. Anual Energy Review 2011].

Generar esas energías competitivas y limpias es el desafío actual al que la ciencia se enfrenta. El uso del hidrógeno, la energía solar, la energía geotérmica, la energía eólica, la energía de la biomasa, así como otras fuentes de energía renovables, proporcionará la diversificación de los recursos energéticos, lo que ayudará a reducir la dependencia de los combustibles fósiles y disminuir las emisiones de CO₂ y otros contaminantes.

La implementación del uso del hidrógeno (H₂) como alternativa energética, generará esa energía eficiente, limpia y renovable, pues su combustión libera grandes cantidades de energía por unidad de peso y además es fácilmente convertido en electricidad en celdas de combustible. [Klapp et al, 2006].

¹ Ministro del petróleo y Recursos Minerales. Fundó la Universidad del Petróleo y Minerales, en Dharan y el Centro de Estudios de Energía Global, en Londres.

Sin embargo como puede observarse en la Figura 3, el uso energético del H₂ aún no figura de manera directa como energía renovable (aunque puede obtenerse de la energía solar, la biomasa y los biocombustibles), por eso es considerada como la energía del futuro y su producción es motivo de investigación científica.

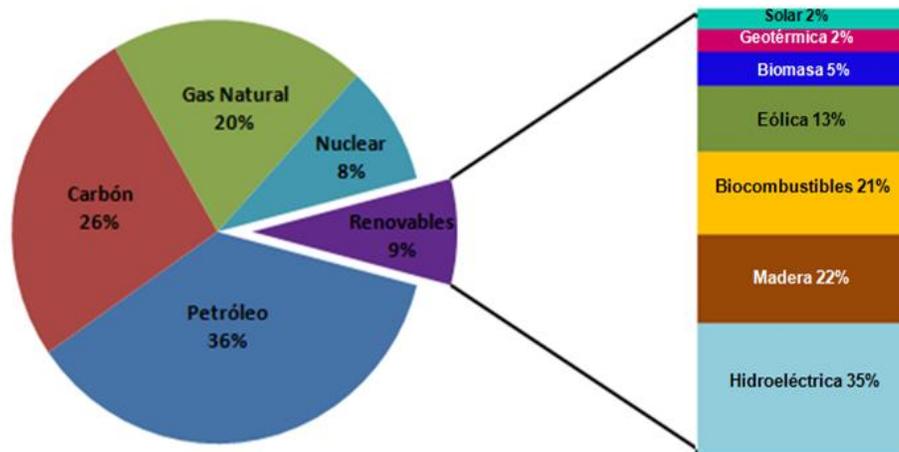


Figura 3. La energía renovable como porcentaje del consumo total de energía primaria. [U.S. Energy Information Administration. 2012. Anual Energy Review 2011].

El H₂ se ha producido y utilizado industrialmente desde hace más de cien años. [Kruse et al, 2002]. Aproximadamente un 72% de su producción, se emplea en la industria química y petroquímica y de este un 50% se utiliza para producir amoníaco. [Laborde et al, 2010]. También es utilizado en menores porcentajes en otras aplicaciones aeroespaciales, metalúrgicas y eléctricas.

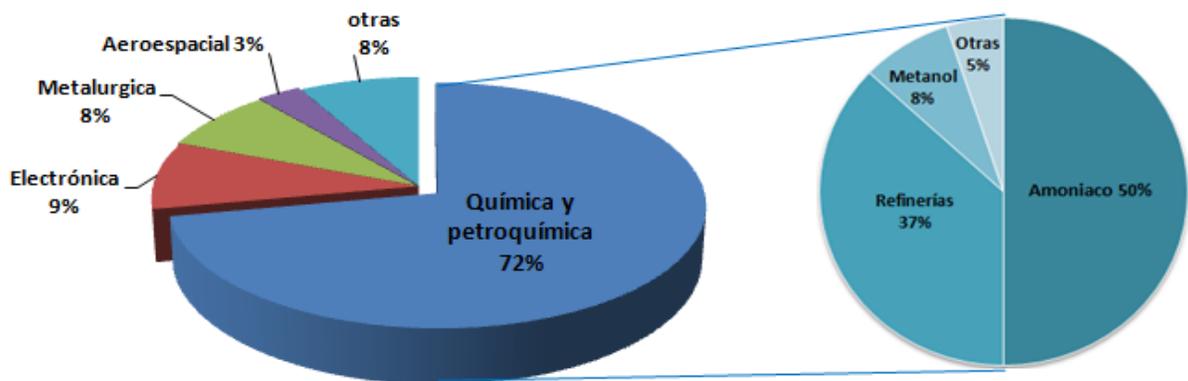


Figura 4. Consumo de Hidrógeno. Distribución según el tipo de aplicación. [Laborde et al 2010].

El H₂ no se encuentra de manera individual en el universo, sino unido a otros átomos, principalmente a carbono (C) en los hidrocarburos y a oxígeno (O₂) en el agua (H₂O), por lo que es necesario suministrar energía para obtenerlo de manera individual. Entre las propiedades energéticas del H₂ destacan las siguientes:

- El contenido energético por unidad de peso (120.7 kJ/gr) es el más elevado, comparado con cualquier combustible conocido. [Nirsha et al, 1980]. Es decir, con un kilogramo de H₂ puede generarse más energía que con un kilogramo de cualquier otro combustible emitiendo tan sólo H₂O, por lo que el impacto ambiental es nulo. [Marbán et al, 2007].
- Es el más ligero de todos los compuestos, es un gas incoloro, inodoro y no tóxico.
- A diferencia de la energía eléctrica, el H₂ se puede almacenar en grandes cantidades y transportar a largas distancias.
- En caso de fuga, se disipa rápidamente en la atmósfera debido a su baja densidad en comparación con el aire.

Tabla 1. Contenido energético de diferentes combustibles. [Fernández et al, 2006].

Combustible	Contenido Energético (MJ/kg)
Hidrógeno	120
Gas natural	54.4
Propano	49.6
Gasolina para aviación	46.8
Gasolina automotriz	46.4
Diesel automotriz	45.6
Etanol	29.6
Metanol	19.7
Coque	27
Madera	16.2
Bagazo	9.6

El H₂ no es un combustible que pueda tomarse directamente de la naturaleza, sino que es un vector energético (como la energía eléctrica) y por ello debe ser producido a partir de fuentes primarias.

El H₂ como vector energético presenta aspectos positivos y negativos. La ciencia y la tecnología tratan actualmente de obtener el máximo beneficio de los aspectos positivos para lograr la transición hacia la “sociedad del hidrógeno” a corto plazo.

La principal ventaja del H_2 como combustible es la ausencia de emisiones de CO_2 y otros contaminantes, en contraste con la quema de combustibles fósiles que produce aproximadamente 5 millones de ton de CO_2 /año. [Grimes et al, 2008]. Otra ventaja del H_2 como combustible es la variedad de materias primas y métodos a través de los cuales puede ser obtenido.

El H_2 ocupa un volumen muy grande por encontrarse de manera natural en estado gaseoso. Pese a su alto contenido energético por unidad de peso, el H_2 tiene una baja densidad energética en base volumétrica, $10,37 \text{ MJ}/\text{Nm}^3$ comparada con el del gas natural que es de $39 \text{ MJ}/\text{Nm}^3$, debido a esto su transporte y almacenamiento se convierte en un problema. [Laborde et al, 2010]. Ante esta problemática, existen varias soluciones:

- 1) Comprimirlo y almacenarlo en un tanque de presión.
- 2) Licuarlo y almacenarlo en tanques aislados.
- 3) Almacenarlo en sólidos, como adsorbentes porosos ó hidruros metálicos.
- 4) Producción “cautiva”, es decir, utilizarlo directamente tras ser producido.



Figura 5. Tanque de almacenamiento de H_2 líquido utilizado en la NASA. [Kruse et al, 2002].

Existe la creencia de que emplear H_2 como combustible conlleva un alto riesgo. Sin embargo, la explosión de un tanque de H_2 no es más peligrosa que la de un tanque de gas natural comprimido o de nafta. Manipular el H_2 a presiones cercanas a la atmosférica, altas temperaturas, en un ambiente suficientemente ventilado y con los detectores adecuados, no entraña mayores riesgos. [Laborde et al, 2010].

Si queremos superar los retos energéticos que enfrentamos, la introducción del H_2 como vector energético es una alternativa factible, a pesar del gran desafío que representa el desarrollo de una infraestructura adecuada para su producción, distribución y utilización.

I.2 Procesos Más Comunes para la Producción de Hidrógeno

Dentro de las principales ventajas de la utilización del H₂ como vector energético, se mencionó el hecho de que existe una diversidad de métodos por los que puede producirse. El H₂ puede ser producido a través de fuentes primarias de energía renovable y no renovable las cuales se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Fuentes de energía primaria para la producción de H₂.

RENOVABLES	NO RENOVABLES
Eólica	Petróleo
Geotérmica	
Solar	Gas Natural
Hidroeléctrica	
Biomasa	Carbón
Algas y bacterias	
Biocombustibles	Nuclear

Actualmente la distribución de producción de H₂ por fuente de energía primaria sigue siendo mayormente a partir de combustibles fósiles, (principalmente de metano) y solamente un pequeño porcentaje incorpora actualmente en sus procesos fuentes de energía primaria renovables.

En la Figura 6 se puede apreciar que casi el 50% del H₂ se obtiene a partir de gas natural y sólo un 4% por electrólisis de fuentes renovables. El proceso más usado en el mundo para producir H₂ a gran escala es el reformado de hidrocarburos (principalmente gas natural) con vapor. La electrólisis del agua permite obtener hidrógeno de alta pureza libre de óxidos de carbono, pero a un costo actualmente mucho más elevado que el del reformado con vapor de hidrocarburos. El 95% de la producción de H₂ es “cautiva”, es decir, se consume en el mismo sitio de su producción. [Laborde et al, 2010].

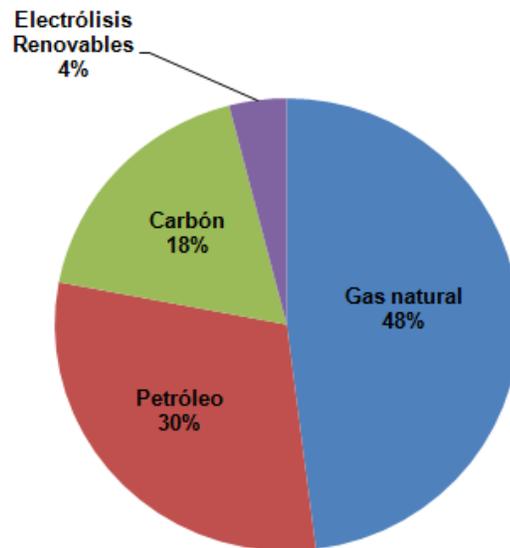


Figura 6. Distribución de producción de H₂ por fuente de energía primaria.

Cada tecnología se encuentra en una etapa de desarrollo diferente representa propiedades y desafíos distintos. La disponibilidad local de materias primas, la madurez de las aplicaciones en el mercado, la demanda de tecnología, cuestiones políticas, costos de producción, entre otros factores, influirán en la elección de las diversas opciones para la producción de H₂.

Los resultados de todas estas investigaciones nos acercan cada vez más a la creación de la infraestructura adecuada para la transición hacia la economía basada en la energía del H₂. Tal es el caso de la presente investigación la cual se centra en el estudio de la obtención de H₂ vía reformación de bioetanol, ya que este es uno de los biocombustibles sustentablemente más factibles en ser producidos debido a la gran cantidad de materias primas que pueden usarse para producir biomasa y posteriormente esta sea convertida en bioetanol.

El carácter limpio y no contaminante del H₂ como combustible dependerá de la materia prima y el proceso que se utilice para obtenerlo. A continuación se describen los procesos más utilizados actualmente para obtener H₂, los cuales están siendo más ampliamente estudiados por su potencial desarrollo a corto plazo.

I.2.1 Producción de H₂ Vía Reformación de Metano

El primer paso en este proceso es la reacción catalítica del metano (CH₄) que consiste en hacer reaccionar el CH₄ con vapor de agua a temperaturas de 1073-1273 K y presiones de 35-60 atm de acuerdo con la reacción (a), que es altamente endotérmica. El siguiente paso es la reacción de desplazamiento de agua (WGS del inglés Water Gas Shift) en el que se agrega una mayor cantidad de vapor de agua para convertir el CO generado en el paso anterior en H₂, representado por la reacción (b) que es exotérmica. Posteriormente se lleva a cabo el paso de purificación del gas mediante la absorción del CO₂ con alguno de los métodos existentes. Finalmente se da la metanación por medio de la cual se convierten las pequeñas cantidades de monóxido y dióxido de carbono en metano por medio de las reacciones (c) y (d), ambas exotérmicas:



Algunas de las desventajas de utilizar este proceso son la gran cantidad de energía necesaria para llevar a cabo las reacciones que son altamente endotérmicas que debe ser suministrada de alguna otra fuente y altas presiones, por lo que es necesario y económicamente factible solo en plantas a gran escala.

I.2.2 Producción de H₂ Vía Oxidación Parcial de Metano

La oxidación parcial de CH₄ es un proceso catalítico en donde se lleva a cabo una combustión parcial de una mezcla sub-estequiométrica de metano y oxígeno, dando como producto gas de síntesis (CO+H₂), se caracteriza por la competencia entre las reacciones de una oxidación completa descrita por la reacción (e) y la de oxidación parcial descrita por la reacción (f).

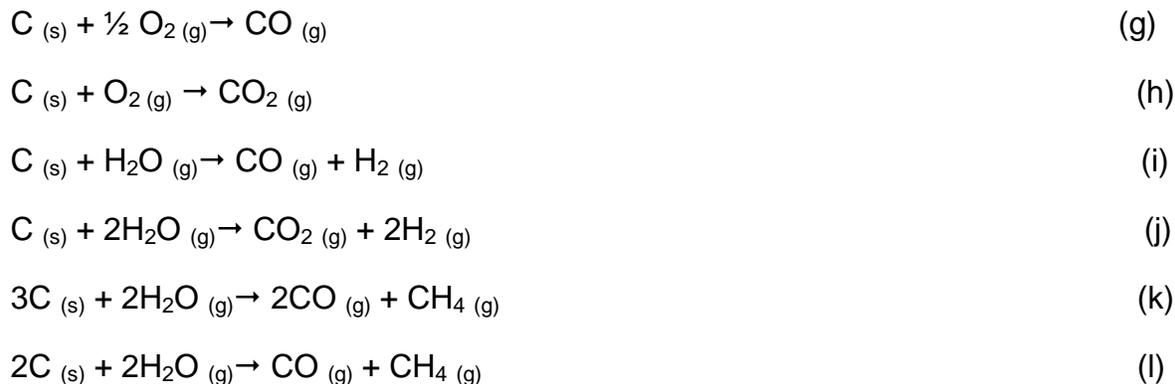


Debido a esta competencia entre reacciones, debe elegirse un catalizador (generalmente de metales nobles como platino) que guíe la reacción a través de la oxidación parcial, así como un tiempo de residencia correcto para obtener altas selectividades hacia el gas de síntesis (CO+H₂).

La oxidación parcial es menos eficiente que la reformación ya que al no haber vapor de agua presente, la cantidad de H₂ disponible es menor, además de que cuando la fuente de oxígeno es aire, existe una disminución en la presión parcial del H₂ producido debido al nitrógeno contenido en el aire. Otra desventaja de este método es que se necesitan temperaturas de alrededor de los 800°C y que el gas de síntesis producto debe ser purificado para poder ser utilizado como fuente de H₂ directamente.

I.2.3 Producción de H₂ Vía Gasificación de Carbón

Esta fuente de producción de H₂ tiene gran auge debido a las grandes cantidades de carbón disponibles en la tierra. En la gasificación del carbón, éste es quemado y los gases reactantes se combinan con vapor de agua, dicha mezcla produce varias reacciones químicas que producen H₂, CO₂ y CO. Algunas de las principales reacciones que se llevan a cabo en la gasificación de carbón son las siguientes:



Este proceso requiere temperaturas muy altas (>1000°C) debido a las velocidades de reacción muy lentas y al carácter endotérmico de la mayoría de las reacciones.

El inconveniente más significativo en cuanto al uso de este proceso, además de la utilización de un combustible fósil, es el de la desulfurización, ya que el carbón tiene alto contenido de azufre el cual afecta a las celdas de H₂ por lo que es necesario remover el azufre del efluente de salida. La presencia de contenido de azufre y algunos minerales así como la tendencia a aglomerarse hacen la gasificación del carbón un proceso con muchas dificultades y complejo, ya que inhiben su eficiencia.

I.2.4 Producción de H₂ Vía Electrólisis

Mediante la electrólisis, reacción descrita por la reacción (m), el H₂ de la molécula de agua es separado del oxígeno. Debido a que el agua es una molécula estable, se necesita una gran cantidad de energía eléctrica o calorífica para que este proceso se efectúe.



La reacción de electrólisis es reversible, por lo que es posible utilizar pilas de combustible con el propósito de descomponer el agua con sólo aplicar a los electrodos un potencial de sentido inverso y voltaje superior al de la reacción de formación del agua. Es uno de los procedimientos más limpios para obtener H₂.

El dispositivo para llevar a cabo éste proceso recibe el nombre de electrolizador y consiste en una celda electrolítica con dos electrodos, ánodo y cátodo, así como un electrolito para facilitar la migración de los iones.

Los materiales utilizados en el electrolizador son típicamente en el cátodo: níquel, platino o acero inoxidable, donde se lleva a cabo la reacción general de oxidación descrita por la reacción (m) y en el ánodo cuyo material es fabricado a base de platino generalmente, se lleva a cabo la siguiente reacción:



Otro aspecto muy importante a tener en cuenta en la electrólisis es la elección del electrolito, debido a que un anión en el electrolito entraría en competencia con el hidróxido para dar un electrón. Un electrolito con menor potencial estándar que el hidróxido se oxidará en lugar del hidróxido, y no se producirá oxígeno. Un catión con el potencial estándar mayor que el del hidrógeno, se reducirá en su lugar y no habrá producción de hidrógeno. En la electrólisis convencional el electrolito utilizado es una solución alcalina como hidróxido de potasio (KOH) ó hidróxido de sodio (NaOH) con un porcentaje en peso alrededor del 30%, esto para mejorar la pobre conductividad iónica del agua, aunque esto limita la temperatura del proceso por debajo a los 100°C para evitar el incremento en la corrosión de los electrodos por KOH.

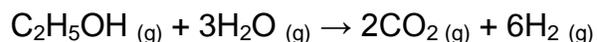
La utilización de la electrólisis en grande escala no ha llegado muy lejos debido a la electricidad necesaria para llevar a cabo la descomposición del agua. La producción de hidrógeno por medio de la tecnología de la electrólisis del agua solo contribuye el 0.5 % de la producción mundial de hidrógeno.

I.2.5 Producción de H₂ Vía Reformación de Etanol

El etanol (C₂H₅OH) es un compuesto ideal para obtener H₂ pues es un recurso renovable, con alto contenido de H₂, fácil de transportar, tiene baja toxicidad, es biodegradable, puede generarse a partir de biomasa (bioetanol), entre otras características.

La reformación de etanol con vapor es una reacción endotérmica. Además de la reacción de reformado, muchas reacciones secundarias son posibles. Los diferentes mecanismos de reacción para este sistema implican principalmente reacciones de deshidratación o deshidrogenación. Algunas rutas de reacción se pueden ver favorecidas sobre otras según el catalizador utilizado, el cual generalmente es un metal de transición. [Benito et al, 2005].

El proceso global de reformado de etanol se rige por la siguiente reacción química:



Y se desarrolla en tres principales etapas, las cuales se describen brevemente:

- 1) Reacción de reformado. El etanol es introducido en un reactor donde sus distintos enlaces se rompen térmicamente para dar lugar a especies de menor número de carbonos, las cuales pueden reaccionar con el vapor sobre los catalizadores para producir una mezcla de H₂ y otros componentes como metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), acetaldehído (CH₃CHO), etileno (C₂H₄), ácido acético (CH₃COCH₃), entre otros.
- 2) Purificación por métodos químicos. Se obtiene más hidrógeno por medio de reacciones químicas, ya sea la reacción de desplazamiento de agua [CO_(g) + H₂O_(g) → CO_{2(g)} + H_{2(g)}], en la que además de producir más H₂, se elimina el CO que es el principal causante del envenenamiento del catalizador, o bien la reacción de metanación [CH_{4(g)} + H₂O_(g) → CO_{2(g)} + H_{2(g)}] con la cual se puede reducir la cantidad de CO hasta valores menores a 10 ppm.
- 3) Purificación por métodos físicos. Generalmente esta etapa requiere un equipo adicional, se utiliza alguno de los siguientes métodos: adsorción por cambio de presión (PSA), destilación criogénica ó reactores de membrana. Con este paso en el reformado de etanol, logra obtenerse H₂ de 99,9 % de pureza.

Según el tipo de catalizador utilizado para la reformación de etanol, existirá una ruta de reacción predominante, la cual puede involucrar las siguientes reacciones:

- I. Deshidratación de C_2H_5OH a C_2H_4 con posterior reformado con vapor o polimerización a coque:
- Deshidratación: $C_2H_5OH \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O$ (1)
 - Reformado: $C_2H_4 + 2H_2O \leftrightarrow 2CO + 4H_2$ (2)
 - Polimerización: $C_2H_4 \rightarrow \text{coque}$ (3)
- II. Descomposición de C_2H_5OH a CH_4 y posterior reformado con vapor:
- Descomposición: $C_2H_5OH \leftrightarrow CH_4 + CO + H_2$ (4)
 - Reformado: $CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow 4H_2 + CO_2$ (5)
- III. Deshidrogenación de C_2H_5OH a CH_3CHO , y posterior descarbonilación y/o reformado con vapor:
- Deshidrogenación: $C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2$ (6)
 - Descarbonilación: $CH_3CHO \leftrightarrow CH_4 + CO$ (7)
 - Reformado: $CH_3CHO + H_2O \rightarrow 3H_2 + 2CO$ (8)
- IV. Descomposición de C_2H_5OH a CH_3COCH_3 y posterior reformado:
- Descomposición: $2C_2H_5OH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO + 3H_2$ (9)
 - Reformado: $CH_3COCH_3 + 2H_2O \rightarrow 5H_2 + 3CO$ (10)
- V. Reformado de C_2H_5OH a gas de síntesis:
- $C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO$ (11)
- VI. Reformado con vapor de CH_4 :
- $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ (12)
- VII. Reacción del gas de agua:
- $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (13)
- VIII. Metanación a partir de CO y CO_2 con el H_2 formado en la reacción:
- $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (14)
 - $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (15)
- IX. Formación de coque:
- Descomposición de metano: $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$ (16)
 - Reacción de Boudouard: $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$ (17)

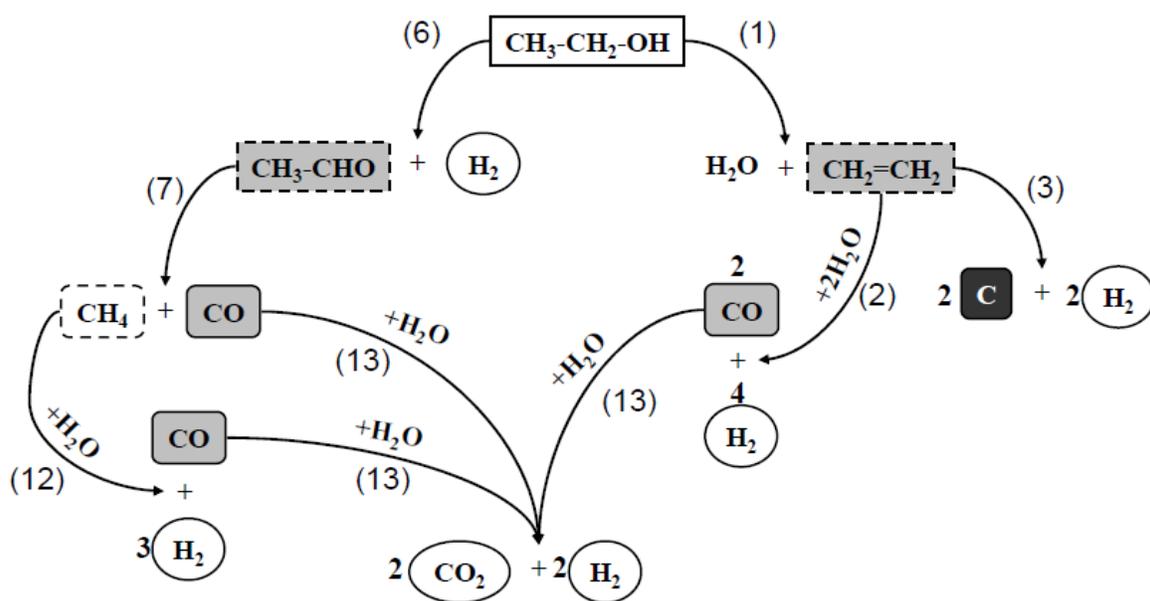


Figura 7. Esquema simplificado del proceso de reformado de etanol con vapor (entre paréntesis aparece la numeración de las reacciones anteriores). [Ballesteros et al, 2006].

Como puede observarse en el esquema anterior, es posible la formación de carbón (coque) por medio de las reacciones (16) y (17), dicha formación de coque representa una de las principales causas de la desactivación del catalizador, ya que las partículas de carbón bloquean sitios activos en los que se suprime la reacción y por ende la formación de productos.

Por ello es indispensable la elección de un catalizador que suprima este tipo de reacciones secundarias que afectan la producción de hidrógeno por medio de la reacción principal.

Según estudios previos realizados al respecto en cuanto al tipo de catalizadores utilizados para la reformación de etanol, se ha concluido en que los catalizadores base níquel son los más adecuados para la reacción de reformado de etanol con vapor de agua, a continuación se describen las propiedades de este tipo de catalizadores.

I.2.5.1 Catalizadores base níquel para la reformación de etanol

Estudios Previos

La reformación de etanol es un proceso complejo en el que interviene un gran número de reacciones, por lo que es común la aparición de productos indeseados, destacando entre ellos el CO y el coque. Unas reacciones son favorecidas sobre otras dependiendo del catalizador utilizado, por lo que la elección de este, tiene un papel vital en el proceso de reformado. [Prakash et al, 2006].

Los catalizadores para la reacción de reformado de etanol deben ser activos en un amplio intervalo de temperatura, con alta selectividad hacia el H₂, baja selectividad de productos secundarios de la reacción de reformado así como estables térmica y mecánicamente. [Vizcaíno et al, 2012].

Los metales de transición han demostrado un buen nivel de actividad y selectividad para el reformado con vapor de etanol. Su actividad catalítica se fundamenta en las propiedades electrónicas del enlace metálico. El principal problema encontrado al utilizar estos catalizadores es la desactivación por sinterización de las partículas metálicas y la deposición de carbono (coque) sobre las mismas debido a las bajas relaciones H/C y O/C en la corriente de alimentación y las altas temperaturas utilizadas. [Frusteri et al, 2004].

El Níquel (Ni) ha sido ampliamente utilizado como catalizador en reacciones de reformación por su elevada actividad y bajo costo [Comas et al, 2004; Benito et al, 2005; Li et al, 2006; Denis et al, 2008; Vizcaíno et al, 2012].

Además de la selección de la fase metálica, la elección del soporte es importante. Algunos estudios afirman que los metales solos no asisten la producción de H₂ significativamente y sugieren que la actividad de los catalizadores metálicos se puede mejorar utilizando materiales apropiados como soportes. Es sabido que el soporte juega también un papel importante tanto en la etapa de incorporación de los metales como en los tratamientos térmicos posteriores, pues tan importante es la capacidad catalítica del metal como su distribución y nivel de dispersión sobre el soporte. Un soporte ideal para reformado de etanol con vapor, debe evitar cualquier reacción de deshidratación para reducir la deposición de carbono sobre el catalizador, así como dispersar la fase activa sobre su superficie. Estudios previos reportan que se ha probado una amplia variedad de óxidos amorfos, principalmente Al₂O₃, SiO₂, MgO, La₂O₃, CeO₂ y ZnO.

La alúmina (Al_2O_3) presenta una gran actividad ya que es capaz de convertir el 100% del etanol a la temperatura de 350°C . Sin embargo, produce cantidades pequeñas de H_2 , puesto que forma C_2H_4 y/o CH_3CHO en gran cantidad. El ZnO es también prometedor, ya que a 450°C convierte totalmente el etanol en hidrógeno y pequeñas cantidades de C_2H_4 , CH_3CHO y CH_3COCH_3 . No obstante, por su mayor disponibilidad y bajo costo, los soportes más comúnmente utilizados son la sílice y la alúmina.

Los catalizadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ convierten todo el etanol a 400°C y, por encima de los 500°C , se puede obtener una selectividad a H_2 del 91 % con un contenido en Ni del 25% al 35%. Sin embargo, estos catalizadores pueden llegar a desactivarse debido a la formación de coque, ya que la alúmina promueve la deshidratación del etanol con la formación de C_2H_4 , que es un precursor de la formación de coque.

Una propuesta para disminuir la desactivación por coque es la adición de elementos alcalinos y alcalinotérreos como dopantes del Ni. Estos elementos disminuyen la acidez del soporte, evitando así la deshidratación a etileno y posterior formación de coque. Entre los más utilizados, destacan K, Mg y Ca.

También se ha estudiado el comportamiento de catalizadores Ni/MgO al ser dopados con especies alcalinas de Li, Na y K, concluyendo que estos sistemas son muy activos y selectivos hacia H_2 , ya que el Li y el K disminuyen la sinterización del Ni. Por último, se ha descrito la mejora de la actividad de los catalizadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por adición de lantánidos.

I.3 Métodos de Captura de CO₂.

El dióxido de carbono (CO₂) se emite principalmente al quemar combustibles fósiles, durante los incendios forestales y erupciones de volcanes. La captura de CO₂ es un factor clave a tomar en cuenta en cualquier tecnología energética que busque ser implementada debido a que este ocasiona serios problemas ambientales, tal como su participación en el conocido efecto invernadero que afecta la temperatura terrestres y este fenómeno a su vez causa efectos en el clima que repercuten de manera negativa en la naturaleza.

En la reformación de etanol, el CO₂ es un producto de la reacción que además de disminuir la pureza del hidrógeno en el efluente de salida, como ya se ha mencionado, resulta dañino para el ambiente, por ello su captura es necesaria si se buscan nuevos procesos eficientes de producción de H₂.

Existen varios métodos de captura de CO₂, los cuales se dividen principalmente en métodos físicos y químicos. El proceso de captura más conveniente debe ser determinado por varios factores, según el contexto en el que se esté generando la energía.

I.3.1 Métodos Físicos

Existen dos principales procesos físicos para la captura del dióxido de carbono, los cuales se describen brevemente a continuación.

I.3.1.1 Tamices moleculares

Los tamices moleculares separan las moléculas de acuerdo con su tamaño y peso molecular. Existen adsorbentes de alta área superficial inorgánicos que incorporan compuestos orgánicos tales como aminas, mismas que están siendo actualmente un campo de investigación de especial interés.

I.3.1.2 Separación por membranas

Generalmente se utilizan membranas poliméricas, aunque las membranas elaboradas con materiales inorgánicos han comenzado a utilizarse recientemente debido a las aplicaciones en separaciones a alta temperatura tales como las celdas de combustible.

I.3.2 Métodos Químicos

Los métodos químicos de captura de CO₂ se basan en una reacción química entre algún absorbente y el dióxido de carbono para capturarlo en forma de otro compuesto químico más estable. Los absorbentes pueden ser sólidos ó líquidos según el proceso donde se requiera su aplicación.

I.3.2.1 Absorción de CO₂ por absorbentes líquidos

La absorción de CO₂ por medio de la utilización de absorbentes líquidos, también llamados absorbentes de baja temperatura, por ejemplo las aminas, es una tecnología madura y comercial utilizada desde hace mas de 60 años, la más utilizada ha sido la monoetanolamina (MEA). El método consiste en capturar el CO₂ en una solución líquida, la cual posteriormente es separada por destilación fraccionada. Sin embargo este método implica algunas desventajas tales como: baja capacidad de CO₂, alta velocidad de corrosión del equipo, degradación de las aminas por SO₂, NO₂, HCl, HF y oxígeno en el gas de salida, lo cual induce a la reposición rápida del absorbente y un alto consumo de energía durante su regeneración a mayor temperatura. Otros absorbentes utilizados son la dietanolamina (DEA) y la metildietanolamina (MDEA), los cuales tienen temperaturas bajas de absorción-regeneración.

La estabilidad de las aminas y el consumo de energía durante el proceso de recuperación, son algunos de los factores que se deben optimizar para el uso esta tecnología.

I.3.2.2 Absorción de CO₂ por absorbentes sólidos

Los absorbentes sólidos de CO₂, también llamados absorbentes de alta temperatura, consiste en la utilización de un material sólido que puede carbonatarse al atrapar el CO₂ y pueden ser utilizados en procesos a altas temperaturas (>400°C).

Dos características cruciales que deben tener los absorbentes sólidos para considerarse adecuados son: que tengan estabilidad a largo plazo y velocidades de absorción/regeneración rápidas [Iwan et al, 2009].

Los absorbentes sólidos de CO₂, pueden a su vez clasificarse en dos tipos: absorbentes sólidos naturales y absorbentes sólidos sintéticos.

Los naturales se encuentran disponibles en grandes cantidades en la naturaleza y son menos costosos. Ejemplo de éstos son: el óxido de calcio (CaO), la dolomita calcinada (CaO*MgO), la huntita (CaO*3MgO), el óxido de magnesio (MgO), el hidróxido de calcio Ca(OH)₂, el hidróxido de magnesio Mg(OH)₂, entre otros.

El CaO y CaO*MgO son materiales de fácil acceso, económicos y con alta capacidad de absorción. Sin embargo, estos son afectados por la sinterización que ocurre a altas temperaturas de calcinación lo que causa una disminución en su capacidad después de múltiples ciclos. [Barelli et al, 2008].

Los absorbentes sólidos sintéticos son aquellos preparados a partir de compuestos precursores. Recientemente se han sintetizado novedosos absorbentes como el ortosilicato de litio Li₄SiO₄ [Essaki et al, 2008], zirconato de litio Li₂ZrO₃ [Kato et al, 2002] y zirconato de sodio Na₂ZrO₃ [López et al, 2004] los cuales han mostrado buen desempeño como absorbentes de CO₂.

Tabla 3. Algunos absorbentes naturales de CO₂.

Absorbente	Reacción de absorción
Óxido de Calcio	$\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)}$
Dolomita	$\text{CaO}*\text{MgO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + \text{MgO}_{(s)}$
Huntita	$\text{CaO}*3\text{MgO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + 3\text{MgO}_{(s)}$
Óxido de Magnesio	$\text{MgO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{MgCO}_{3(s)}$
Hidróxido de Calcio	$\text{Ca(OH)}_{2(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

Tabla 4. Algunos absorbentes sintéticos de CO₂.

Absorbente	Reacción de absorción
Óxido de Litio	$\text{Li}_2\text{O}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{LiCO}_{3(s)}$
Ortosilicato de Litio	$\text{Li}_4\text{SiO}_{4(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_{3(s)} + \text{Li}_2\text{SiO}_{3(s)}$
Ferrato de Litio	$2\text{LiFeO}_{2(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_{3(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$
Niquelato de Litio	$2\text{LiNiO}_{2(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow 2\text{LiCO}_{3(s)} + 2\text{NiO}_{2(s)}$
Titanato de Litio	$\text{Li}_2\text{TiO}_3 + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_{3(s)} + \text{TiO}_{2(s)}$
Zirconato de Sodio	$\text{Na}_2\text{ZrO}_{3(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_{3(s)} + \text{ZrO}_{2(s)}$
Zirconato de Litio	$\text{Li}_2\text{ZrO}_{3(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_{3(s)} + \text{ZrO}_{2(s)}$

I.4 Reformación de Etanol Combinada con Absorción de CO₂.

Estudios Previos

La adición de CaO como absorbente de CO₂ al proceso de reformación de etanol muestra algunas ventajas tales como mayor concentración de H₂ en el efluente de salida, ahorro de energía debido a una mayor eficiencia térmica y una concentración menor de CO como producto. Así mismo describe que las mejores condiciones de operación para este proceso son: presión atmosférica, temperatura de entre 500-700°C y una relación molar de H₂O/C₂H₅OH mayor a 4. [Comas et al, 2004]

En un estudio realizado al Na₂ZrO₃ se encontró que este absorbente mostró una absorción más rápida en comparación con otros absorbentes, por lo que resulta conveniente la utilización del Na₂ZrO₃ en los procesos de reformación combinada con absorción de CO₂ ya que es de fundamental que las cinéticas de reacción, tanto de la reformación como de la absorción, sean parecidas para llevar a cabo el proceso combinado en un solo paso. [López et al, 2004].

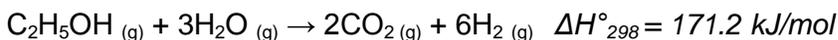
Así mismo otro estudio termodinámico reciente muestra que el Na₂ZrO₃ presenta una mayor estabilidad térmica sobre los demás absorbentes de CO₂. [Escobedo et al, 2008].

Un estudio realizado en el 2008, demostró que al utilizar Li₄SiO₄ en forma de pellets como absorbente de CO₂ en el proceso de reformación de etanol, se obtuvo una concentración de H₂ mayor a 99% y concentración de CO menor del 0.12% a 850 K. [Essaki et al, 2008].

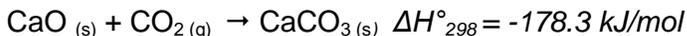
En estudios más recientes utilizó CaO como absorbente de CO₂ en la reformación de etanol con vapor de agua y observó un considerable aumento en la concentración del H₂ en el gas de salida del reactor alrededor de 98-99% así como también una disminución en la concentración de CO y CO₂ de 10-20 ppm a una temperatura de 653°C. [Lysikov et al, 2008].

La reformación de etanol convencional, como ya se ha visto, es una reacción endotérmica. En cambio la reformación de etanol combinada con absorción de CO₂ representa una reacción química exotérmica, a continuación se muestran estas dos reacciones, así como las diferentes reacciones para tres absorbentes de CO₂, los cuales son considerados en la presente investigación, el óxido de calcio (CaO), la dolomita calcinada (CaO*MgO) y el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃), respectivamente.

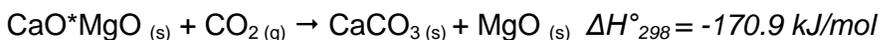
Reformación de etanol con vapor:



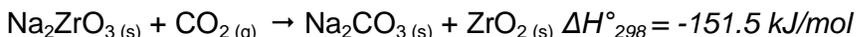
Absorción de CO₂ con CaO:



Absorción de CO₂ con CaO*MgO:



Absorción de CO₂ con Na₂ZrO₃:



Reformación de etanol combinada con absorción de CO₂:



Puede observarse como el resultado de combinar la absorción con la reformación da como resultado una reacción exotérmica, por ello en la reacción combinada se presenta una mayor eficiencia térmica, además del inminente aumento en la producción de hidrógeno, esto debido al principio de Le Chatelier del equilibrio químico, el cual dice que al haber un cambio en la concentración de los productos, las concentraciones de equilibrio sufrirán un desplazamiento hacia el aumento de los mismos, y se crearán unas nuevas concentraciones de equilibrio.

Para este caso en particular, al capturar el CO₂, por medio de un absorbente sólido, se modifica la concentración los productos por lo que el sistema se desplazará hacia el lado derecho de la reacción de reformado, generando una mayor cantidad de H₂.

Los valores de entalpía fueron calculados mediante el programa Outokumpu HSC Chemistry®.

II. JUSTIFICACIÓN

Para la obtención de hidrógeno de alta pureza mediante el mecanismo convencional de reformación de etanol con vapor, es necesario utilizar algún método de purificación de los expuestos anteriormente, esto hace que el proceso se encarezca.

La reformación de etanol combinada con absorción de CO_2 representa un proceso más eficiente para la producción de hidrógeno y dicho proceso tiene en teoría las siguientes ventajas en comparación con el mecanismo sin absorción:

- Obtención de H_2 de alta pureza
- Un proceso más eficiente en un sólo paso
- Variedad de absorbentes sólidos (naturales y sintéticos) disponibles
- Disminución de la formación de coque, el cual afecta el desempeño del catalizador.
- Captura de CO_2 , que es uno de los principales gases de efecto invernadero.

Es por ello que la reformación de etanol combinada con absorción de CO_2 representa un proceso más eficiente para la producción de H_2 .

III. HIPÓTESIS

La captura de CO₂ utilizando un material absorbente sólido (CaO, CaO*MgO, Na₂ZrO₃) durante la reacción de reformación de etanol con vapor, produce un aumento en la cantidad y concentración de hidrógeno.

IV. OBJETIVOS

IV.1 Objetivo General

Producir H₂ de alta pureza por medio de la reformación de etanol con vapor combinada con absorción de CO₂, utilizando un catalizador base níquel soportado en Al₂O₃ así como distintos absorbentes sólidos y evaluar su desempeño en el proceso de reacción.

IV.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar un catalizador base níquel para la reacción de reformación de etanol con vapor de agua.
- Sintetizar y caracterizar los materiales absorbentes de CO₂ utilizados. (CaO, CaO*MgO, Na₂ZrO₃).
- Evaluar en el sistema de reacción del desempeño experimental de los absorbentes de CO₂ utilizados y compararlos con el análisis teórico realizado

V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

V.1 Síntesis del Catalizador Ni/Al₂O₃

El catalizador utilizado fue preparado mediante el método de impregnación incipiente, que consiste en pesar la cantidad estequiométrica en gramos de la sal precursora (Ni(NO₃)₆H₂O), esta cantidad es diluida en 10 ml de agua destilada, formándose una solución acuosa, la cual es impregnada a goteo incipiente sobre una cama de cantidad de gramos estequiométrica de Al₂O₃, la mezcla es secada a 120°C y posteriormente se calcina durante 1 hora a 800°C.

De esta manera se obtiene el NiO/Al₂O₃, el cual es reducido a su fase metálica en el reactor previamente a llevarse a cabo la reacción, mediante de el suministro de un flujo de hidrógeno a razón de 1 ml/min (10%) y 9 ml/min de nitrógeno (N₂) como gas de arrastre, durante 120 minutos.

La Figura 8, nos muestra es esquema de este procedimiento.

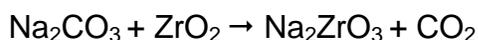


Figura 8. Procedimiento para la síntesis del catalizador Ni/Al₂O₃.

V.2 Síntesis de Materiales Absorbentes

Se sintetizaron y evaluaron tres materiales absorbentes: el óxido de calcio (CaO), la dolomita calcinada (CaO*MgO) y el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃).

Para el caso del CaO y CaO*MgO, únicamente se calcinó por 4 horas a 900°C cada uno de sus precursores, el carbonato de calcio (CaCO₃) y la dolomita (CaCO₃*MgO), respectivamente. En el caso del Na₂ZrO₃ se sintetizó por el método sólido-sólido, mezclando cantidades estequiométricas de carbonato de sodio (Na₂CO₃) y dióxido de zirconio (ZrO₂) seguido de una calcinación a 900°C por 4 horas para conseguir la fase absorbente Na₂ZrO₃. De acuerdo con la siguiente ecuación:



El método de síntesis de estos materiales se describe en el siguiente diagrama:

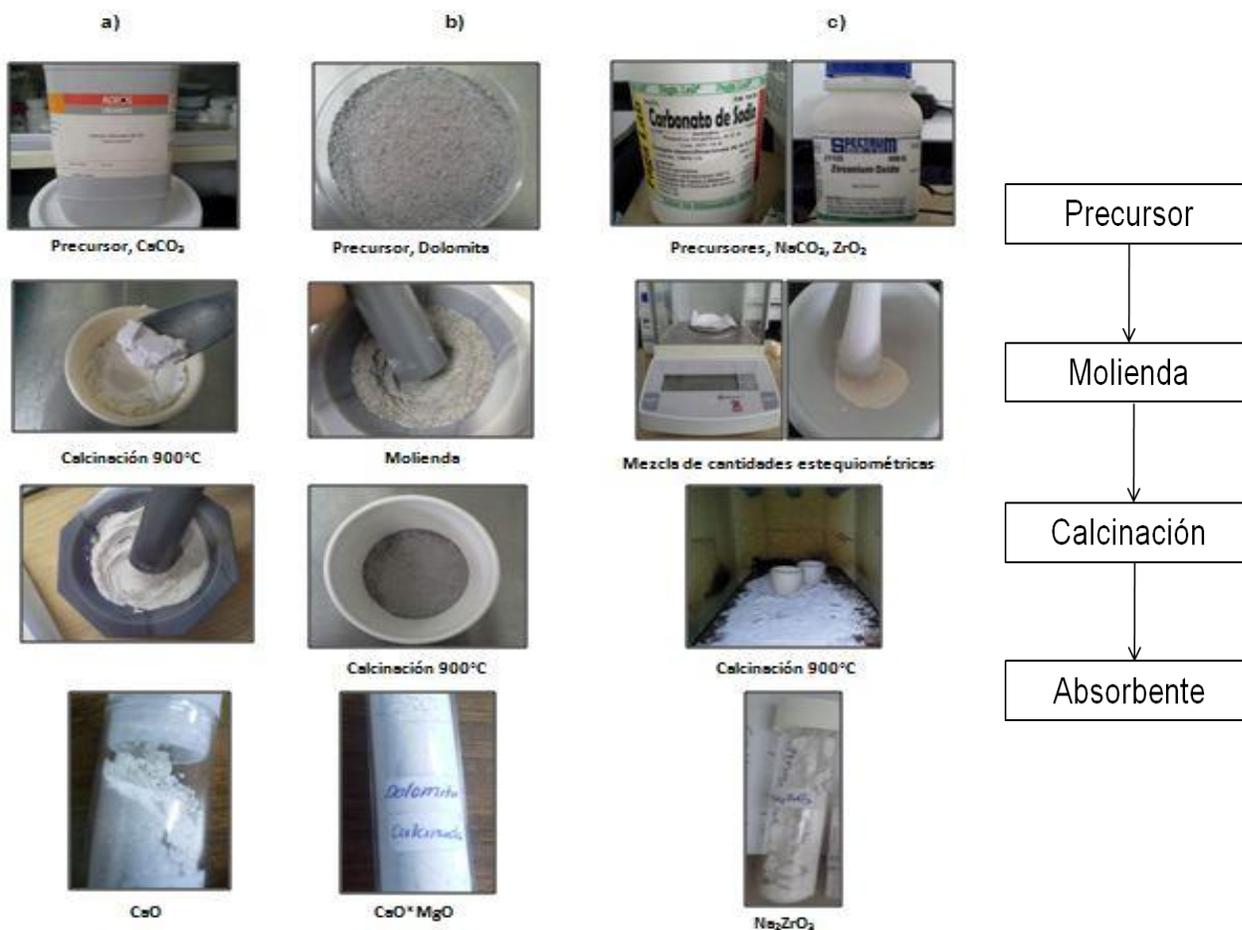


Figura 9. Procedimiento para la síntesis de materiales absorbentes. a) CaO, b) CaO*MgO, c) Na₂ZrO₃.

Una vez obtenidos los absorbentes en forma de polvo de unas cuantas micras de tamaño, se aumentó el tamaño de partícula hasta un tamaño de aproximadamente $590\ \mu\text{m}$ (retenido sobre la malla 30), esto debido a que se decidió utilizar a los absorbentes en forma de pellets para ser alimentados al reactor y así disminuir el volumen que ocupa el absorbente, para evitar problemas de presurización. La Figura 10, muestra el esquema de este procedimiento.



Figura 10. Fabricación de pellets ($590\ \mu\text{m}$) de absorbentes.

V.3 Caracterización de Materiales

Determinación de Fases Cristalinas

La determinación de las fases cristalinas se llevo a cabo utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro de rayos X Panalytical X'PERT PRO MPD con fuente de radiación Cu-K α (1.5406Å). Los difractogramas fueron obtenidos en un intervalo de 2θ de 10 a 80° a un paso de 0.05 ° min⁻¹.

Área Superficial

El área superficial fue determinada mediante la técnica de fisisorción de N₂ utilizando un equipo Autosorb-1, Gas Sorption System (Quantachrome Corporation). El área superficial de los materiales fue calculada por el método de isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Morfología y Composición Elemental

La morfología y composición elemental de los materiales fue determinada mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio electrónico de barrido Jeol 5800LV, equipado con un sistema de EDS (Electron Dispersive Spectroscopy), utilizando una aceleración del voltaje de 15 kV.

Capacidad de Absorción

La capacidad de absorción de los absorbentes de CO₂ fue determinada mediante ciclos de absorción-desorción en una atmósfera de 80% de CO₂ utilizando un equipo TA Instruments Modelo Q500 bajo diferentes condiciones de reacción.

V.4 Sistema de Reacción

Para la evaluación del desempeño tanto de los materiales absorbentes (CaO, CaO*MgO y Na₂ZrO₃) como del catalizador se utilizó un sistema en el que se lleva a cabo la reacción de reformación de etanol y de absorción de CO₂ en un solo paso. Este sistema consiste en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable con un diámetro interno de 9.2 mm, empacado con mezclas de 0.2 gr de catalizador y las cantidades estequiométricas calculadas de absorbente de CO₂ utilizado, para la duración de las reacciones de reformación combinada con absorción, antes mencionadas.

Los materiales fueron cargados en el reactor sobre una malla de acero inoxidable y soportados sobre una cama de lana de cuarzo (Elantech® quartz wool), la temperatura de reformación fue alcanzada mediante un horno tubular (Termolyne 21100). Previamente a la evaluación de la reacción de reformación, el catalizador fue activado (reducción de la fase activa) mediante una corriente de 10% H₂/N₂ Vol y regulada por controladores máxicos (Brooks instruments) durante 2 horas a 600°C.

La mezcla de reactivos es alimentada mediante una bomba microdosificadora (Teledyne ISCO Model 100DX). Esta mezcla líquida es posteriormente evaporada a 180°C a través de un Precalentador equipado con control de temperatura y localizado previo a la entrada de alimentación del reactor; la mezcla es transportada en fase gas hasta el reactor por un gas portador de N₂.

Los gases producto se mantienen a una temperatura de 180°C, para evitar condensación, a través de un sistema de calentamiento que se encuentra previo a la entrada del cromatógrafo. Finalmente, estos gases se monitorean utilizando un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer Clarus 500) equipado con inyección automática y se cuantifican calibrando cada gas del producto.

La separación de los compuestos se lleva a cabo a través de una columna empacada con Porapak Q y son analizados mediante las señales arrojadas por los detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de flama (FID), los cuales se encuentran bajo un arreglo en serie.

En las Figuras 10 y 11 se muestra un esquema de la disposición del sistema de reacción utilizado para la evaluación de los materiales durante la reacción de reformación de etanol con vapor de agua combinada con la absorción de CO₂.

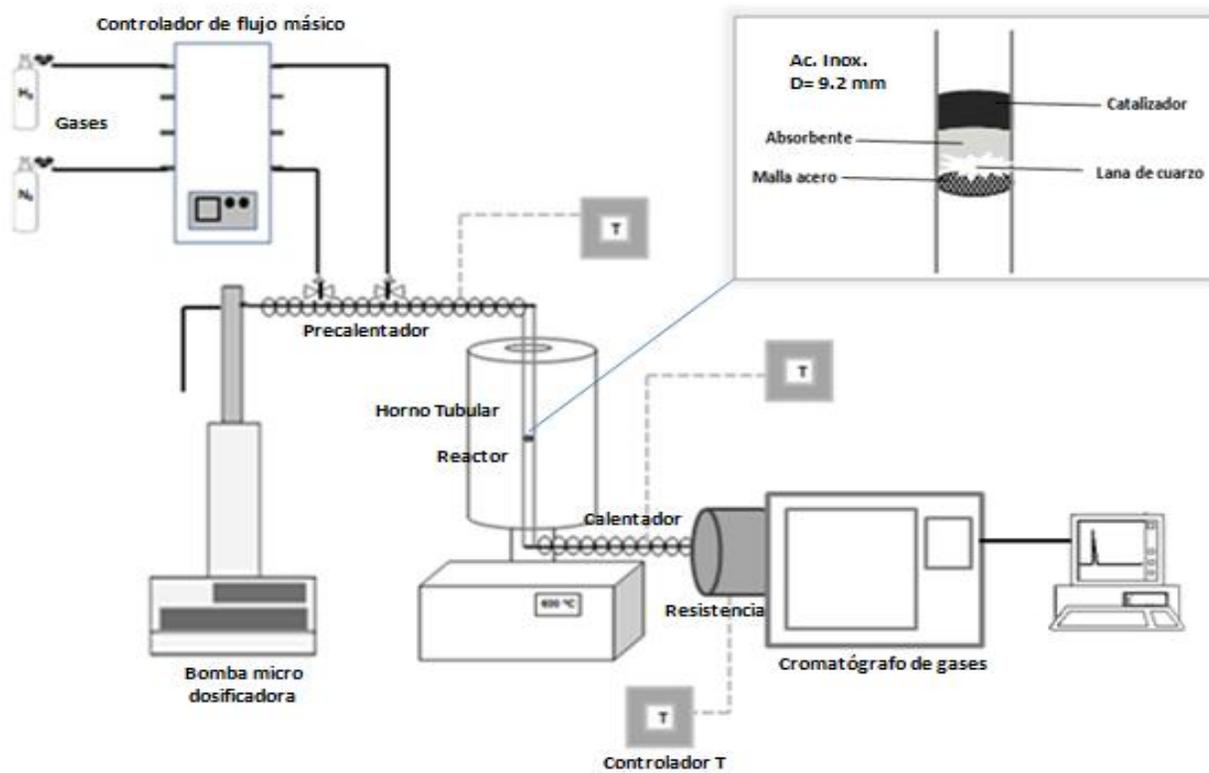


Figura 11. Esquema que muestra la disposición de los equipos del sistema de reacción.



Figura 12. Fotografía del sistema de reacción.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1 Resultados del Análisis Termodinámico

Se llevó a cabo un estudio termodinámico teórico de las concentraciones en equilibrio de los compuestos involucrados en las distintas reacciones evaluadas en esta investigación, mediante el programa Outokumpu HSC Chemistry. La Tabla 7 muestra las energías libres de Gibbs para esta reacción. Se observa que dicha reacción es posible a partir de los 200 °C, ya que a esta temperatura la energía libre toma un valor negativo, lo cual indica que es un proceso posible. Sin embargo, los estudios previos antes mencionados en la sección I.4 indican que la cinética de la reacción de reformado es más rápida a temperatura > 400 °C.

Tabla 5. Energía libre de Gibbs para la reacción de reformación de etanol con vapor.

T (°C)	ΔG (kJ)
0	73.9
100	36.9
200	-2.03
300	-42.3
400	-83.7
500	-125.7
600	-168.18
700	-211.1
800	-254.2
900	-297.6

La Figura 13, presenta los resultados teóricos de composiciones en equilibrio para la reacción de reformación de etanol con vapor, bajo cantidades estequiométricas. En esta figura puede observarse que la mayor producción de H₂ en moles es a temperaturas entre 750 y 800 °C.

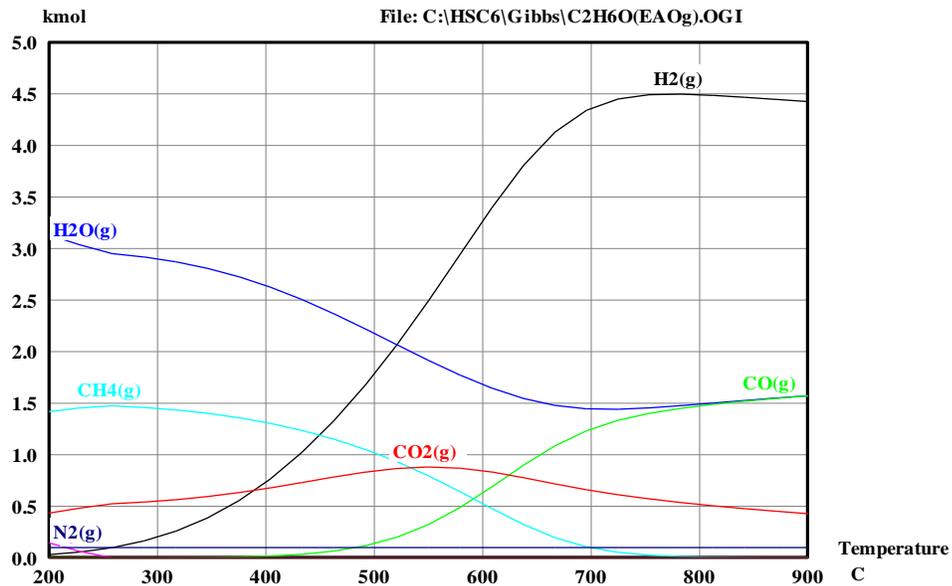
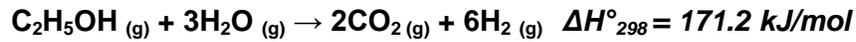


Figura 13. Composiciones en el equilibrio para la reacción de reformación de etanol.

Según la bibliografía revisada, el mayor rendimiento de H_2 en la reacción anterior se alcanza a relaciones molares de alimentación de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mayores a 3. Para determinar la relación a utilizar en la experimentación, se realizó un estudio del efecto de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en los moles de H_2 producido. La Figura 14 presenta este estudio. Se observa que a relaciones molares de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > 3$, se obtienen rendimientos mayores de H_2 ; sin embargo, se eligió la relación de 6, ya que a partir de ésta, el aumento de moles de H_2 no es significativo y además el uso de relaciones mayores implica mayor gasto de energía térmica, por la naturaleza endotérmica de la reacción.

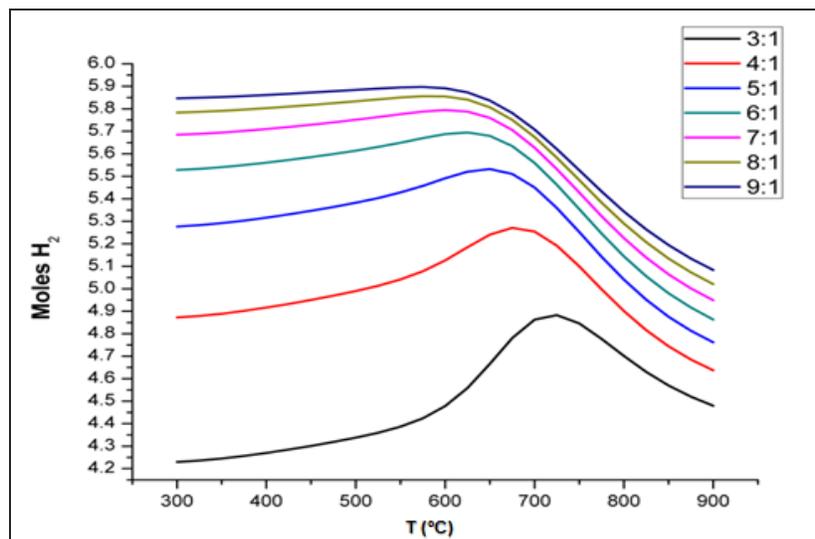


Figura 14. Efecto de la relación molar de alimentación $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Por otro lado, el efecto de la relación molar de alimentación $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ también se aprecia en la temperatura, ya que a medida que se incrementa esta relación, la temperatura de mayor producción de H_2 disminuye hasta 600°C .

La Figura 15, muestra los resultados teóricos de composiciones en equilibrio para la reacción de reformación de etanol combinada con absorción de CO_2 utilizando como absorbente CaO y una relación molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ de 6.

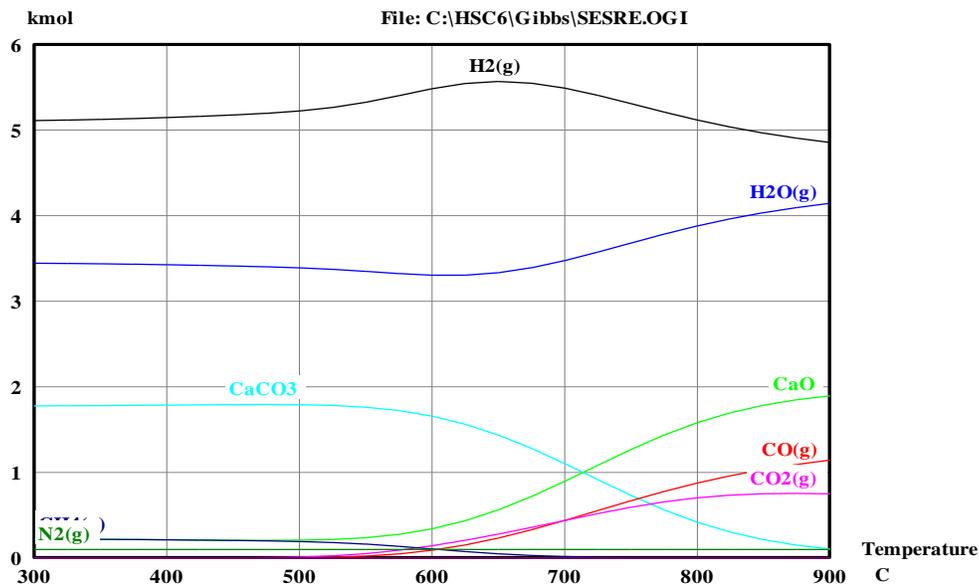


Figura 15. Composiciones en el equilibrio para la reacción de reformación de etanol combinada con absorción de CO_2 , utilizando CaO como absorbente.

De este análisis se observó que la temperatura óptima de operación es de 600°C ya que después de esta temperatura el absorbente comienza a regenerarse, dejando de absorber el CO_2 . Así mismo, se aprecia un considerable aumento en la producción de H_2 (5.48 moles) y una cantidad mínima de subproductos (0.144 moles de CO_2 , 0.091 moles de CO y 0.107 moles de CH_4). Este comportamiento termodinámico puede explicarse por el Principio del Equilibrio Químico de Le´Chatelier, el cual fue descrito en la sección I.4.

La Figura 16, muestra los resultados teóricos de composiciones en equilibrio para la reacción de reformación de etanol combinada con absorción de CO₂ con absorbente CaO*MgO una relación molar de H₂O/C₂H₅OH de 6.

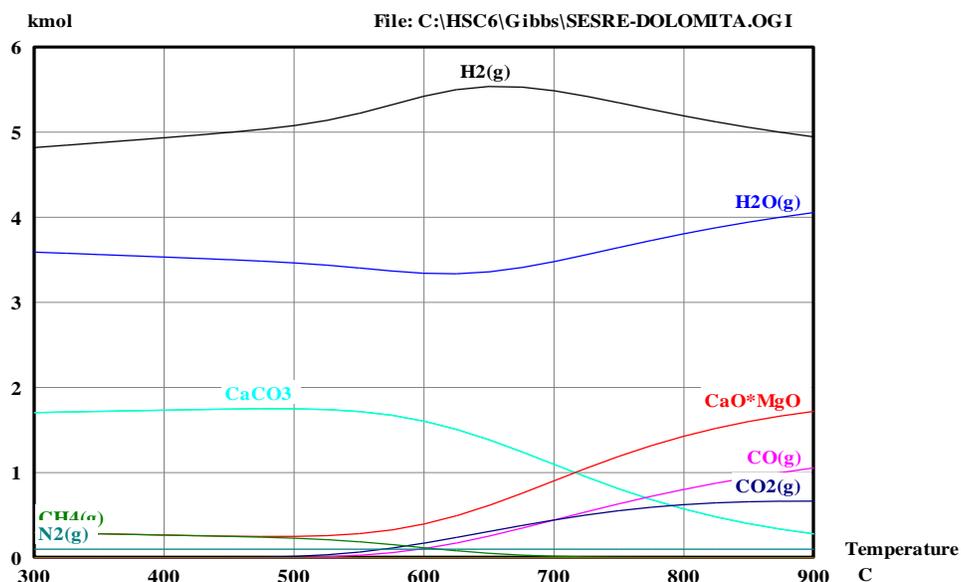


Figura 16. Composiciones en el equilibrio para la reacción de reformación de etanol combinada con absorción de CO₂, utilizando CaO*MgO como absorbente.

De este análisis se observó que al igual que con CaO, la temperatura óptima de operación es de 600°C ya que después de esta temperatura el absorbente comienza a regenerarse, dejando de absorber el CO₂.

Al igual que con el CaO, en la reacción de reformación de etanol combinada con absorción utilizando CaO*MgO como absorbente hay un incremento en la producción de moles de H₂ (5.42 moles) y una disminución en los moles de subproductos (0.171 de CO₂, 0.106 moles de CO y 0.118 moles de CH₄).

La Figura 17, muestra los resultados teóricos de composiciones en equilibrio para la reacción de reformación de etanol combinada con absorción de CO₂ utilizando como absorbente Na₂ZrO₃ y una relación molar de H₂O/C₂H₅OH de 6.

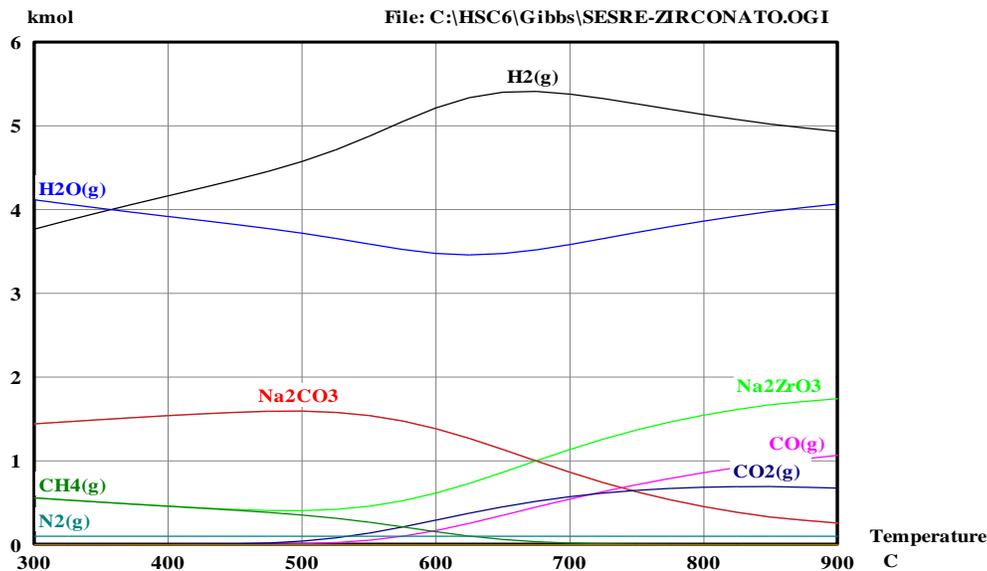


Figura 17. Composiciones en el equilibrio para la reacción de reformación de etanol combinada con absorción de CO₂, utilizando Na₂ZrO₃ como absorbente.

De este análisis se observó que al igual que con el CaO y CaO*MgO, la temperatura óptima de operación es de 600°C ya que después de esta temperatura el absorbente comienza a regenerarse, dejando de absorber el CO₂.

Al igual que con el CaO y CaO*MgO, en la reacción de reformación de etanol combinada con absorción de CO₂, utilizando Na₂ZrO₃ como absorbente, hay un incremento en la producción de moles de H₂ (5.21 moles) y una disminución en los moles de subproductos (0.293 moles de CO₂, 0.168 moles de CO y 0.155 moles de CH₄).

VI.2 Resultados de las Condiciones de Operación Experimental

Debido a que la estequiometría de la reacción combinada obliga a que los gramos de material absorbente sean una considerable cantidad para un tiempo de reacción de 2 horas, se fijó el volumen del reactor en 3 cm^3 de los cuales 2.5 cm^3 corresponden al absorbente ($\approx 1.7 \text{ gr}$ según el absorbente utilizado) y 0.5 cm^3 corresponden al catalizador (0.2 gr).

Para evitar problemas de presurización del reactor, se modificó el tamaño de partícula del absorbente de unas cuantas micras a $590 \mu\text{m}$ (se retienen sobre la malla 30). Este procedimiento fue descrito en la sección V.2.

Según estudios previos realizados en la reformación de etanol combinada con absorción de CO_2 , se encontró que disminuyendo la velocidad espacial, aumenta la conversión de etanol y la selectividad hacia el H_2 y CO_2 , mientras que la selectividad hacia CO y CH_4 , disminuye. [Benito et al, 2006]. Esto debido a que a mayores tiempos de contacto, la actividad de los catalizadores se incrementa ya que la interacción de las moléculas de etanol y agua con el catalizador aumenta. [Sahoo et al, 2007]. En base a estos estudios se varió la velocidad espacial para observar su efecto tanto en la reformación de etanol como en la reformación combinada con absorción. La Figura 18 muestra el efecto de la velocidad espacial para la reformación y la Figura 19 muestra el efecto en la reacción combinada. Concluyendo que una velocidad espacial adecuada tanto para la reacción de reformación como para la combinada es la de $\approx 414 \text{ h}^{-1}$.

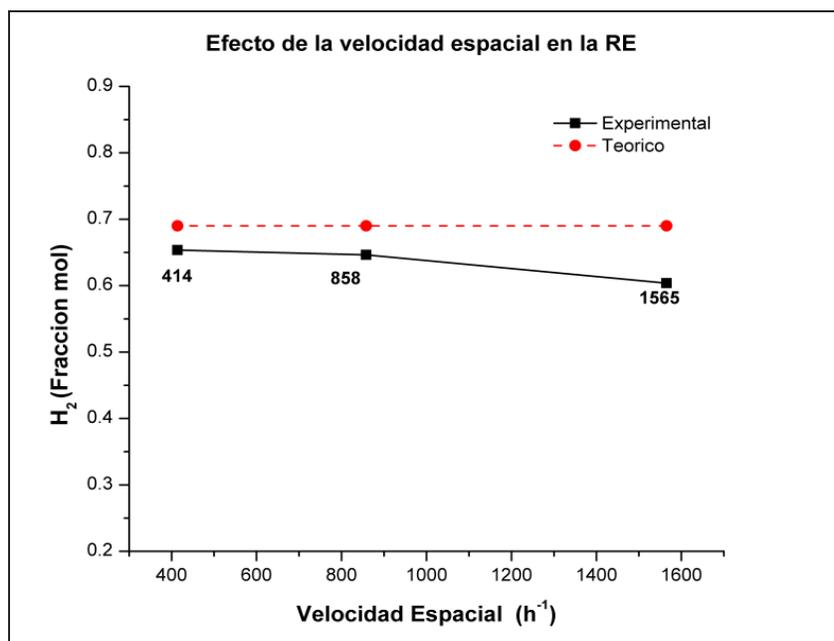


Figura 18. Efecto de la velocidad espacial en la reformación de etanol.

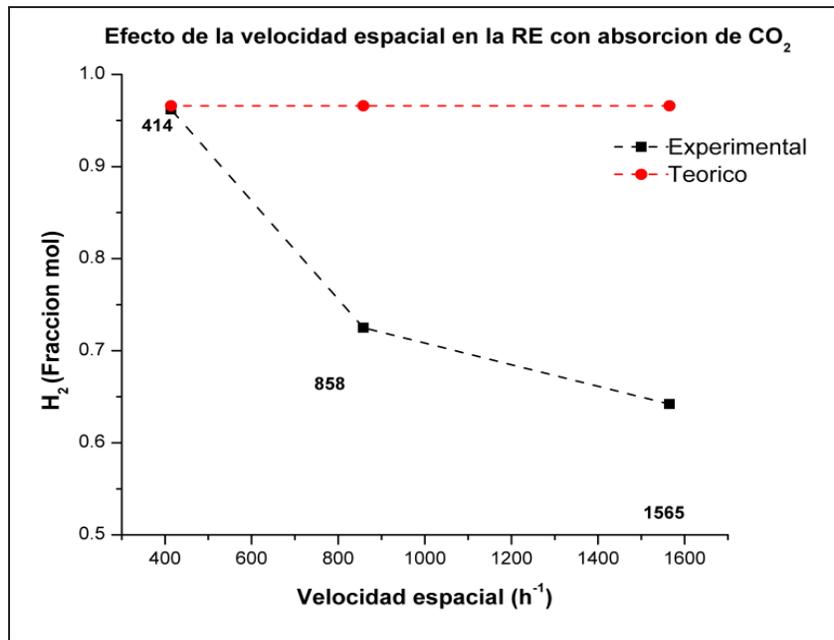


Figura 19. Efecto de la velocidad espacial en la reformación de etanol combinada con absorción de CO₂.

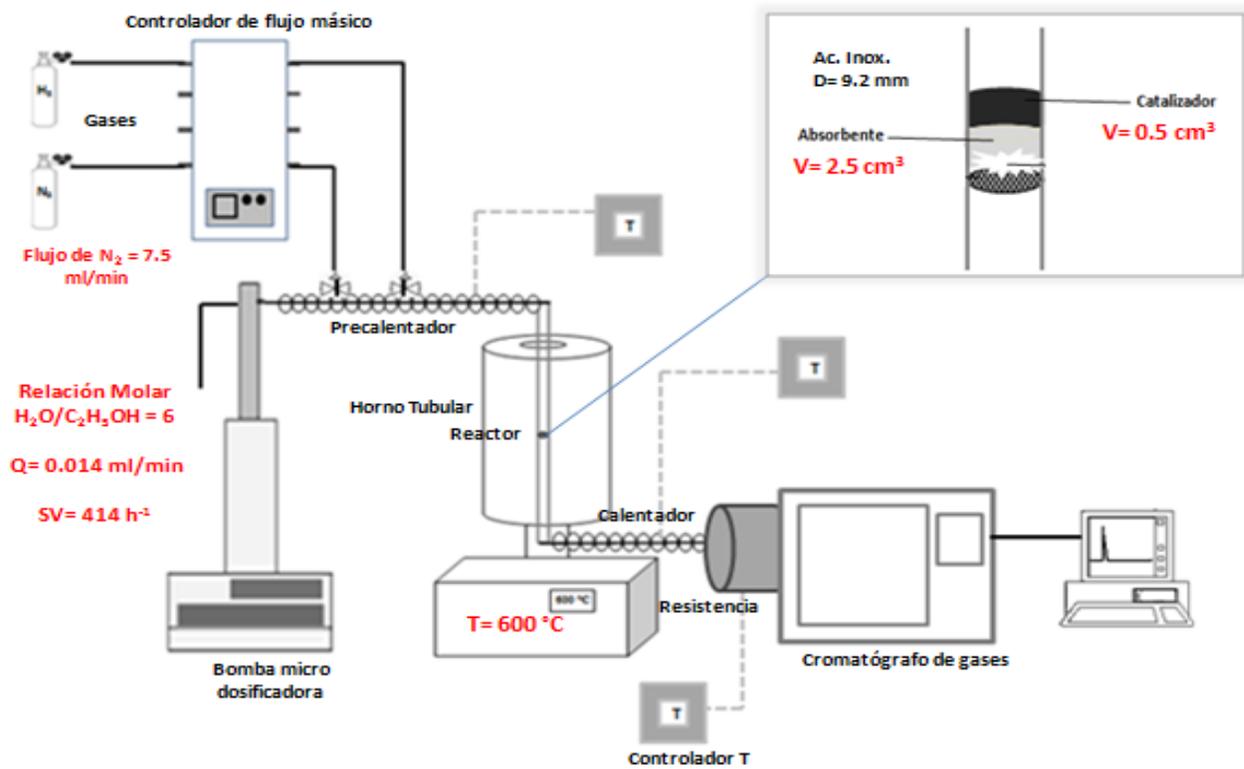


Figura 20. Sistema de reacción bajo las condiciones de operación determinadas experimentalmente.

VI.3 Resultados de Caracterización de Materiales

❖ Área superficial

En cuanto a la determinación del área superficial del catalizador y los absorbentes, los resultados se muestran en la Tabla 5, en la cual se observa que el catalizador presenta una elevada área superficial en comparación con los materiales absorbentes, ya que en la superficie del catalizador se da la reacción de reformado y por ello se requiere un alta área superficial, no siendo así en el caso de los absorbentes, cuya reacción corresponde a una del tipo sólido-gas, en la que los materiales cambian de fase conforme avanza la reacción.

Tabla 6. Resultados de área superficial.

Material	Área Superficial (m ² /gr)	
	Antes de reacción	Después de reacción
Ni/Al ₂ O ₃	125	125
CaO	7.36	-----
CaO*MgO	8.51	-----
Na ₂ ZrO ₃	1.88	-----

Los resultados del análisis son consistentes con las características de los materiales. También se observa que el catalizador conserva su área superficial aún después de la reacción, lo cual es una de las cualidades más importantes del catalizador para ser empleado en la reacción de reformación de etanol.

❖ Fases Cristalinas (Antes de Reacción)

Se realizó DRX al catalizador y absorbentes antes de la reacción de reformación para determinar las fases cristalinas presentes. El patrón de difracción de la muestra NiO/Al₂O₃ se muestra en la Figura 21, donde se aprecia las señales de difracción correspondientes a γ -Al₂O₃ así como para la fase NiO, que corresponde al catalizador antes de reacción.

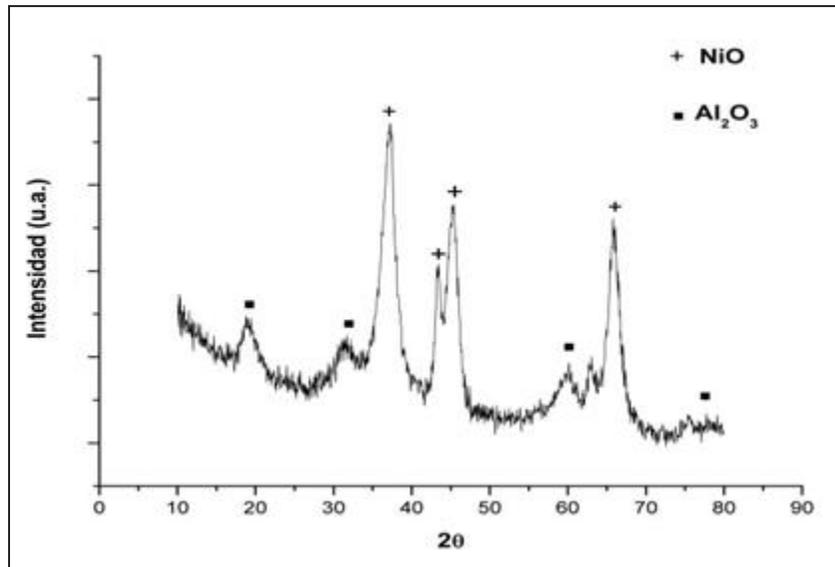


Figura 21. Diffractograma del catalizador NiO/Al₂O₃

Las señales de DRX de los absorbentes de CO₂ se muestran a continuación. En la Figura 22, se muestra el diffractograma correspondientes a la fase CaO.

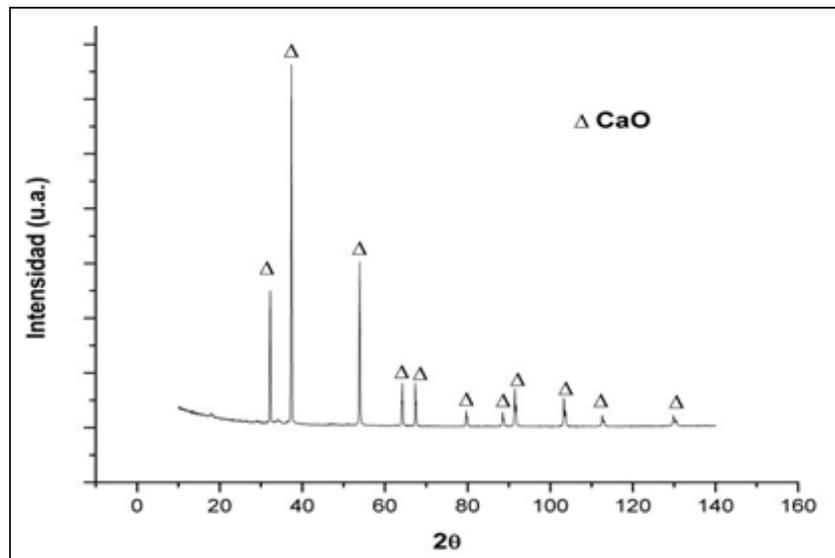


Figura 22. Diffractograma del absorbente CaO.

Para la dolomita calcinada ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$) el difractograma presenta los picos de difracción correspondientes a las fase CaO y las de la fase MgO , características de éste mineral calcinado (Figura 23).

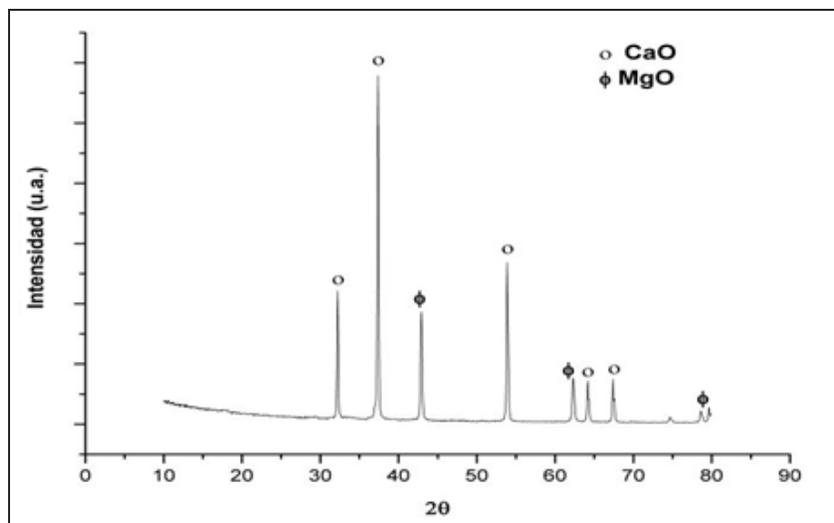


Figura 23. Difractograma del absorbente $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$.

La Figura 24 revela el patrón de DRX de Na_2ZrO_3 mostrando los picos característicos de esta fase.

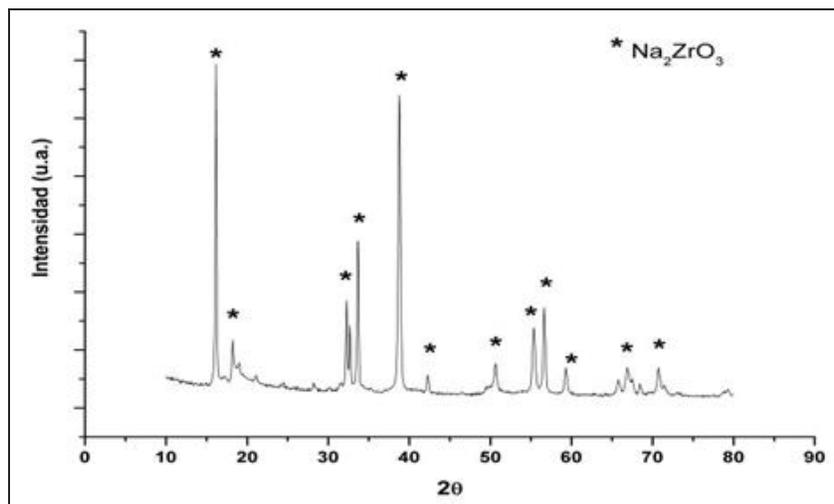


Figura 24. Difractograma del absorbente Na_2ZrO_3 .

En base a estos difractogramas, puede concluirse que para los tres absorbentes el método de síntesis fue el adecuado para la obtención de la fase deseada.

❖ Fases Cristalinas (Después de Reacción)

El análisis de DRX de la muestra Ni/Al₂O₃ después de 4 horas de reacción se muestra en la Figura 25, la cual muestra los picos característicos de γ -Al₂O₃ presente como soporte del catalizador y los picos del Ni metálico (fase activa).

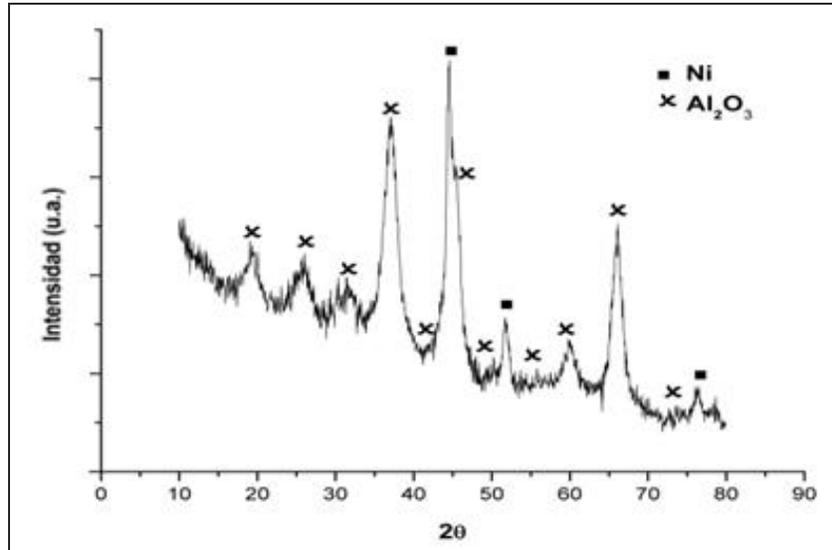


Figura 25. Diffractograma del catalizador Ni/Al₂O₃.

En el diffractograma correspondiente a la mezcla de absorbente CaO con el catalizador (Figura 26), se observan picos de difracción de la fase CaCO₃ la cual aparece debido a la carbonatación del CaO al capturar el CO₂, demostrando así que la reacción de carbonatación se lleva simultáneamente a la de reformado. Se puede observar trazas de CaO, que pueden atribuirse a que quedaron partículas de absorbente sin reaccionar por problemas difusionales.

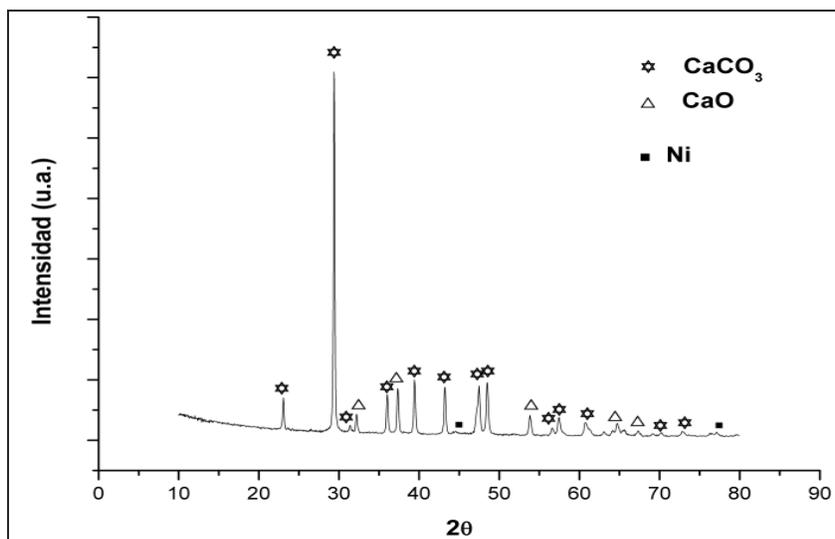


Figura 26. Diffractograma de la mezcla de absorbente CaO y catalizador Ni/Al₂O₃.

En el difractograma de la mezcla del absorbente $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ con catalizador (Figura 27), se observan señales correspondientes a CaCO_3 , resultado de la carbonatación del CaO presente en el $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ durante la reacción, además de picos de difracción del MgO así como Ni metálico, fase activa del catalizador.

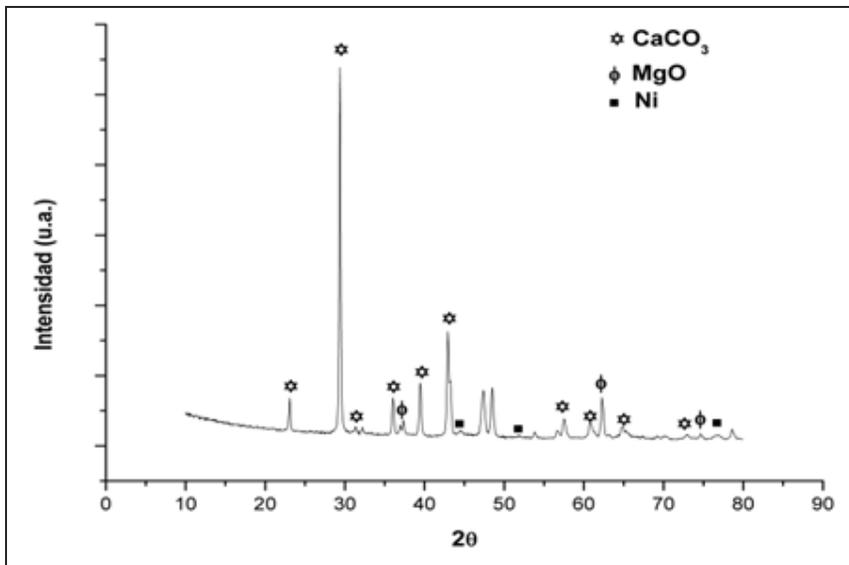


Figura 27. Difractograma de la mezcla de absorbente $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ y catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En la mezcla de absorbente Na_2ZrO_3 con $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 28) se observan los picos de difracción del ZrO_2 así como los de Na_2CO_3 , además del Ni metálico. A diferencia del CaO , para este caso y el anterior, no se aprecia material absorbente sin carbonatar, lo que se considera un indicio del buen desempeño de estos materiales.

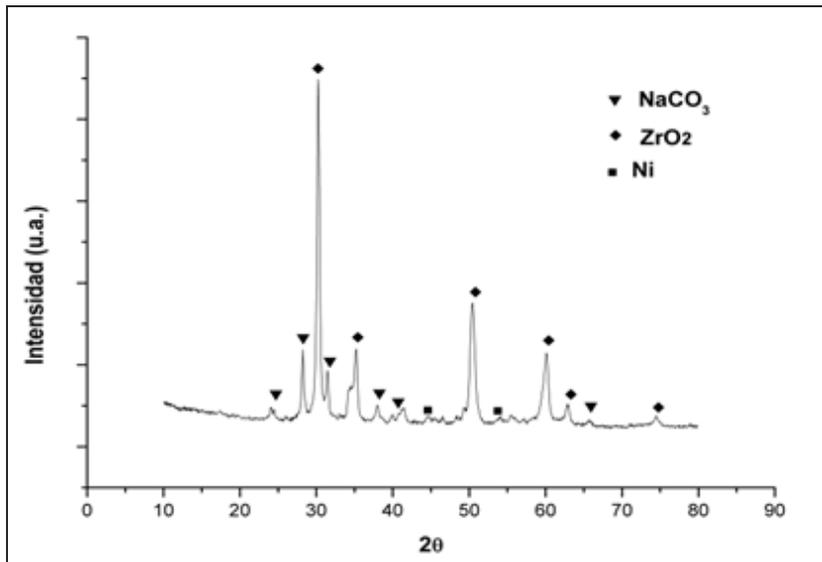


Figura 28. Difractograma de la mezcla de absorbente Na_2ZrO_3 y catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La ausencia de señales de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede ser atribuido a la baja cristalinidad de que presenta este material, como puede observarse en las Figuras 26, 27 y 28.

❖ Morfología del Catalizador (Antes de Reacción)

Las micrografías que se muestran en la Figura 29, corresponden al material NiO/Al₂O₃, a dos diferentes magnificaciones. En estas imágenes se pueden observar aglomerados con una distribución de tamaño de entre 2 a 5 μm. Las partículas que conforman estos aglomerados, presentan una morfología esferoidal y un tamaño de partícula entre 200 y 300 nm.

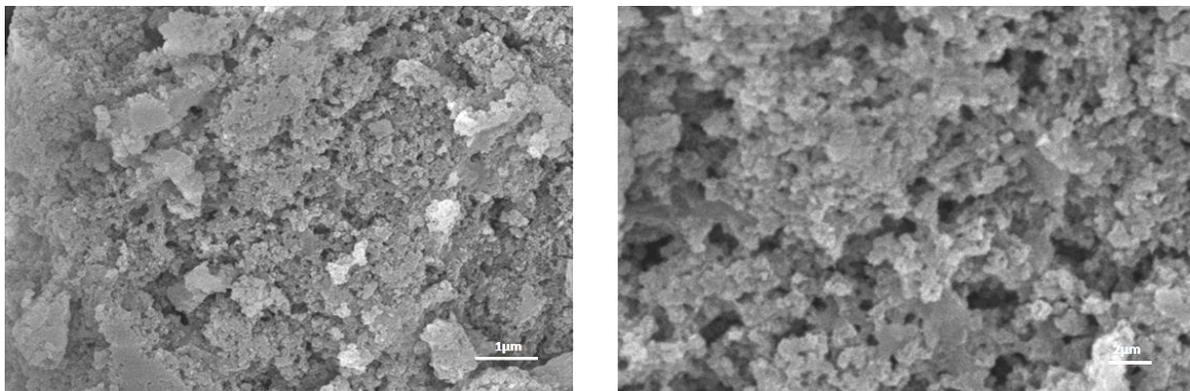


Figura 29. Micrografías del catalizador NiO/Al₂O₃, tomadas a: a) 5KX, b) 15KX.

❖ Morfología del catalizador (Después de Reacción)

Las micrografías de la Figura 30, corresponden al catalizador Ni/Al₂O₃, una vez ocurrida la reacción. En estas imágenes puede observarse material sinterizado en pequeña proporción, ya que los aglomerados son de mayor tamaño, este comportamiento se atribuye a la exposición combinada de temperatura y agua.

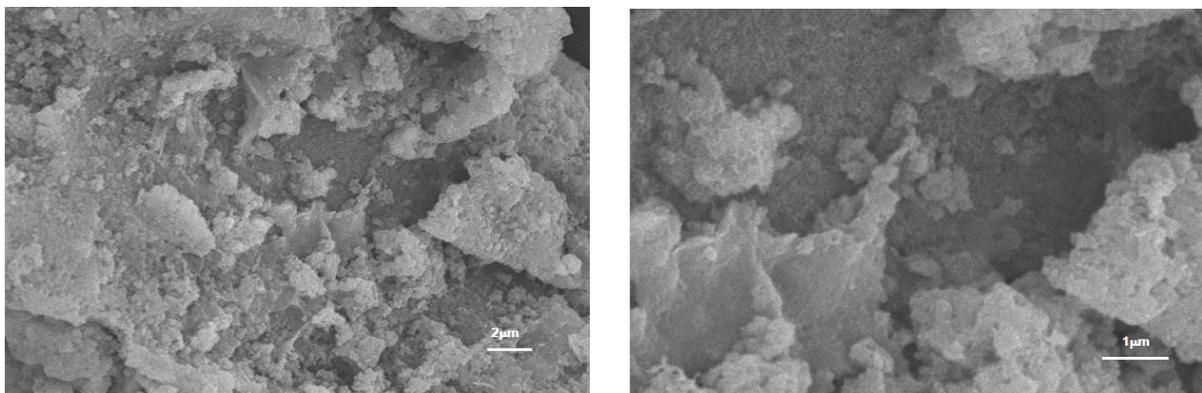


Figura 30. Micrografías del catalizador Ni/Al₂O₃, tomadas a: a) 5KX, b) 15KX.

❖ Composición Elemental del Catalizador (Antes de Reacción)

Mediante la técnica EDS fue determinada la composición elemental del catalizador. En la Figura 31 se presentan los resultados que arroja el equipo, donde la cantidad de Ni metálico es de 21%. Este resultado es congruente, dado que aún se encuentra como NiO.

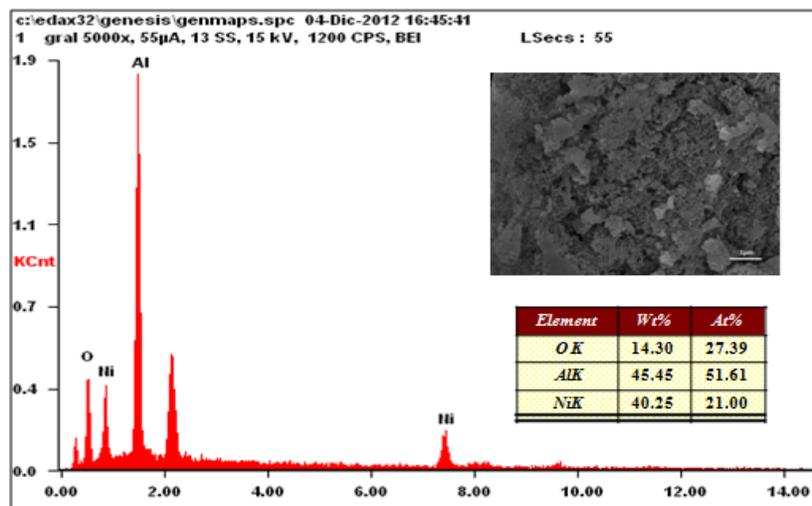


Figura 31. Resultados del análisis elemental por EDS del NiO/Al₂O₃.

❖ Composición Elemental del Catalizador por EDS (Después de Reacción)

En la Figura 32 se presenta el resultado del análisis por EDS, donde se determinó la carga de metal activo presente en el catalizador Ni/Al₂O₃, después de haber sido reducido in situ en el reactor y después de llevarse a cabo la reacción. La cantidad que corresponde como Ni metálico (24.9%) es la que se esperaba según el cálculo estequiométrico utilizado para la síntesis.

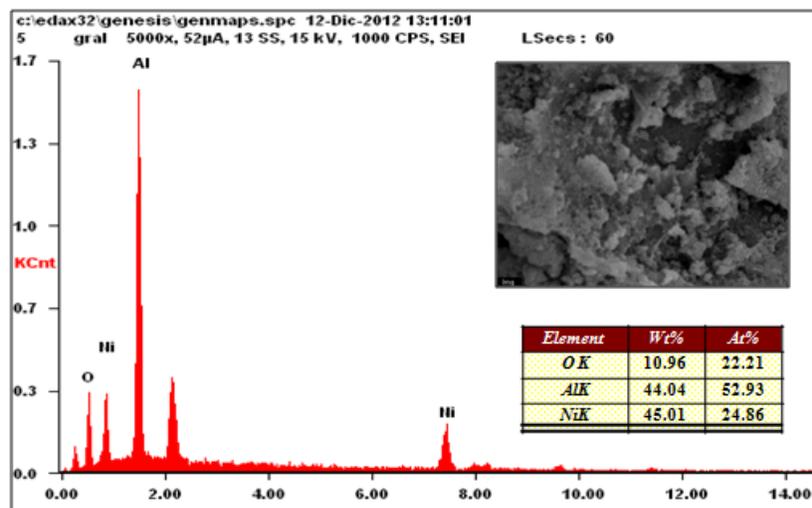


Figura 32. Resultados del análisis elemental por EDS del Ni/Al₂O₃.

❖ Mapeo Elemental del Catalizador (Antes de Reacción).

En la Figura 33, se presenta la imagen por MEB y el mapeo de los elementos de Al, O y Ni, del catalizador antes de reacción, donde el Ni se aprecia con una buena dispersión sobre el soporte. Una buena dispersión de la fase activa, asegura que toda el área superficial trabaja durante la reacción.

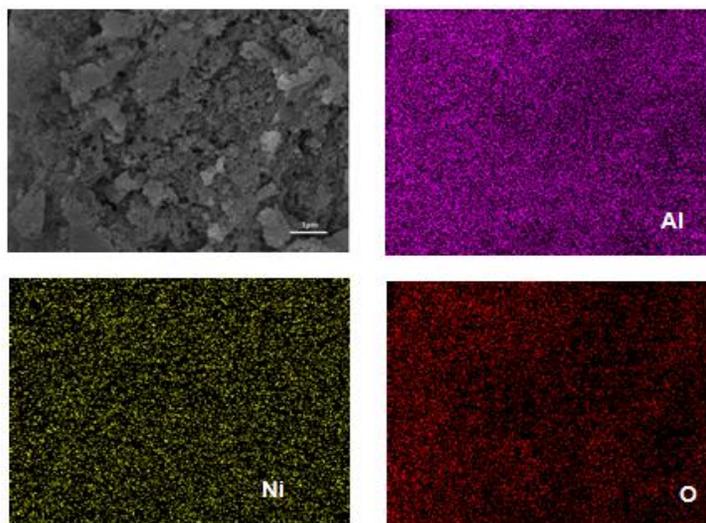


Figura 33. Mapeo elemental al catalizador NiO/Al₂O₃.

❖ Mapeo Elemental del Catalizador (Después de Reacción).

En la Figura 34, se muestran los resultados del mapeo elemental después de la reacción, donde se observa que la dispersión del metal en el soporte sigue siendo buena, a pesar de que la imagen de MEB revela un proceso de sinterizado.

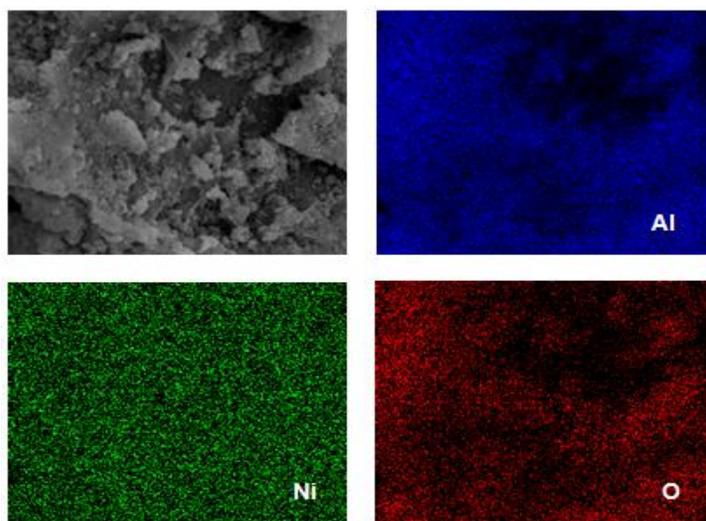


Figura 34. Mapeo elemental al catalizador Ni/Al₂O₃.

❖ Morfología de los absorbentes

La Figura 35 muestra micrografías a dos distintas magnificaciones, 5KX (lado izquierdo) y 15 KX (lado derecho), de los materiales absorbentes utilizados.

La Figura 35a, corresponde a la micrografía del CaO. Puede apreciarse un material con un alto grado de aglomeración que puede ser atribuido a un proceso de sinterizado que se presenta durante la obtención del CaO. La Figura 35b, presenta las imágenes de MEB de CaO*MgO, al igual que para el CaO se aprecia aglomerados aunque de menor tamaño, esto debido a que el proceso de sinterizado puede ser inhibido por el MgO presente. [Escobedo et al 2008]. En la Figura 35c, donde se presentan las imágenes de MEB del Na₂ZrO₃ se observan aglomerados bien definidos y de un tamaño entre 2 y 5 μm cuya formación pueden ser asociados al proceso de síntesis.

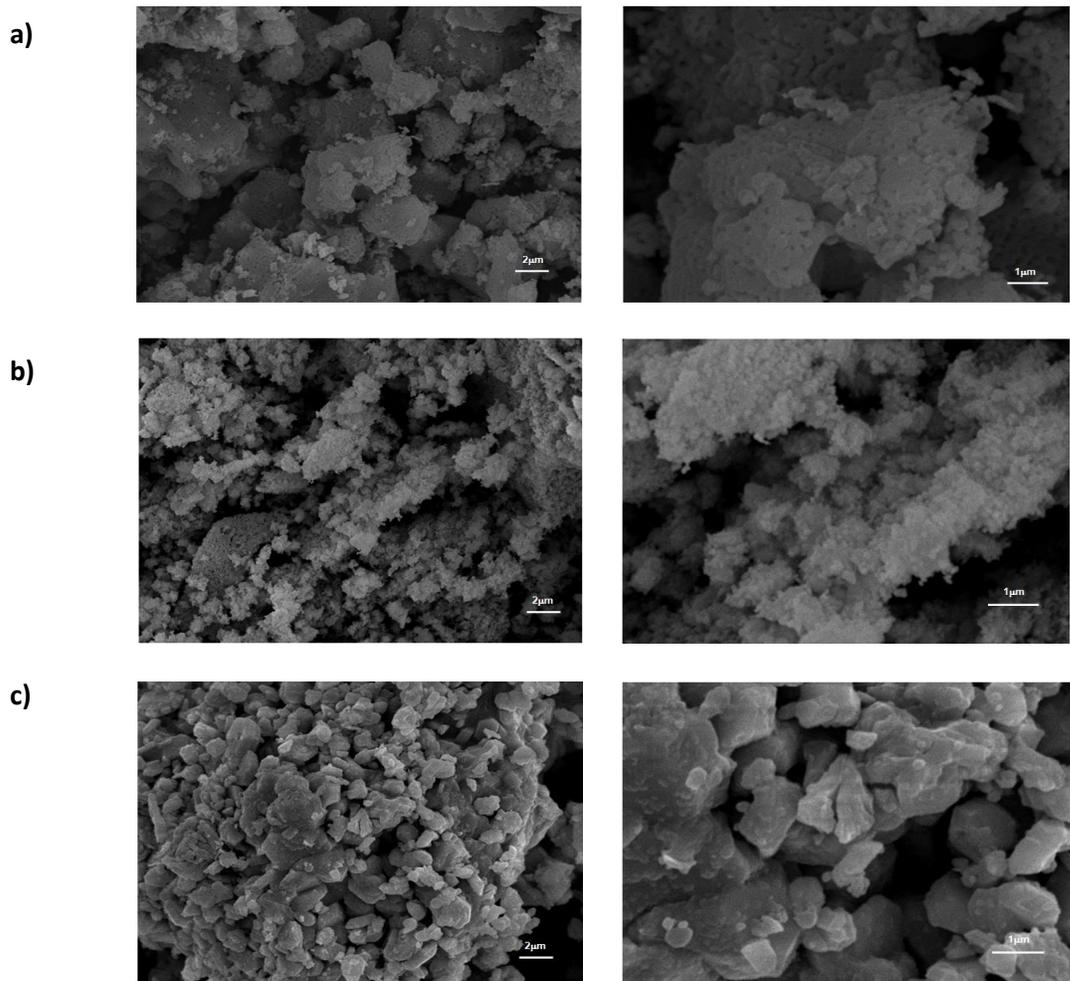


Figura 35. Morfología de los absorbentes. a) CaO. b) CaO*MgO. c) Na₂ZrO₃.

❖ Capacidad de Absorción

En las Figuras 36, 37 y 38 se muestra el ciclo de absorción-regeneración para cada uno de los absorbentes a una isoterma de 600 °C, bajo una atmósfera de 80% de CO₂ por 2 horas. Posteriormente se inicia el proceso de regeneración a 900°C.

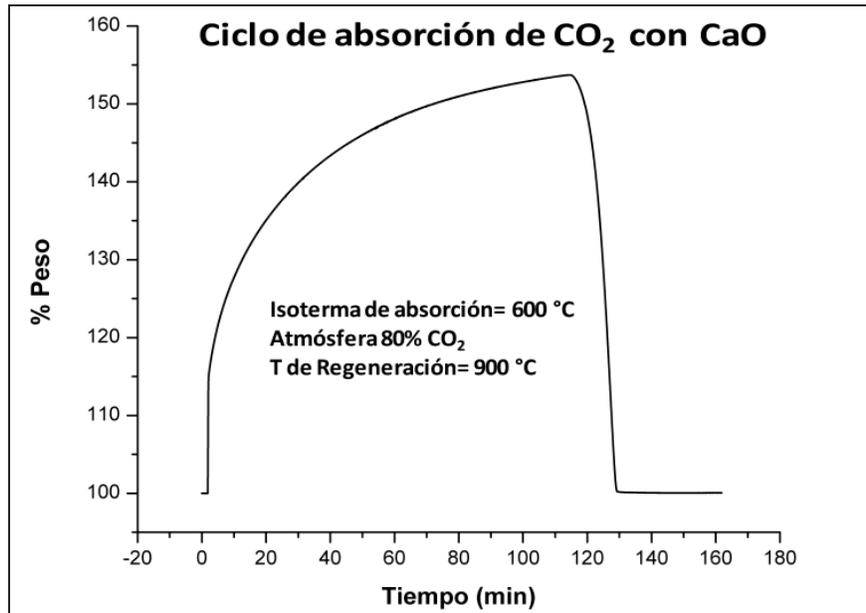


Figura 36. Ciclo de absorción-regeneración para CaO.

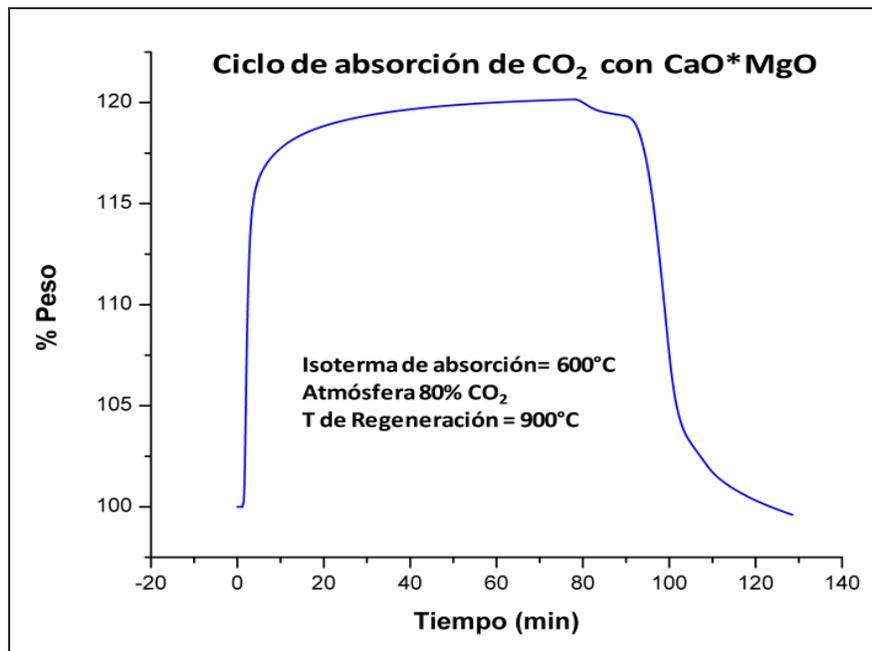


Figura 37. Ciclo de absorción-regeneración para el CaO*MgO.

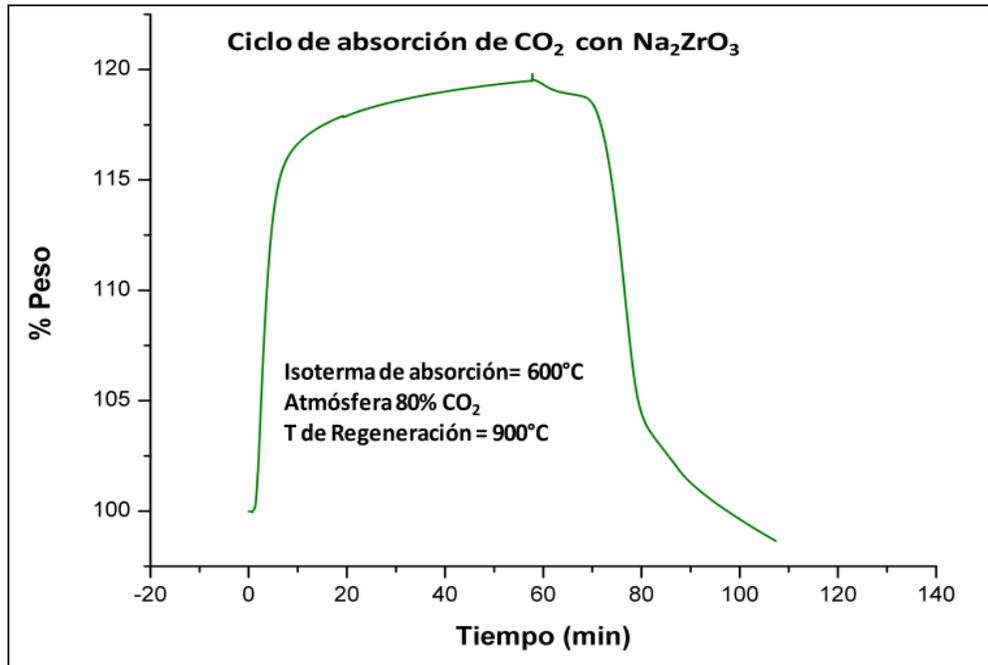


Figura 38. Ciclo de absorción-regeneración para el Na₂ZrO₃.

En la Tabla 6, se compara el porcentaje de absorción teórico contra el experimental para los absorbentes, bajo las mismas condiciones de absorción y se calcula la eficiencia obtenida a 2 horas de reacción. Para el caso del CaO y de CaO*MgO el valor experimental de sus eficiencias sólo alcanza el 64 y 44% respectivamente. Sin embargo, para el Na₂ZrO₃ su desempeño experimental presenta una eficiencia de 83%. Esto puede deberse a que la cinética de absorción del Na₂ZrO₃ es más rápida comparada con la que presentan los otros absorbentes. Esta diferencia en las cinéticas de absorción que presentan los materiales, puede ser atribuida a los diferentes grados de sinterización que presenta cada uno de estos (que se observó por MEB) y que estos a su vez ocasionan problemas difusionales.

Tabla 7. Capacidad de absorción de los materiales absorbentes.

Material	Absorción de CO ₂		
	Teórico (%)	Experimental (%)	Eficiencia (%)
CaO	78	50	64
CaO*MgO	45	20	44
Na ₂ ZrO ₃	23	19	83

VI.4 Resultados de la Evaluación Catalítica

Mediante el sistema de reacción descrito anteriormente fueron evaluados el catalizador y los materiales absorbentes, en función al porcentaje de H₂ producido y al del efluente de gases producto, en base seca. Los resultados de esta evaluación fueron comparados con los valores teóricos realizados en el estudio termodinámico previamente realizado mediante Outokumpu HSC Chemistry®.

En la Figura 39 se presenta la composición del gas producto de la reacción de reformación de etanol con vapor, utilizando una relación molar de alimentación H₂O/C₂H₅OH de 6 y una temperatura de operación de 600°C.

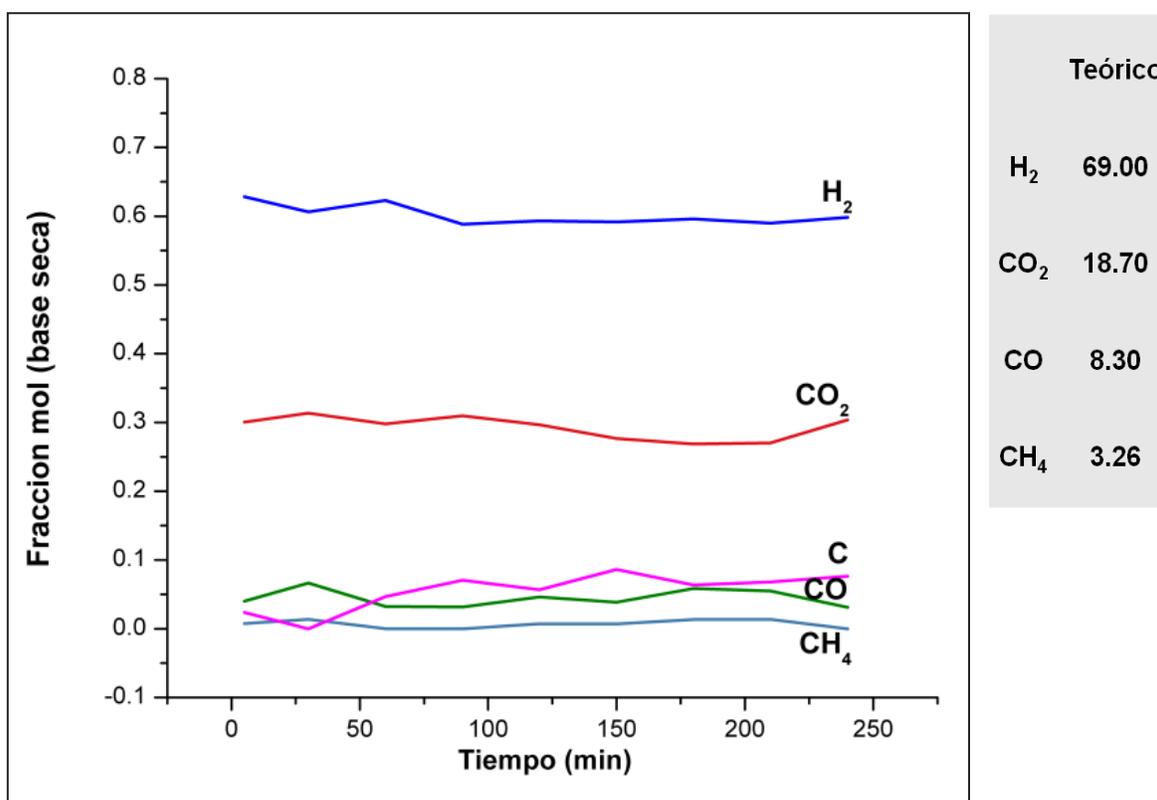


Figura 39. Resultados de la evaluación del catalizador en el sistema de reacción.

Puede observarse que los valores experimentales difieren de los valores teóricos obtenidos del análisis termodinámico (tabla adjunta a la figura). Por otro lado, el balance de materia no se cumple para el carbono, considerando sólo los compuestos del producto gaseoso. Lo que sugiere que el carbono faltante se encuentra en fase sólida.

Este supuesto concuerda con estudios realizados por Laborde et al y Frusteri et al (entre otros), en las que se reporta la generación de carbón durante la reacción de reformación de etanol. Este carbón puede ser producto de las reacciones paralelas y secundarias al proceso de reformado, estas pueden ser por ejemplo: la reacción de pirólisis del etanol, pirólisis del monóxido y la reacción de Boudouard. [Laborde et al, 2010].

Esta cantidad de carbono depositada, se corroboró además por medio de un análisis termogravimétrico a la muestra de catalizador, después de 4 horas de reacción (Figura 40), en donde se encontró que la cantidad de carbono depositado coincide con la cantidad faltante en el balance de materia.

Por balance molar: (4 horas)

$$C_{\text{dep}} = 0.0025527 \text{ moles}$$

Por TGA: (4 horas)

$$C_{\text{dep}} = 0.0023333 \text{ moles}$$

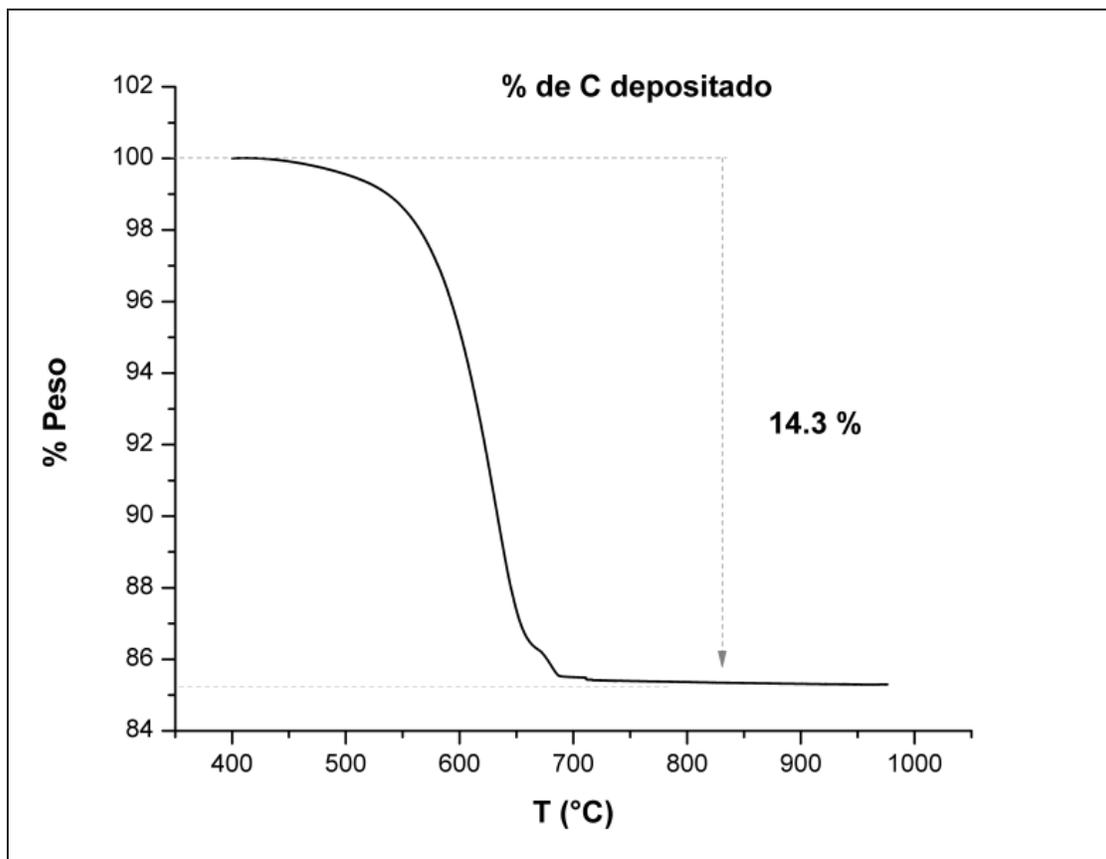


Figura 40. Análisis termogravimétrico a la muestra del catalizador después de 4 horas de reacción para determinar contenido de carbono depositado.

VI.5 Resultados de la Evaluación de Absorbentes

Al igual que el catalizador, los absorbentes fueron evaluados bajo las condiciones de la reacción de reformación de etanol combinada con absorción de CO_2 en el sistema de reacción antes descrito. Los resultados de producción de H_2 obtenidos experimentalmente fueron comparados con los teóricos. En las Figuras 41, 42 y 43, se presenta el desempeño de cada uno de los absorbentes en la reacción combinada utilizando una relación molar de alimentación de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ de 6 y temperatura de reacción de 600°C .

▪ Resultados de la evaluación de CaO

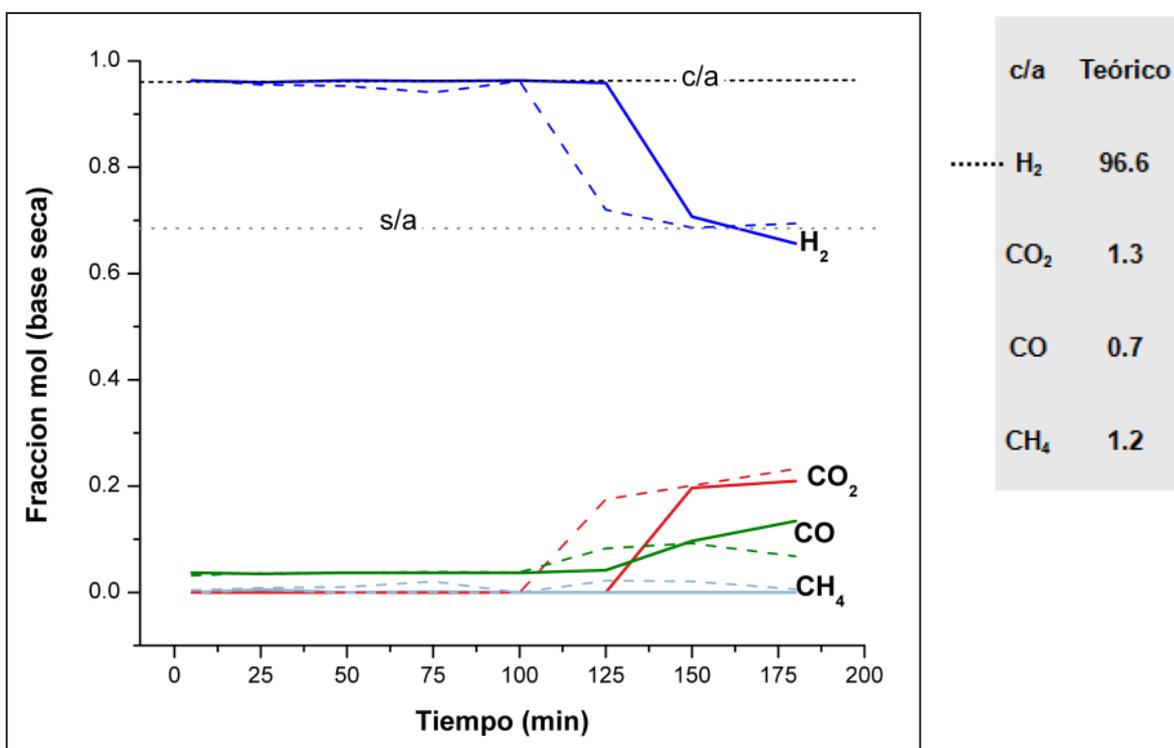


Figura 41. Resultados de la evaluación del absorbente CaO , en el sistema de reacción. La línea s/a representa la producción de H_2 sin absorbente y en la tabla se muestran los valores teóricos con absorbente (c/a).

En la Figura 41, se observa que el desempeño del CaO concuerda con los resultados teóricos (línea c/a), para esto se alimentó la cantidad estequiométrica en gramos, para un tiempo de absorción de 120 minutos (línea punteada) y 133 minutos (línea sólida). A valores cercanos a este tiempo, la producción de H_2 se aproxima al valor teórico sin absorbente; este comportamiento se atribuye a que el absorbente se saturó, dejando de absorber CO_2 y convirtiéndose en una reacción de reformado de etanol convencional (línea s/a).

▪ Resultados de la evaluación de CaO*MgO

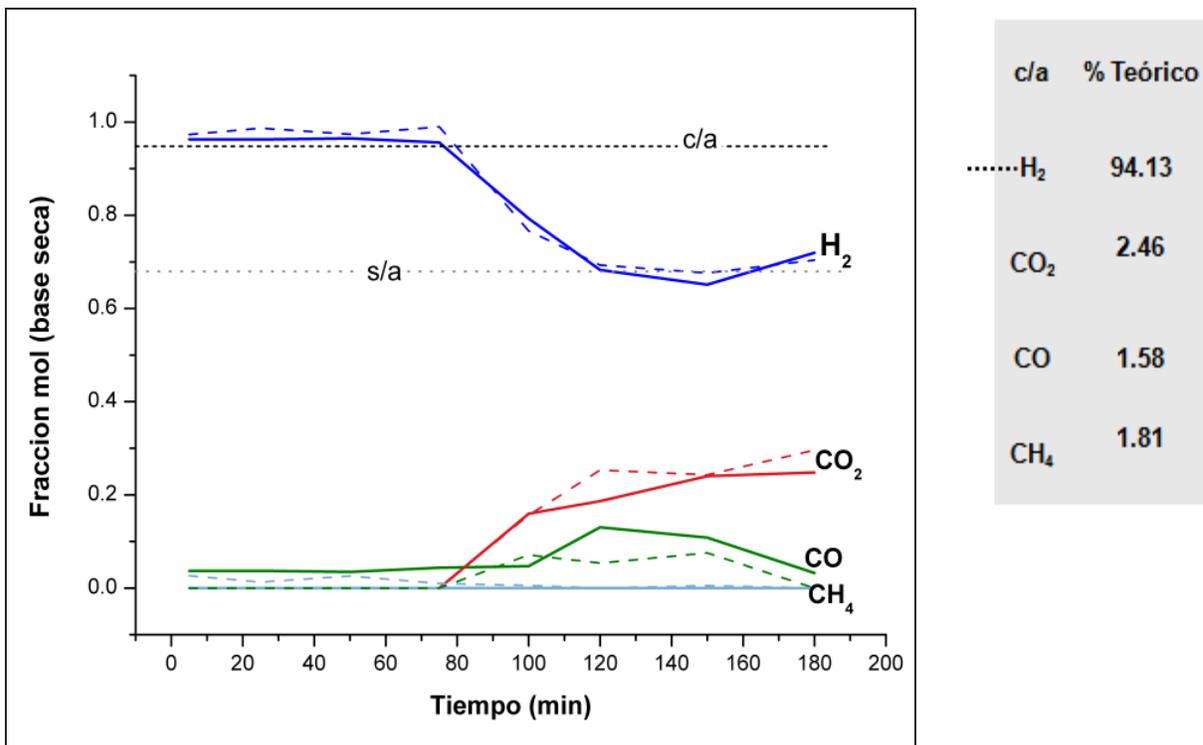


Figura 42. Resultados de la evaluación del absorbente CaO*MgO, en el sistema de reacción. La línea s/a representa la producción de H₂ sin absorbente y en la tabla se muestran los valores teóricos con absorbente (c/a).

En la Figura 42, se observa que el desempeño de CaO*MgO durante la reacción de reformación combinada con absorción de CO₂, concuerda con los resultados teóricos (línea c/a), para esto se alimentó la cantidad estequiométrica en gramos, para un tiempo de absorción de 75 minutos (para los dos experimentos, línea punteada y línea sólida). A valores cercanos a este tiempo, la producción de H₂ se aproxima al valor teórico sin absorbente; este comportamiento se atribuye a que el absorbente se saturó, dejando de absorber CO₂ y convirtiéndose en una reacción de reformado de etanol convencional (línea s/a).

▪ **Resultados de la evaluación de Na₂ZrO₃**

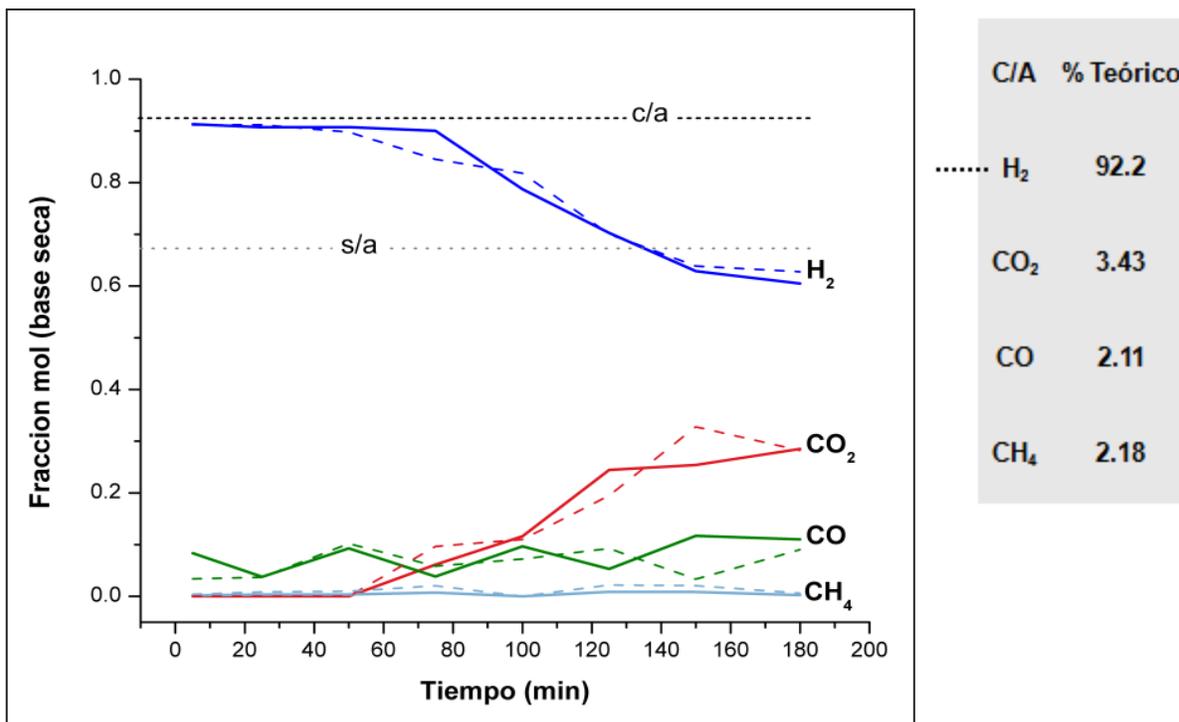


Figura 43. Resultados de la evaluación del absorbente Na₂ZrO₃, en el sistema de reacción. La línea s/a representa la producción de H₂ sin absorbente y en la tabla se muestran los valores teóricos con absorbente (c/a).

En la Figura 43, se observa que el desempeño de Na₂ZrO₃ durante la reacción de reformación combinada con absorción de CO₂, concuerda con los resultados teóricos (línea c/a), para esto se alimentó la cantidad estequiométrica en gramos, para un tiempo de absorción de 75 minutos (para los dos experimentos, línea punteada y línea sólida). A valores cercanos a este tiempo, la producción de H₂ se aproxima al valor teórico sin absorbente; este comportamiento se atribuye a que el absorbente se saturó, dejando de absorber CO₂ y convirtiéndose en una reacción de reformado de etanol convencional (línea s/a).

Cabe mencionar que el CaO y CaO*MgO, han sido ampliamente estudiados como absorbentes de CO₂, no obstante que han exhibido un excelente desempeño, la literatura reporta desventajas de su aplicación bajo multiciclos absorción-regeneración, ya que presentan un fuerte problema de sinterización, lo que ocasiona que su eficiencia como absorbentes disminuya considerablemente a través de los ciclos. Por otro lado, el Na₂ZrO₃ considerado como un absorbente sintético, ha mostrado un buen desempeño bajo las condiciones de reacción descritas. Pero es necesario que esta evaluación sea completada mediante varios ciclos de absorción-regeneración que finalmente corroboren la estabilidad de este material como absorbente.

VII. CONCLUSIONES

- Las condiciones de operación de la reacción se determinaron. Relación molar de alimentación $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 6, velocidad espacial: 414 h^{-1} , temperatura: 600°C y tamaño de partícula de material absorbente de $840\text{ }\mu\text{m}$.
- El catalizador sintetizado mostró alta actividad, 100% de conversión de etanol, alta selectividad hacia el H_2 y como subproductos CH_4 , CO y C .
- Con la adición del absorbente de CO_2 se incrementa la producción de H_2 y además se inhibe la formación de carbón, logrando un mejor desempeño del catalizador.
- La producción de H_2 es muy cercana a los valores del equilibrio termodinámico determinados por el estudio teórico, tanto para la reformación convencional, como para la reformación combinada con absorción.
- El proceso de reformado de etanol combinado con la absorción de CO_2 in situ, resulta altamente factible para la producción de H_2 , ya que se incrementa la producción y se obtiene de alta pureza, el cual puede ser usado en celdas de combustible.

VIII. TRABAJO FUTURO

- Someter los materiales absorbentes evaluados a varios ciclos de absorción en el proceso de reformado, para evaluar su estabilidad y capacidad de regeneración.
- Síntesis y evaluación de otros absorbentes naturales y sintéticos de CO_2 en el sistema propuesto.

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. Iwan, H. Stephenson, W.C. Ketchie, A.A. Lapkin. High temperature sequestration of CO₂ using lithium zirconates. *Chemical Engineering Journal*, Volume 146, Issue 2, February 2009, Pages 249-258.
- A. López, N. G. Perez, A. Reyes, D. Lardizábal. Novel carbon dioxide solid acceptors using sodium containing oxides. *Separation science and technology* Volume 39, No. 15, 2004, pages 3559–3572.
- Ballesteros Barrera, Emmanuel, Mariana Nava Mireles y Sergio Roldán Madariaga. 2006. "Producción de hidrógeno a partir de la reformación catalítica del bioetanol."
- Barelli, L, G Bidini, F Gallorini, and S Servili. 2008. "Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review." *Energy* 33(4): 554–570.
- Benito, M., J.L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, and L. Daza. 2005. "Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production." *Journal of Power Sources* 151: 11–17.
- Bjørnar Kruse, Sondre Grinna and Cato Buch. 2002. *Hydrogen. Status og muligheter*. NFK Digita.
- Comas, Jose, Miguel Laborde, and Norma Amadeo. 2004. "Thermodynamic analysis of hydrogen production from ethanol using CaO as a CO₂ sorbent." *Journal of Power Sources* 138(1-2): 61–67.
- Craig A. Grimes; Oomman K. Varghese; Sudhir Ranjan. 2008. *Light, Water, Hydrogen. The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. Springer.
- Denis, Andrzej, Wieslaw Grzegorzczak, Wojciech Gac, and Andrzej Machocki. 2008. "Steam reforming of ethanol over Ni/support catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications." *Catalysis Today* 137(2-4): 453–459.

- Escobedo, Miguel A, Manuel Delgado, Jesús Salinas, Miguel Meléndez, Virginia Collins-Martínez, and Alejandro López. 2011. "Absorption enhanced reforming of light alcohols (methanol and ethanol) for the production of hydrogen : thermodynamic modeling." 1–43.
- Essaki, K, T Muramatsu, and M Kato. 2008. "Effect of equilibrium-shift in the case of using lithium silicate pellets in ethanol steam reforming." *International Journal of Hydrogen Energy* 33(22): 6612–6618.
- Fernández-Valverde, Suilma Marisela. 2006. "Hydrogen : The Ecological Fuel for Mexican Future."
- Frusteri, F. Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell. 2006.
- Kato, M, S Yoshikawa, and K Nakagawa. 2002. "Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range." 485–487.
- Klapp, Jaime, Jorge L Cervantes-cota, and Luis C Longoria-gándara. "Energy for the Present and Future : A World Energy Overview."
- Laborde, M. y Rubiera F. 2010. *La energía del hidrógeno*.
- Li, Zhen-shan, Ning-sheng Cai, Yu-yu Huang, and Hai-jin Han. 2005. "Synthesis, Experimental Studies, and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Absorbent." (16): 1999–2004.
- Lysikov, A, S Trukhan, and A Okunev. 2008. "Sorption enhanced hydrocarbons reforming for fuel cell powered generators." *International Journal of Hydrogen Energy* 33(12): 3061–3066.
- Marbán, Gregorio, and Teresa Valdés-Solís. 2007. "Towards the hydrogen economy?" *International Journal of Hydrogen Energy* 32(12): 1625–1637.
- Nirsha, B.M. *Russ. J. Inorg. Chem.* 27, 770 (1980).
- Prakash D. Vaidya. Alirio E. Rodrigues. 2006. "Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells." *Chemical Engineering Journal* 117(1): 39–49.

- Sahoo, D.R., S. Vajpai, S. Patel, K.K. Pant. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, Volume 125, Issue 3, January 2007, Pages 139-147.
- U. S. Energy Information Administration. 2012. *Annual Energy Review 2011*. Washington, DC. www.eia.gov/aer.
- Vizcaíno, A.J., M. Lindo, A. Carrero, and J.a. Calles. 2012. "Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation." *International Journal of Hydrogen Energy* 37(2): 1985–1992.