

Lorena Pérez Moreno

Producción de hidrógeno mediante reacciones de reformado en reactor de lecho fluidizado de dos zonas

Departamento

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Director/es

Herguido Huerta, Javier
Soler Herrero, Jaime

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

Tesis Doctoral

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REACCIONES
DE REFORMADO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE
DOS ZONAS

Autor

Lorena Pérez Moreno

Director/es

Herguido Huerta, Javier
Soler Herrero, Jaime

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2012

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



Universidad
Zaragoza

ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

**“PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE
REACCIONES DE REFORMADO EN REACTOR DE
LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS”**

Memoria para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Zaragoza presentada por:

Dña. Lorena Pérez Moreno

Diciembre, 2011.



Universidad
Zaragoza

D. Javier Herguido Huerta, Catedrático de Universidad y D. Jaime Soler Herrero, Profesor contratado doctor, ambos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada:

“Producción de hidrógeno mediante reacciones de reformado en reactor de lecho fluidizado de dos zonas”

se ha realizado bajo su dirección por **Dña. Lorena Pérez Moreno**, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza a 7 de Diciembre del 2011.

Fdo. Dr. Javier Herguido Huerta

Fdo. Dr. Jaime Soler Herrero

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS	5
<i>1.1.1 Planteamiento</i>	<i>5</i>
<i>1.1.2 Objetivos de la tesis doctoral.....</i>	<i>6</i>
1.2 REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS	7
1.3 EL HIDRÓGENO: PRODUCTO PRINCIPAL DE LAS REACCIONES DE REFORMADO.....	13
<i>1.3.1 El hidrógeno como vector energético.....</i>	<i>13</i>
<i>1.3.2 Producción de hidrógeno.....</i>	<i>14</i>
<i>1.3.3 El hidrógeno: consumo y aplicaciones.....</i>	<i>18</i>
<i>1.3.4 Almacenamiento de hidrógeno</i>	<i>20</i>
1.4 REACCIONES DE REFORMADO.....	21
<i>1.4.1 Introducción.....</i>	<i>21</i>
<i>1.4.2 Reformado de metano</i>	<i>24</i>
<i>1.4.3 Reformado de etanol.....</i>	<i>38</i>
2. SISTEMA EXPERIMENTAL	57
2.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL	61
<i>2.1.1 Sección de alimentación</i>	<i>61</i>
<i>2.1.2 Sección de reacción</i>	<i>62</i>
<i>2.1.3 Sección de análisis.....</i>	<i>62</i>
<i>2.1.4 Reactores.....</i>	<i>69</i>
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y CATALIZADORES	70
<i>2.2.1 Técnicas de caracterización</i>	<i>70</i>

2.2.2 Catalizadores	76
2.3 OTROS.....	84
2.3.1. Reactivos.....	84
2.3.2 Estudios fluidodinámicos.....	86
2.3.3 Simulación	89
3. REFORMADO OXIDATIVO DE METANO	91
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	95
3.1.1 Catalizador 1% Ni/Al ₂ O ₃	95
3.1.2 Catalizador 2,5%Ni/Al ₂ O ₃	99
3.2 SIMULACIÓN DE LA REACCIÓN DE REFORMADO OXIDATIVO DE METANO	105
3.2.1 Cálculo termodinámico de los depósitos carbonosos en función de la temperatura.....	106
3.2.2 Conversión de equilibrio y selectividades.....	107
3.3 REFORMADO OXIDATIVO DE METANO SOBRE 1%Ni/Al₂O₃.....	111
3.3.1 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas.....	111
3.3.2 Conclusiones.....	117
3.4 REFORMADO OXIDATIVO DE METANO SOBRE 2,5%Ni/Al₂O₃.....	118
3.4.1 Estudio de la estabilidad del sistema.....	118
3.4.2 Estudio en lecho fijo	122
3.4.3 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas.....	124

**3.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON
AMBOS CATALIZADORES EN RLFDZ 140**

3.5.1 Efecto de la temperatura..... 140

3.5.2 Efecto de la relación H_2O/O_2 142

3.5.3 Efecto de la relación H_2O/CH_4 144

3.5.4 Efecto de la velocidad relativa 145

3.6 SEGURIDAD DEL SISTEMA..... 147

4. REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL153

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES 157

4.1.1 Catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita..... 157

4.1.2 Catalizador 1%Ni/Al₂O₃..... 163

**4.2 SIMULACIÓN DE LA REACCIÓN DE REFORMADO
OXIDATIVO DE ETANOL..... 173**

4.2.1 Cálculo termodinámico de los depósitos carbonosos 173

4.2.2 Conversión de equilibrio y selectividades 177

**4.3 REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL SOBRE
(Pt/CeO₂-ZrO₂)-BENTONITA 182**

4.3.1 Estudio de la estabilidad del sistema..... 182

4.3.2 Estudio en lecho fijo..... 184

4.3.3 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas..... 185

4.4 REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL SOBRE Ni/Al₂O₃ 191

4.4.1 Estudio de la estabilidad del sistema..... 191

4.4.2 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas..... 194

4.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON AMBOS CATALIZADORES EN RLFDZ	203
4.5.1 <i>Efecto de la temperatura</i>	204
4.5.2 <i>Efecto de la relación vapor de agua/etanol.....</i>	205
4.5.3 <i>Efecto de la relación O₂/etanol.....</i>	206
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES	209
5.1 RESUMEN.....	213
5.2 CONCLUSIONES.....	215
5.2.1. <i>Reformado oxidativo de metano</i>	216
5.2.2. <i>Reformado oxidativo de etanol.....</i>	219
6. REFERENCIAS	223
NOMENCLATURA.....	245

Capítulo

1

INTRODUCCIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS	5
<i>1.1.1 Planteamiento.....</i>	<i>5</i>
<i>1.1.2 Objetivos de la tesis doctoral.....</i>	<i>6</i>
1.2 REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS	7
1.3 EL HIDRÓGENO: PRODUCTO PRINCIPAL DE LAS REACCIONES DE REFORMADO	13
<i>1.3.1 El hidrógeno como vector energético</i>	<i>13</i>
<i>1.3.2 Producción de hidrógeno.....</i>	<i>14</i>
1.3.2.1 Tecnologías tradicionales de producción de hidrógeno	15
1.3.2.2 Nuevas tecnologías de producción de hidrógeno.....	17
<i>1.3.3 El hidrógeno: consumo y aplicaciones</i>	<i>18</i>
<i>1.3.4 Almacenamiento de hidrógeno.....</i>	<i>20</i>
1.4 REACCIONES DE REFORMADO	21
<i>1.4.1 Introducción</i>	<i>21</i>
<i>1.4.2 Reformado de metano</i>	<i>24</i>
1.4.2.1 Metano como materia prima	24
1.4.2.2 Reformado de metano con vapor de agua	25
1.4.2.3 Reformado oxidativo de metano	29
<i>1.4.3 Reformado de etanol</i>	<i>38</i>
1.4.3.1 Bioetanol como materia prima: ventajas y métodos de fabricación.....	38
1.4.3.2 Reformado de etanol con vapor de agua	39
1.4.3.3 Reformado oxidativo de etanol con vapor de agua.....	52

1.1 PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

1.1.1 Planteamiento

El trabajo realizado en esta tesis se enmarca dentro de una de las líneas de investigación que se vienen desarrollando en el grupo de investigación CREG (Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group), para el desarrollo de nuevos reactores catalíticos más eficaces y seguros en la industria química. Dentro de esta línea se ha estudiado la viabilidad de producción y purificación de hidrógeno, para su aplicación como vector energético alternativo a los combustibles fósiles tradicionales, mediante el uso de reactores con separación de zonas de regeneración-reacción. Este trabajo se ha llevado a cabo dentro de un proyecto del plan nacional de investigación y que lleva por título “Hidrógeno, vector energético alternativo: viabilidad de procesos y reactores redox en su producción y purificación” (proyecto CTQ2007-63420).

El reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) desarrollado por el grupo CREG, es un reactor catalítico cuya principal característica es la alimentación de reactivos a diferentes alturas del lecho. En él, habitualmente el oxígeno (u otro agente oxidante, como CO_2 , H_2O ,...) es alimentado junto a un gas inerte por la parte inferior del lecho de forma que oxida el sólido (o quema el coque depositado sobre él en la reacción) presente en esa zona (zona oxidante o de regeneración). Este sólido, en el proceso de intensa mezcla característico de los lechos fluidizados, es transportado hasta la zona superior (zona reductora o de reacción), donde se alimenta el reactante y el sólido se reduce, cediendo el oxígeno captado en la parte inferior del lecho, o bien tiene lugar la reacción con el catalizador exento del coque que se forma en la reacción. Este sólido reducido y/o desactivado circulará nuevamente a la parte oxidante, repitiéndose el ciclo y permitiendo una operación continua. En trabajos previos, este reactor se ha mostrado como una alternativa muy interesante en procesos de oxidación selectiva de olefinas (produciéndose un gran aumento en la selectividad a

productos deseados) y de deshidrogenación catalítica (regenerándose ‘in situ’ y de forma continua, en la zona oxidante, el catalizador en el que se deposita coque en la zona de reacción). En la presente tesis se analiza el uso de dicho RLFDZ en los procesos de reformado oxidativo de metano y reformado oxidativo de etanol.

1.1.2 Objetivos de la tesis doctoral

El objetivo principal de esta tesis doctoral es el estudio de la viabilidad del uso del reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) en los procesos de reformado oxidativo de metano y de etanol. En concreto, los objetivos pormenorizados que se persiguen son:

- Conseguir trabajar de manera estable en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas llevando a cabo la reacción de reformado con vapor de metano o etanol.
- Reducir la relación vapor/reactivo (metano o etanol) manteniendo el funcionamiento estable, para disminuir los costes de operación del proceso sin que haya una formación de coque que reste actividad al catalizador y, por tanto, empeore el funcionamiento del proceso.
- Maximizar, en las condiciones anteriores, el rendimiento a hidrógeno optimizando las variables de operación: relación vapor/reactivo, relación oxígeno/reactivo, temperatura, velocidad superficial relativa de los gases en ambas zonas,...

Con la finalidad de lograr estos objetivos se incluye a continuación una relación de los objetivos parciales en los que se ha estructurado la investigación:

- Lograr una adecuada puesta a punto de los diferentes sistemas experimentales.

- Sintetizar los catalizadores cuyo funcionamiento sea adecuado para llevar a cabo ambas reacciones: 1% Ni/Al₂O₃ y 2,5% Ni/Al₂O₃ para el reformado oxidativo de metano; y (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita y 1% Ni/Al₂O₃ para el reformado oxidativo de etanol.
- Estudiar el comportamiento fluidodinámico y obtener una caracterización físico-química básica de los catalizadores empleados en las reacciones objeto de estudio.
- Analizar la viabilidad del reformado oxidativo de metano y de etanol en reactores de lecho fluidizado de dos zonas, estudiando para ello el efecto de las diversas variables de operación en cada una de las reacciones.
- Comparación con el lecho fluidizado convencional y análisis de los resultados.

1.2 REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS

Existen multitud de reacciones catalíticas heterogéneas que deben desarrollarse de forma semi-continua o discontinua debido, por ejemplo, a la desactivación del catalizador, a que el adsorbente empleado se satura o a que el catalizador debe someterse a etapas alternativas de reducción-oxidación. Este tipo de procesos son habitualmente desarrollados en reactores de lecho fijo operando alternativamente o bien en lechos fluidizados circulantes, que permiten el trasvase de sólidos entre el reactor y otra unidad que operaría como regenerador del catalizador, como es el caso del proceso FCC. Sin embargo, en estas situaciones, la posibilidad de operar de forma continua empleando un único reactor supondría una gran ventaja.

Durante los últimos quince años, dentro del grupo de Catálisis, Separaciones moleculares e Ingeniería de reactores (CREG) de la Universidad

de Zaragoza, se ha venido trabajando en este sentido. Así se ha conseguido el desarrollo de reactores que representan una alternativa tanto a sistemas del tipo CFBR (lecho fluidizado circulante), como al sistema de operación en discontinuo. El objetivo principal es conseguir operar en continuo usando un solo reactor. Para ello se ha intentado aprovechar algunas de las ventajas que ofrecen los lecho fluidizados, entre las que se encuentra la intensa mezcla de sólidos, que posibilita que el conjunto del lecho sea prácticamente isoterma, incluso en el caso de reacciones muy exotérmicas, ya que la rápida circulación del sólido evita la formación de puntos calientes, permitiendo un estricto control de la temperatura durante la reacción. Además, si se crean dentro del reactor dos zonas con distintas atmósferas, la agitación del sólido permite el trasvase del catalizador entre ambas zonas. Para alcanzar este fin, se han desarrollado dos tipos de reactores de lecho fluidizado en los que la alimentación del hidrocarburo y el oxígeno se realiza en dos zonas diferentes: el reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) y el reactor de lecho fluidizado con circulación interna (RLFCI).

Se puede considerar que el antecedente de este tipo de reactor sería la descripción que realizaron Knox y cols. (1976) en una patente de Monsanto sobre catalizadores para la dimerización oxidativa de tolueno, en la que emplean un reactor de lecho fluidizado en el que el oxígeno se introduce por la zona inferior y el hidrocarburo en un punto intermedio del lecho. Sin embargo en dicha patente no se indica que exista algún tipo de transporte de oxígeno en la red cristalina del catalizador. Posteriormente Hupp y Swift (1979) describieron un reactor de lecho fluidizado con una zona oxidante y una reductora, con circulación de sólido entre ambas zonas y alimentación de oxígeno e hidrocarburo en diferentes puntos del lecho, aunque no llegaron a utilizar dicho sistema en sus experimentos.

En la Figura 1.1 se muestra el esquema del RLFDZ utilizado para este estudio. La característica fundamental de un RLFDZ radica en que se dispone de dos zonas de alimentación separadas para el oxidante y el hidrocarburo en un

único recipiente, una de ellas en la parte inferior del reactor y otra que permite la introducción de los reactivos en un punto intermedio del lecho. De forma que trabajando en las condiciones adecuadas de operación, se puede lograr la creación de dos zonas del reactor con diferentes atmósferas; permitiendo la regeneración continua del catalizador y evitando la transferencia de grandes cantidades de sólido entre diferentes reactores ya que se utiliza un único recipiente (Gascón y cols., 2005a).

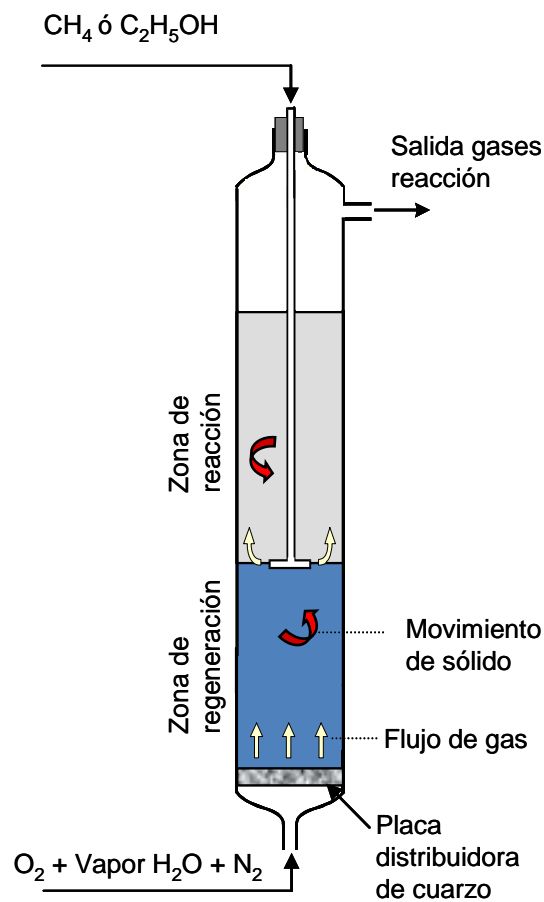


Figura 1.1. Esquema de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ).

Esto presenta importantes ventajas en distintas reacciones catalíticas heterogéneas. Por ejemplo en las reacciones de reformado oxidativo con vapor de agua, en las que se produce la desactivación del catalizador debida a la formación de coque sobre la superficie de éste siendo necesaria su regeneración. En este tipo de reacciones, la utilización de un RLFDZ, permite que la mezcla

oxígeno-vapor de agua de la reacción (en otros estudios la mezcla es oxígeno-inerte) se alimenta por la parte inferior del reactor, mientras que el hidrocarburo se introduce en un punto intermedio del lecho (Herguido y cols., 2005). De esta forma se crean dos zonas en el reactor: en la parte inferior (zona de oxidación o de regeneración) el oxígeno alimentado se consume al reaccionar con los depósitos de coque del catalizador, mientras en la parte superior (zona de reacción o de reducción) tienen lugar las reacciones del hidrocarburo a los productos deseados. Tras un tiempo en operación, la circulación de sólido entre ambas zonas produce la consecución del estado estacionario. Al mismo tiempo, la combustión del coque en la zona inferior del reactor, supone una importante fuente de energía para llevar a cabo la reacción de reformado con vapor, dado su carácter endotérmico.

Dos variables resultan críticas en lo que concierne al uso de reactores de lecho fluidizado de dos zonas: en primer lugar, el oxígeno (o agente oxidante alternativo) alimentado debe consumirse en la parte inferior del reactor (salvo en algunos casos en que convenga mantener una pequeña concentración de oxígeno en la parte superior) con el objeto de tener una correcta separación de zonas en el reactor. En segundo lugar, debe evitarse la aparición de retromezcla de gases, especialmente en el caso de hidrocarburos, puesto que el sólido incorporado en la estela de las burbujas es transportado por éstas hacia la parte superior del reactor y el mismo flujo de sólido es transportado por la emulsión en sentido contrario. Si la velocidad del sólido, moviéndose hacia la parte inferior, es mayor que la velocidad de mínima fluidización (velocidad correspondiente, aproximadamente, a la velocidad relativa gas-sólido en la emulsión), entonces el gas en la emulsión se moverá también hacia la parte inferior, produciéndose la indeseada retromezcla.

El RLFDZ fue propuesto por primera vez para la reacción de acoplamiento oxidativo de metano (Ramos y cols., 1996) comprobándose la viabilidad del sistema en reacciones redox, ya que era posible agotar la mayor parte del oxígeno por debajo del punto de introducción del hidrocarburo. Más

tarde se demostró que la selectividad a olefinas, principalmente a butadieno, puede ser incrementada sustancialmente en deshidrogenación oxidativa de butano sobre catalizadores VMgO cuando se usa un RLFZ (López-Nieto y cols., 1999). La aplicabilidad de dicho reactor a reacciones en las que la formación de coque provoca desactivación del catalizador quedó demostrada en un trabajo sobre deshidrogenación de butano en un RLFZ (Callejas y cols., 2000). Posteriormente, Rubio y cols. (2002) estudiaron la oxidación selectiva en un RLFZ de n-butano a anhídrido maleico sobre un catalizador VPO, obteniendo rendimientos a anhídrido maleico superiores a los logrados por otros autores en reactor de lecho fijo, asimismo, se alcanzaron conversiones de butano mayores a las obtenidas en reactores de membrana. Gascón y cols. (2005a) investigaron la reacción de deshidrogenación catalítica de propano en RLFZ sobre un catalizador de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ obteniendo rendimientos a propileno comparables a los rendimientos máximos obtenidos en sistemas de reacción convencionales. Investigadores del grupo han publicado una revisión de la investigación sobre reactores catalíticos de lecho fluidizado en la que coexisten simultáneamente una zona oxidante y una zona reductora (Herguido y cols., 2005).

En una primera fase se usaron reactores de tamaño relativamente pequeño (3 cm de diámetro) y construidos en cuarzo, para llevar a cabo la investigación sobre la idoneidad de su uso en diferentes procesos. Posteriormente, y con el objetivo de comprobar la viabilidad del sistema a escalas mayores en las que no fueran preponderantes los efectos de interacción burbuja-pared, se diseñaron y construyeron, en acero inoxidable, reactores de mayor tamaño (6 y 10 cm de diámetro interno) comprobándose que los resultados obtenidos en un reactor de hasta 10 cm de diámetro interno eran similares a los observados a escalas inferiores. Gascón y cols. (2005b) ampliaron dicho trabajo mediante el estudio de la oxidación parcial de n-butano sobre un catalizador VPO, y al igual que en el caso anterior, observaron que el cambio de escala no supone una pérdida de selectividad a anhídrido maleico.

En los últimos cinco años se ha valorado la viabilidad del uso de este tipo de reactor para diferentes procesos. Entre ellos por ejemplo se encuentran los procesos de deshidrogenación catalítica de n-butano usando un catalizador Pt-Sn/MgAl₂O₄ en un RLFDZ (Lobera y cols., 2009); y la deshidrogenación catalítica de propano sobre un catalizador Pt-Sn-K/ γ -Al₂O₃ (Lobera y cols., 2008). En ambos procesos se concluyó que el RLFDZ resulta útil para su aplicación en este tipo de reacciones de deshidrogenación de alcanos, siendo las condiciones de operación (temperatura, oxígeno alimentado, tamaño relativo de las zonas del RLFDZ y velocidad superficial relativa) claves en el rendimiento del proceso, por lo que deben ser optimizadas, para lograr un balance efectivo entre la velocidad de formación de coque (en la zona de reacción) y la velocidad de combustión de coque (en la zona de regeneración). Otros procesos en los que se ha estudiado el RLFDZ son los de oxidación: oxidación parcial de butano a anhídrido maleico sobre catalizadores VPO (Gascón, 2006); oxidación en fase gas de benceno a fenol sobre un catalizador de Pt-VO_x/SiO₂ (Gimeno, 2009) y oxidación selectiva del CO usando catalizadores Pt-Co-Ce/ γ -Al₂O₃ y CuO-CeO₂/Al₂O₃ (Lobera, 2009). También se estudió este tipo de reactor en la aromatización de metano sobre Mo-HZSM-5 (Gimeno, 2009), observándose grandes variaciones de conversión en función tanto del tipo de RLFDZ empleado, como del oxidante utilizado, alcanzándose en todos los casos el estado estacionario, además la selectividad a benceno y aromáticos se mantiene, en condiciones de operación adecuadas, entre los mejores valores reportados en literatura.

En el presente trabajo se estudia el uso de este tipo de reactor para las reacciones de reformado oxidativo con vapor de agua tanto de metano como de etanol, con el objetivo de que su uso ayude a solucionar algunos de los problemas que plantean estas reacciones de reformado. Recientemente se ha empezado también el estudio del uso del RLFDZ para la reacción de reformado de glicerol.

1.3 EL HIDRÓGENO: PRODUCTO PRINCIPAL DE LAS REACCIONES DE REFORMADO

Ya que el hidrógeno es el producto principal en las reacciones de reformado estudiadas en este trabajo, se recoge en los siguientes apartados información relevante sobre dicho producto, en concreto sobre sus aplicaciones o las tecnologías de producción.

1.3.1 El hidrógeno como vector energético

La demanda energética mundial se ve cubierta en más de un 80 % por combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural. Esta dependencia tiene importantes repercusiones tanto económicas como medioambientales. Desde un punto de vista económico, su producción, centralizada en determinadas zonas del mundo, está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que deriva en precios volátiles y elevados. Desde un punto de vista medioambiental, su combustión constituye la principal causa de la emisión de gases de efecto invernadero. Esto hace que la situación actual no resulte sostenible a medio plazo y desde las administraciones públicas se apunte de forma insistente la necesidad de preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpia, segura y fiable (Balta y cols., 2009).

Todo ello ha atraído la atención de los investigadores hacia la búsqueda de combustibles alternativos. Así, en los últimos años, el interés en el hidrógeno como vector energético ha aumentado significativamente para combustible de vehículos y producción de energía estacionaria a partir de pilas de combustible. Esta política energética del hidrógeno presenta como beneficios la reducción del efecto invernadero debido a la centralización de las fuentes de emisión, y la mejora de los beneficios medioambientales en caso de que se produzca a partir de fuentes renovables. El hidrógeno, con un contenido en carbono nulo presenta grandes ventajas medioambientales, ya que su aprovechamiento en pilas de

combustible para la producción de energía, no sólo implicaría la reducción de emisiones de CO₂, sino que también podría presentar un impacto positivo en la economía. De este modo, el hidrógeno se postula como un nuevo vector energético complementario de la electricidad y sustitutivo de los combustibles fósiles en el transporte, si bien la evolución tecnológica y la inversión en infraestructuras en la próxima década determinarán el panorama energético futuro.

Actualmente el hidrógeno se usa sobre todo en la industria química, lo que implica que ya están implementados métodos de producción maduros. Sin embargo, para que el hidrógeno constituya la base de un nuevo sistema energético sería deseable que pudiera producirse a partir de energías renovables. No obstante, a corto y medio plazo, la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles mediante secuestro de CO₂, es el método más factible para cubrir la demanda y producir hidrógeno a precios competitivos (Cheekatamarla y cols., 2005).

1.3.2 Producción de hidrógeno

La producción de hidrógeno a nivel mundial en el año 2010 fue de 31,33 millones de toneladas de m³ (Hydrogen Data Book, 2011), siendo Estados Unidos el mayor productor con alrededor de 20,12 millones de toneladas de m³. En los últimos años se ha observado una producción creciente de hidrógeno a nivel mundial desde los 23,16 millones de toneladas de m³ producidos en 2005 hasta los 31,33 del 2010.

El hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza; sino que se presenta en compuestos unido a otros átomos, en particular al carbono en los hidrocarburos y al oxígeno en el agua. Por consiguiente se debe consumir energía para separarlo. Actualmente, el 96% de la producción anual de hidrógeno proviene de combustibles fósiles, y en particular del gas natural que es la principal fuente de hidrógeno en el mundo. De hecho, cerca del 60% del

hidrógeno producido proviene del reformado de gas natural y la mayor parte del resto de la refinería del petróleo o del reformado de naftas. Si un hidrocarburo es la materia prima utilizada para obtener hidrógeno entonces simultáneamente se producen óxidos de carbono: el monóxido de carbono (CO) que es tóxico y el dióxido de carbono (CO₂) que es, junto al metano (CH₄), uno de los principales gases responsables del efecto invernadero. La mezcla CO/H₂, con ciertas proporciones de CO₂, se la conoce como gas de síntesis, considerado por muchos como la base de la química orgánica. Por lo tanto en el proceso de producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos, lo que se obtiene en primera instancia es el gas de síntesis, necesitándose etapas posteriores de purificación para separar el hidrógeno de los óxidos de carbono.

El carácter limpio y no contaminante del H₂ como combustible dependerá de la materia prima que se utilice para obtenerlo, así como del proceso y del origen de la energía requerida. Sin embargo, los combustibles alternativos al petróleo no están disponibles en cualquier parte del planeta. Así en una zona concreta puede haber una mayor posibilidad para obtenerse biodiesel, gasolina, metano o etanol. Por su parte, el hidrógeno se puede producir a partir de todas estas alimentaciones y de muchas otras, convirtiéndolo en un combustible universal.

1.3.2.1 Tecnologías tradicionales de producción de hidrógeno

En el esquema de la Figura 1.2 se resumen las tecnologías actuales de producción de H₂ a partir de hidrocarburos fósiles, así como las materias primas utilizadas (Laborde y cols., 2006). Las tecnologías son básicamente dos: reformado con vapor y oxidación parcial que, dependiendo de la materia prima utilizada, se la conoce también como gasificación. Si la materia prima es relativamente ligera (de bajo peso molecular), como por ejemplo metano, etano, LPG y naftas, se utiliza el reformado con vapor. Si la materia prima es más pesada y/o de composición más incierta, se utiliza la oxidación parcial. Es el caso de las naftas, fuel-oil, residuos de las refinerías, asfaltos, carbón y biomasa.

los hidrocarburos combustibles contienen al menos alguna cantidad de azufre que envenena el catalizador del proceso, lo que presenta el mayor reto del proceso de reformado. Existen tres técnicas fundamentalmente para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos: reformado con vapor (SR), oxidación parcial (POX) y reformado autotérmico (ATR).

- b) A partir de biomasa: gasificación de biomasa, hidrógeno biológico (por ejemplo: fotólisis directa).
- c) A partir de agua: electrolisis, termólisis, fotoelectrolisis.

1.3.2.2 Nuevas tecnologías de producción de hidrógeno

Aunque actualmente la mayor parte del hidrógeno producido procede del reformado de gas natural, se han planteado escenarios a largo plazo en los que toman relevancia los métodos de producción de hidrógeno a partir de energías renovables: energía solar, disociación fotobiológica de agua, digestiones anaerobias y fotofermentaciones de residuos con altos contenidos en celulosa, gasificación y pirólisis de biomasa entre otros (Balat y Balat, 2009). Además, recientemente se ha prestado atención en el desarrollo de nuevas tecnologías de hidrógeno para incrementar la seguridad energética y económica.

Las nuevas tecnologías de producción de hidrógeno se pueden dividir en dos grandes grupos en cuanto a la materia prima para su obtención: las que siguen empleando los recursos fósiles como materia prima, intentando reducir el impacto de la producción de CO₂ y/o el consumo energético; y las que apuestan por materias primas renovables. Las tecnologías que siguen utilizando hidrocarburos analizan variantes al reformado con vapor y a la oxidación parcial, como las siguientes:

- 1) Proceso autotérmico: El objetivo es reducir el consumo energético ya que es una combinación del reformado con vapor, endotérmico, y la oxidación parcial, exotérmica. Las condiciones operativas son: presión

entre 20 y 30 atm, temperaturas entre 800 y 1000 °C y se emplea un catalizador de níquel.

- 2) Reformado con CO₂: También es conocido como reformado seco. Este proceso reemplaza el vapor de agua, parcial o totalmente, por CO₂. De esta manera se consumen los dos gases principales del efecto invernadero en una sola reacción: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$. La relación CO/H₂ aumenta en comparación con la relación que se obtiene en el reformado con vapor. La dificultad de esta alternativa es la disponibilidad del CO₂ en grandes cantidades y con calidad constante.
- 3) Pirólisis: es la descomposición del hidrocarburo en H₂ y carbono a altas temperaturas y en presencia de un catalizador.
- 4) Pequeños reformadores
- 5) Tecnologías basadas en la biomasa

1.3.3 El hidrógeno: consumo y aplicaciones

Si bien en los últimos años el hidrógeno ha cobrado una notable relevancia como combustible del futuro, ya sea en su empleo directo como tal o como alimentación a las pilas de combustible, su aplicación en diversos procesos es bien conocida desde hace tiempo. Es ampliamente utilizado en las refinerías de petróleo (en la industria petroquímica se emplea en la síntesis de amoníaco y en la fabricación de peróxido de hidrógeno), la industria de alimentos lo utiliza para los procesos de hidrogenación y en menor medida tiene aplicaciones en las industrias farmacéuticas y electrónica. El consumo total de hidrógeno en el mundo se estima en unos 45 millones de toneladas anuales siendo Estados Unidos el mayor consumidor (79%), seguido por Europa (14%) y Asia (7%). En función del tipo de aplicación, la distribución del consumo corresponde casi en tres cuartas partes a la industria química (72%). De este porcentaje, la mayor aplicación reside en la industria de la refinería, seguida por

la síntesis de amoníaco y la síntesis de metanol, tal y como se recoge en la Figura 1.3.

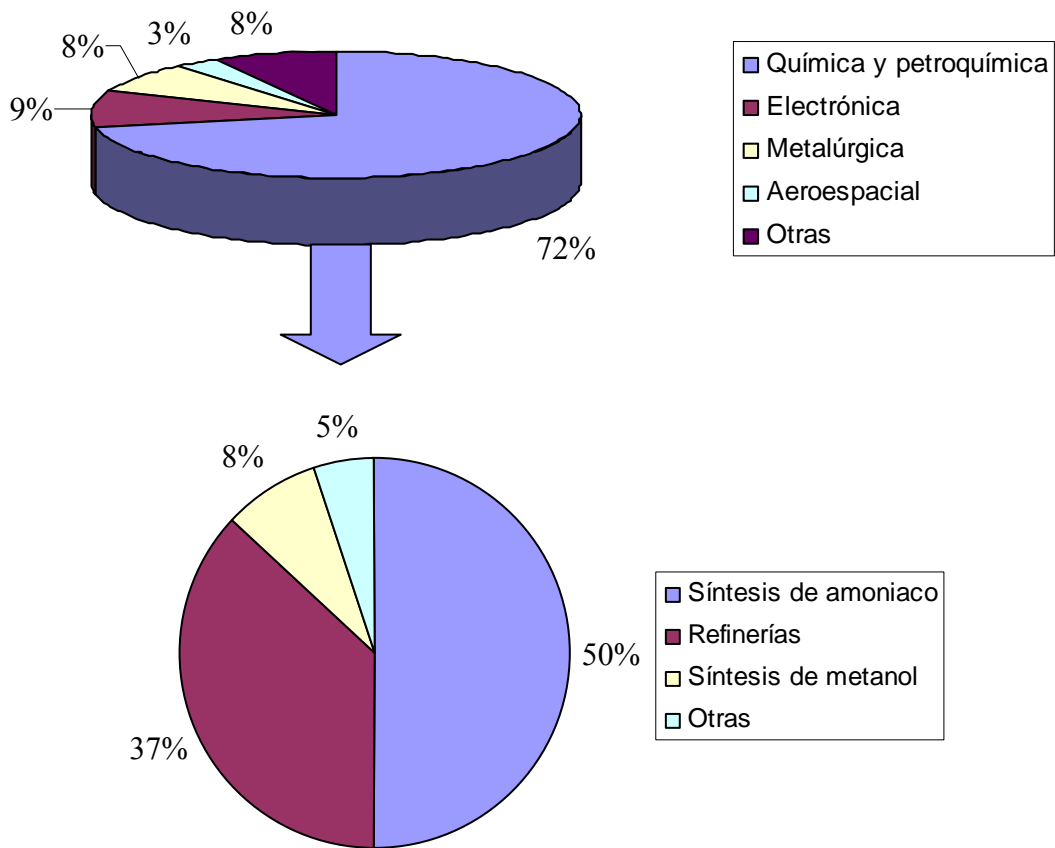


Figura 1.3. Consumo de hidrógeno. Distribución según el tipo de aplicación (Laborde y cols., 2006).

Como ya se ha mencionado, en el proceso de producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos se obtiene en primera instancia el gas de síntesis. Este gas de síntesis, que posee un elevado poder reductor, tiene a su vez aplicaciones en la industria química, petroquímica y siderúrgica, empleándose actualmente en la síntesis de metanol y en la fabricación de oxoalcoholes, isocianatos, ácido acético y acetatos, entre otros productos. También se utiliza, aprovechando su propiedad reductora en la fabricación de hierro esponja y en la industria del vidrio.

Aunque actualmente el hidrógeno se usa fundamentalmente en la industria química se prevé que en el futuro cercano llegará a ser un combustible importante. Esto se puede entender teniendo en cuenta que la flota de vehículos ligeros en los Estados Unidos consume alrededor de 8 millones de barriles de petróleo al día y que a pesar de ser el tercer mayor productor de petróleo del mundo, la cantidad de petróleo importado se espera que aumente en este país hasta el 60 % en el año 2025 (Holladay y cols., 2009).

Por otro lado la incertidumbre del mundo actual ha incrementado la demanda de petróleo de los países desarrollados causando un aumento en el coste de éste. Pero además del coste existen también razones medioambientales para disminuir el uso del petróleo. Por todo ello se está haciendo un esfuerzo para diversificar el suministro de energía especialmente para el sector transporte y para encontrar combustibles más limpios.

1.3.4 Almacenamiento de hidrógeno

Para conseguir que se generalice el uso del hidrógeno como vector energético, se debe lograr su transporte y almacenamiento de forma económica. Debido a la baja densidad energética de este gas, esto supone un considerable cambio respecto al transporte y almacenamiento actual de los combustibles fósiles convencionales (Dunn, 2002). En este sentido, el almacenamiento de hidrógeno constituye actualmente una de las áreas más importantes de investigación, ya que sin sistemas de almacenamiento efectivos será difícil de lograr una economía del hidrógeno (Ball y Wietschel, 2009). En la actualidad existen distintas formas de almacenar hidrógeno, tanto para aplicaciones estacionarias como para el sector del transporte (en forma gaseosa, líquida, combinado químicamente o adsorbido en sólidos porosos), dependiendo su elección de diferentes factores como el proceso final en el que se vaya a emplear, la densidad energética requerida, la cantidad a almacenar y la duración del almacenamiento, la existencia de otras posibles formas de energía disponibles, los costes y necesidades de mantenimiento de la instalación, y los

costes de operación (Dunn, 2002). Según esto, los objetivos de eficiencia para el almacenamiento de hidrógeno varían en función de su uso final, bien sea para dispositivos fijos o para transporte terrestre. Por ejemplo, en el caso de su utilización como combustible para el transporte, uno de los principales problemas a resolver es la falta de los medios adecuados para su almacenamiento en el propio vehículo, cumpliendo los requisitos de seguridad, costes y las características de suministro requeridas. El Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) estableció en el año 2004 como objetivo a conseguir, en el almacenamiento de hidrógeno, al menos una eficiencia en peso del 9% para el año 2015, medida como relación entre el hidrógeno almacenado y el peso del sistema de retención (DOE Hydrogen Programm, 2004). Se estima que un vehículo con una pila de combustible de hidrógeno necesitaría más de 3 kg de hidrógeno para disponer de una autonomía de unos 500 km (Ball y Wietschel, 2009). De forma que para alcanzar esas densidades de almacenamiento, es preciso desarrollar nuevos métodos. Las técnicas más prometedoras están en el desarrollo de materiales sólidos que permitan el almacenamiento de hidrógeno, como es el caso de los hidruros y óxidos metálicos entre otros materiales (Lorente y cols., 2009).

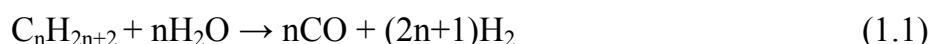
1.4 REACCIONES DE REFORMADO

1.4.1 Introducción

El hidrógeno se produce principalmente por reformado con vapor (SR) de fracciones de hidrocarburos (gas natural, nafta,...) a escala industrial. La sustitución de los combustibles fósiles por los biocombustibles para la producción de hidrógeno ha atraído mucha atención con un incremento en el interés por el reformado con vapor de etanol. La cinética y los mecanismos del reformado con vapor de hidrocarburos y de alcoholes presentan algunas similitudes pero también algunas diferencias muy importantes debido a la

reactividad de los alcoholes mucho más compleja que la de los hidrocarburos (Bion y cols., 2010).

El reformado con vapor de metano e hidrocarburos ligeros es el proceso industrial más importante para la producción de gas de síntesis e hidrógeno. De hecho, el reformado con vapor de hidrocarburos ligeros ha tenido una gran importancia a nivel industrial durante muchos años. Genéricamente las reacciones de reformado de hidrocarburos son:



Los productos de la reacción se controlan principalmente por la termodinámica, que favorece la producción de hidrógeno a altas temperaturas (927 °C); mientras que el metano es el producto favorecido a bajas temperaturas. Dependiendo de la aplicación, el hidrógeno que contiene el gas producto sale del reformador a temperaturas entre 700 y 950 °C. La necesidad de operar a estas altas temperaturas conlleva varios problemas potenciales. Por un lado, la estabilidad térmica del catalizador, con el vapor tendiendo a favorecer la sinterización del soporte y del catalizador. No obstante, el mayor problema está en la formación de coque (Trimm, 1999).

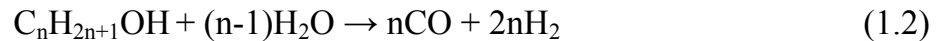
La alta disponibilidad del metano tanto de yacimientos naturales de gas natural como de procesos de digestión anaerobia, ha provocado un gran interés en el reformado de metano con vapor.

Focalizando la aplicación del hidrógeno en las pilas de combustible, el gas natural puede ser una alternativa en los próximos años para el caso de fuentes estacionarias. En el caso de sistemas móviles, aplicación típica de las pilas PEM, la eficiencia del proceso se vería resentida debido a las altas temperaturas que el reformado de gas natural requiere.

Los alcoholes, en particular metanol y etanol, surgen como una alternativa al gas natural para la obtención de hidrógeno. El metanol, si bien antiguamente se obtenía de la destilación de la madera, hoy en día se obtiene a partir de gas natural, de manera que este alcohol se debe visualizar como un

vector de hidrógeno. El etanol, en cambio, si bien se puede obtener a partir de hidrocarburos, la mayor parte del mismo se produce a partir de la biomasa.

Los alcoholes son moléculas muy reactivas cuya descomposición sobre la superficie del catalizador (o en fase gas) es mucho más rápida que en el caso de los hidrocarburos. En presencia de vapor, la reacción estequiométrica del reformado con vapor de alcoholes es:



Los trabajos vinculados al reformado de etanol con vapor se comenzaron a difundir hace unos años. Las temperaturas que se requieren son del orden de los 500 °C, más altas que las del reformado de metanol pero más bajas que las usadas en el reformado de gas natural. El proceso es un tanto más complejo que el correspondiente a metanol ya que, dependiendo de las condiciones operativas, se puede producir, además del hidrógeno, de los óxidos de carbono y del metano, productos líquidos y gaseosos como etileno, acetaldehído, acetona, éter etílico, etc. Los catalizadores que se proponen están basados en Ni o metales nobles. Las ventajas de utilizar etanol son las siguientes: facilidad de transporte y almacenamiento, facilidad de apagado en caso de incendio, no es un producto tóxico y se obtiene a partir de recursos renovables. Por cada tonelada de etanol usado en lugar de los combustibles fósiles tradicionales, la emisión de CO₂ disminuye en 2,3 toneladas (Laborde y cols., 2006).

Además recientemente se ha comenzado a estudiar el reformado de glicerol, subproducto de la síntesis del biodiesel a partir de la transesterificación de los aceites vegetales con alcoholes tales como metanol o etanol.

1.4.2 Reformado de metano

1.4.2.1 Metano como materia prima

El metano es el principal componente del gas natural, del gas de vertedero y un subproducto del refinado del petróleo y de diversos procesos químicos. Posee un gran valor como fuente de energía de combustibles fósiles limpios siendo además una materia prima interesante desde el punto de vista económico (Alvarez-Galvan y cols., 2011). Las reservas de gas natural son amplias y están presentes en la mayor parte del mundo, principalmente en el medio este y Rusia. En 2006 se estimó que la cantidad de gas natural almacenada en diversas regiones de la tierra alcanzaba los 181,46 trillones de metros cúbicos (Yao y cols., 2008).

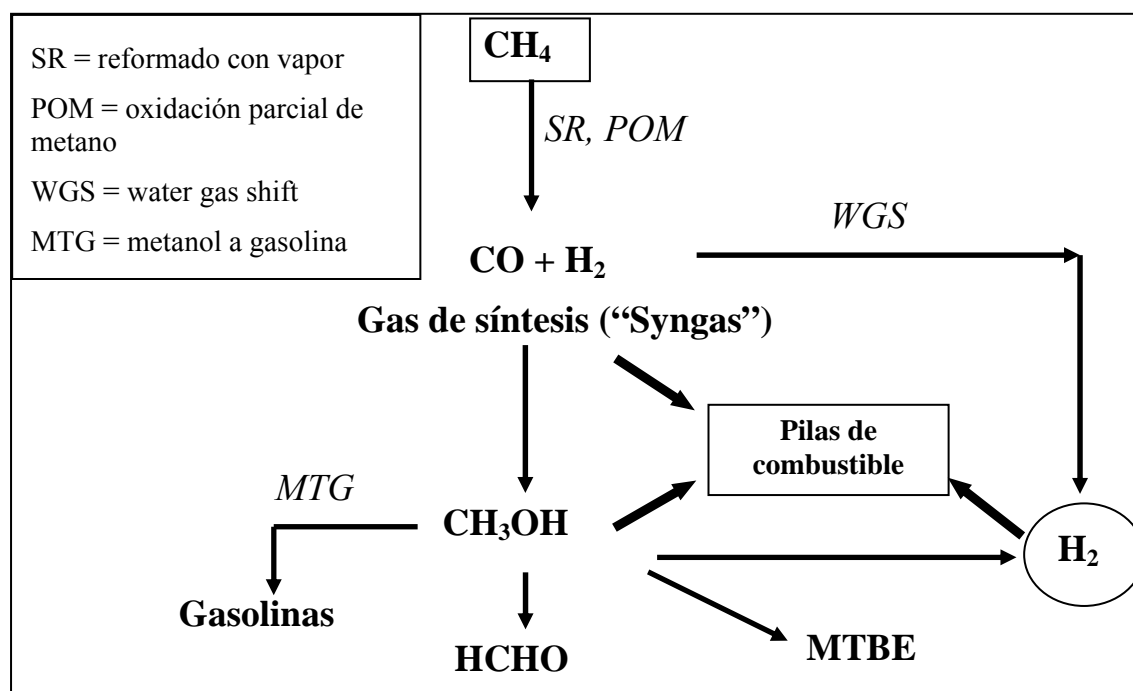


Figura 1.4. Diagrama de obtención de productos a partir de metano.

La crisis energética se deriva del agotamiento de las reservas de petróleo, cuyo precio aumenta y cuya producción podría ser insuficiente para cubrir la demanda. Por ello, actualmente, el gas natural (principalmente metano) constituye una de las fuentes de energía con mayor expansión en el mercado, ya

que es un combustible alternativo menos contaminante frente a los derivados del petróleo usados normalmente, a la vez que es uno de los hidrocarburos más ligeros y simples, por lo que se perfila como una materia prima importante para la industria petroquímica. Tanto el nivel de reservas disponibles hasta el momento como la legislación actual sobre emisiones gaseosas han impulsado su consumo. Por todo ello, el metano se usa como materia prima para la obtención de diversos productos. En la Figura 1.4 se muestra un diagrama de obtención de productos a partir de metano.

1.4.2.2 Reformado de metano con vapor de agua

La importancia del proceso de reformado de metano con vapor de agua se basa en que es el proceso industrial dominante para producir hidrógeno, sobre todo cuando se requieren grandes producciones; de hecho, cerca del 50 % de la demanda de hidrógeno a nivel mundial se satisface mediante reformado de metano con vapor. Es el proceso más utilizado en la industria para la obtención tanto de hidrógeno como de gas de síntesis (Armor, 1999). Por esta razón, el reformado de metano con vapor de agua ha sido tema de estudio de cientos de artículos y de muchas revisiones o monografías (Bion y cols., 2010). Los productos obtenidos en el reformado de metano con vapor pueden utilizarse para la síntesis de amoníaco, metanol, hidrocarburos, dimetileter, ácido acético, y para oxosíntesis. Este proceso necesita aporte de calor porque la reacción es altamente endotérmica (reacción 1.3):



Debido a esta alta endotermicidad en el sistema de reformado con vapor convencional, se utiliza un calentamiento externo severo. Sin embargo, a consecuencia de la baja eficiencia del calentamiento externo con quemadores, algunos investigadores han añadido oxígeno al gas reactante para utilizar reacciones exotérmicas como la combustión de metano y la oxidación parcial de metano y así aumentar la eficiencia. Este método corresponde a un sistema de calentamiento interno.

En esta reacción se presentan los siguientes problemas: a) los catalizadores de níquel requieren el uso de altas relaciones H₂O/metano (3-3,5) para evitar la formación de especies carbonosas (coque) que desactivarían el catalizador (Lucrédio y Assaf, 2006), la presencia de vapor de agua puede aumentar además la sinterización del catalizador con su consiguiente pérdida de actividad (Bartholomew, 1993), b) la reacción es endotérmica y necesita el aporte externo de calor, c) el factor de eficacia del catalizador es bajo en los pellets utilizados comercialmente (Chen y cols., 2003).

Formación de coque en el reformado de metano

Las altas temperaturas asociadas con el reformado con vapor para producir hidrógeno también favorecen la formación de depósitos carbonosos. La desactivación de los catalizadores de Ni por deposición de residuos carbonosos es un problema muy importante en el reformado de metano, causado por la obstrucción de la superficie del Ni, el bloqueo de los poros de la partícula catalítica y la desintegración del material soporte. Termodinámicamente, las reacciones más probables para la formación de carbono en este proceso son (Pedernera y cols., 2007):



Estas reacciones están en equilibrio. La formación a partir de las reacciones 1.5 y 1.6 está menos favorecida cuando aumenta la temperatura; sin embargo la formación de depósitos carbonosos a través de la reacción 1.4 aumenta considerablemente a temperaturas más altas. De hecho, la descomposición de metano es la fuente de carbono dominante a temperaturas superiores a 700 °C mientras que la reacción de Boudouard es la dominante a temperaturas más bajas.

Pedernera y cols. (2007) estudiaron la influencia de la relación vapor de H_2O/CH_4 sobre la formación de depósitos carbonosos tanto para un reactor convencional como para un reactor de membrana trabajando a $500\text{ }^\circ\text{C}$, recogida en la Figura 1.5.

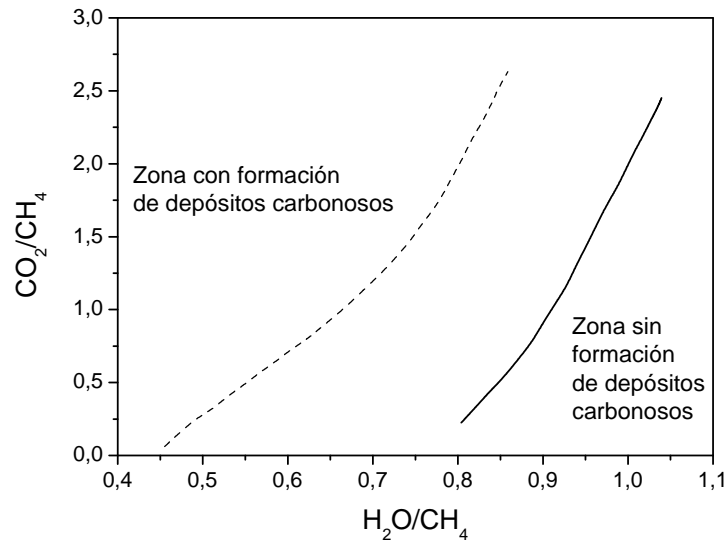


Figura 1.5. Influencia de la relación vapor de H_2O/CH_4 en la formación de depósitos carbonosos en un reactor convencional (línea de puntos) y en un reactor de membrana (línea continua); $T= 500\text{ }^\circ\text{C}$ (Pedernera y cols., 2007).

Los residuos carbonosos pueden depositarse por sí mismos en el catalizador de níquel en varias formas, que tienen características únicas y diferencias en reactividad. Esta deposición de residuos carbonosos, especialmente bajo condiciones de reformado con vapor, puede tener lugar por tres rutas que resultan en diferentes tipos de coque. A bajas temperaturas (menores de $500\text{ }^\circ\text{C}$), los hidrocarburos adsorbidos pueden acumularse en la superficie del níquel y polimerizar lentamente en una película encapsulada, bloqueando y desactivando la superficie del níquel. A temperaturas mayores (por encima de $600\text{ }^\circ\text{C}$), se forma coque pirolítico por el craqueo térmico de los hidrocarburos que puede encapsular y desactivar la partícula de catalizador. A temperaturas mayores de $450\text{ }^\circ\text{C}$, el principal producto de formación de depósitos carbonosos es el carbono en forma de whiskers por medio de un mecanismo que implica la difusión de éste a través de los cristales de níquel,

nucleación, y crecimiento del whisker con un cristal de níquel en la parte de arriba. El tipo whisker no desactiva la superficie del níquel pero causa pérdida de actividad del catalizador por taponamiento de los poros (Ginsburg y cols., 2005).

Debido a las altas temperaturas del reformado de metano con vapor de agua, la minimización del coque es uno de los aspectos más importantes a controlar en la aplicación industrial de dicho proceso, ya que provoca la desactivación del catalizador. La termodinámica del proceso establece que las condiciones de reacción que favorecen la formación de coque no se pueden evitar, pero se pueden elegir las condiciones de operación para minimizarlo, como por ejemplo aumentar la relación vapor de agua/CH₄ con el fin de favorecer la reacción inversa de la reacción de reducción de CO, es decir, la gasificación del carbono con vapor (Trimm, 1999). Incrementando las relaciones H:C y O:C en la alimentación del reactor, la velocidad de formación de coque disminuye (Olsbye y cols., 2002). Cualquier medida para la reducción de la formación de coque presenta una ventaja económica significativa para el proceso. Por eso, la formación y eliminación del coque continúa siendo un tema de considerable interés.

Catalizadores para reformado de metano

Los catalizadores de níquel soportados son los más ampliamente utilizados para el reformado de metano con vapor de agua. Sin embargo, los catalizadores de metales nobles soportados (tales como Pd, Pt, Ru y Rh) también han sido extensamente investigados para esta reacción (Zeppieri y cols., 2010).

Los catalizadores de Ni soportados son los más usados debido a su bajo coste, siendo el Ni de 100-150 veces más barato que los metales nobles (Zeppieri y cols., 2010), y también gracias a su excelente actividad para la reacción de reformado. No obstante, presentan el problema de la fuerte desactivación por deposición de residuos carbonosos, que lleva a la búsqueda de

modificaciones en la formulación del catalizador y en la selección de las condiciones de operación para mejorar este aspecto (Pompeo y cols., 2009). Debido a esta desventaja que poseen los catalizadores basados en níquel una línea de investigación ampliamente seguida ha sido la de desarrollar catalizadores alternativos que sean activos pero más resistentes a la formación de coque. Una opción es la modificación de los catalizadores de níquel con la introducción de ciertos aditivos tales como K y óxidos de tierras raras (como La ó Ce). Otra opción es la sustitución del soporte que normalmente es alúmina por ejemplo por magnesia (Sidjabat y Trimm, 2000).

Otros investigadores han probado usando catalizadores que no estén basados en níquel. Hegarty y cols. (1998) investigaron catalizadores que contenían 1% en peso de Co, Cu, Fe, Ni, Pd o Pt soportados en zirconia para reformado de metano con vapor entre 400 y 800 °C. En su caso los catalizadores de Pt, Pd y Ni mostraron la mayor actividad, pero sólo el catalizador de Pt permaneció estable a 800 °C debido a su mayor resistencia a la deposición de residuos carbonosos. Bobrova y cols. (2001) estudiaron la cinética del reformado de metano con vapor sobre un catalizador Ru/Al₂O₃.

1.4.2.3 Reformado oxidativo de metano

Para solucionar los problemas de la reacción de reformado de metano con vapor (endotermicidad y desactivación del catalizador por coque) se puede introducir algo de oxígeno como reactivo, dando lugar al “reformado autotérmico de metano (ATR)” o reformado oxidativo de metano con vapor de agua. En este caso, la reacción del oxígeno con el metano en la parte inicial del lecho puede producir la formación de puntos calientes y la sinterización del catalizador (Bartholomew, 1993) pudiéndose también formar coque en la parte final por falta de oxígeno (Nurunnabi y cols., 2006).

En el reformado oxidativo de metano con vapor de agua, el oxígeno se proporciona al reactor junto con el vapor de agua, de forma que el reformado

endotérmico con vapor (1.3) se combina con la combustión exotérmica (1.7) y la oxidación parcial de metano (1.8) también exotérmica.

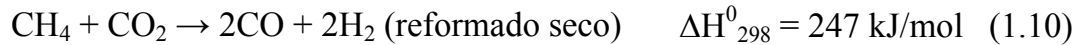


Este sistema de calentamiento interno puede ser más eficiente energéticamente que el sistema de calentamiento externo. Sin embargo este proceso también presenta una serie de *inconvenientes*:

- Cuando los catalizadores de níquel que se usan para las reacciones de reformado convencional se aplican al reformado oxidativo de metano muestran baja actividad debido a la oxidación de las especies metálicas del níquel.
- Otro de los problemas en el reformado oxidativo de metano con vapor al usar catalizadores de níquel es la posible formación de puntos calientes. Cuando el oxígeno se introduce junto con el metano y el vapor, en la parte inicial del lecho predomina la combustión (más rápida) y el calor neto generado es mayor al que se puede evacuar, produciéndose los puntos calientes (aumento de temperatura). Este es un problema general cuando se combinan la combustión catalítica y el reformado para el proceso de reformado oxidativo con vapor (Nurunnabi y cols., 2005).
- Otro problema que puede persistir en el reformado oxidativo de metano es la deposición de residuos carbonosos que toma mayor importancia bajo condiciones de presión.

Otras reacciones

Además de las reacciones ya indicadas de reformado con vapor, combustión, oxidación parcial y las de formación de depósitos carbonosos, existen otras reacciones que hay que tener en cuenta en los procesos de reformado y reformado oxidativo con vapor, como son las siguientes:



Catalizadores para reformado oxidativo de metano

En el reformado oxidativo de metano se han utilizado también principalmente catalizadores de Ni soportados sobre todo debido a su bajo coste; de hecho el desarrollo de catalizadores de Ni para este proceso ha sido extensamente estudiado (Takehira y cols., (2004a y 2004b), Dias y Assaf (2004), Freni y cols., (2000), Li y cols., (2005b)). Sin embargo, los catalizadores de Ni se desactivan fácilmente en el reformado oxidativo de metano debido a la oxidación de los centros metálicos del Ni. Otro de los problemas comentados anteriormente, que presenta el reformado oxidativo de metano es la formación de puntos calientes. Se ha publicado que los catalizadores de Rh y Pt son efectivos para eliminar dicha formación de puntos calientes (Tomishige y cols., (2002a y 2004), Li y cols., (2004)), al contrario que los catalizadores de Ni que tienden a formar puntos calientes en el lecho del catalizador (Tomishige y cols., (2002a y 2004), Li y cols., (2005a y 2005b)). No obstante, los metales nobles tales como Pt, Pd y Rh no son adecuados para su uso a escala industrial debido a su limitada disponibilidad y su alto coste. Por esa razón, se ha planteado como necesario el desarrollo de nuevos catalizadores basados en Ni. En los últimos años, diversos autores (Yoshida y cols., (2009), Tomishige y cols., (2002b y 2003), Li y cols., (2006 y 2007) y Mukainakano y cols., (2007, 2008a y 2008b)) han buscado desarrollar catalizadores basados en Ni con alta resistencia a la formación de puntos calientes modificándolos para ello con pequeñas cantidades de metales nobles, de forma que se combina la alta actividad del Ni con la alta reducibilidad de los metales nobles. Dichos autores investigaron principalmente el efecto aditivo del Pt y Pd sobre catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ (Tomishige y cols., (2002b y 2003), Li y cols., (2006 y 2007) y Mukainakano y cols., (2007, 2008a y 2008b)) y sobre Ni/ α -Al₂O₃ (Yoshida y cols., 2008). Estos últimos autores estudiaron además del efecto del Pd y Pt en

Ni/ α -Al₂O₃, el efecto de otros metales nobles tales como Rh, Ru, Ir y Au sobre esos catalizadores (Yoshida y cols., 2009).

En las tablas 1.1, 1.2 y 1.3 se muestran algunos de los mejores resultados encontrados en literatura para los distintos tipos de catalizadores utilizados en el proceso de reformado oxidativo de metano. Se recogen los valores de conversión de metano (X_{CH_4}), selectividad a CO (S_{CO}) y relación de los productos H₂/CO obtenidos con distintos catalizadores, así como las condiciones de operación en dichos casos y si se ha observado desactivación del catalizador. En dichas tablas, la velocidad de desactivación fue calculada en base a la conversión de metano a $t=0,5$ h y $t=8$ h con la siguiente ecuación:

$$Velocidad\ de\ desactivación = \frac{(X_{CH_4}^{0,5h} - X_{CH_4}^{8h})}{X_{CH_4}^{0,5h}} \cdot 100 \quad (1.11)$$

Tabla 1.1 Resultados de reformado oxidativo de metano con catalizadores de Ni soportados.

Referencia	Catalizador	X _{CH4} (%)	S _{CO} (%)	H ₂ /CO	Condiciones operación (Lecho fijo)		Desactivación
Nurunnabi y cols. (2006)	Ni _{0,2} Mg _{0,8} O	53	60	2,4	P = 1 MPa; 700 °C W/F = 0,43g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1 tiempo reacción = 8 h		Por coque Velocidad de desactivación =6% Deposición de coque = 8 %
Nurunnabi y cols. (2005)	Ni _{0,2} Mg _{0,8} O	100	----	3	P = 0,1 MPa; 800 °C W/F = 0,4-1,2g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1		
Li y cols. (2007)	Ni(0,9)/γAl ₂ O ₃	95	79	2,8	P = 0,1 MPa; 850 °C CH ₄ /H ₂ O/O ₂ /Ar = 40/30/20/10 W/F = 0,07 g·h/mol		
Li y cols. (2005a)	Ni/α-Al ₂ O ₃	97	----	2,7	Ni (0,4)	P = 0,1 MPa; 800 °C CH ₄ /H ₂ O/O ₂ /Ar = 40/30/20/10 W/F = 0,4 g·h/mol	
		97	----	2,8	Ni (0,9)		
		98	----	2,6	Ni (2,6)		
Nurunnabi y cols. (2007)	Ni _{0,2} Mg _{0,8} Al ₂ O ₄	93	87	2,4	P = 0,1 MPa; 800 °C W/F = 0,13 g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1		

Referencia	Catalizador	X _{CH₄} (%)	S _{CO} (%)	H ₂ /CO	Condiciones operación (Lecho fijo)		Desactivación
Nurunnabi y cols. (2007)	Ni _{0,2} Mg _{0,8} Al ₂ O ₄	67	61	3,6	P = 1 MPa ; 800 °C W/F = 0,43 g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1 tiempo reacción = 8 h		Por coque Velocidad de desactivación = 7 % Deposición de coque = 47 %
Mukainakano y cols. (2008a)	Ni/γAl ₂ O ₃	76	75	2,5	Ni (0,9)	P = 0,1 MPa; 850 °C CH ₄ /H ₂ O/O ₂ /Ar = 40/30/20/10 W/F = 0,12 g·h/mol	
		>99	80	2,8	Ni (2,6)		

Tabla 1.2 Resultados de reformado oxidativo de metano con catalizadores soportados basados en metales nobles.

Referencia	Catalizador	X _{CH₄} (%)	S _{CO} (%)	H ₂ /CO	Condiciones operación (Lecho fijo)		Desactivación
Nurunnabi y cols. (2006)	0,5%Pd/MgO	97	75	3	P _{atm} ; 800 °C W/F = 0,8-1,2g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1		Por coque Al aumentar el % Pd: Aumenta la velocidad de desactivación de 5 a 22 % Aumenta % de coque depositado de 27% a 49%
	0,02%Pd/MgO	60-70	55	2,2-2,5			
	Pd/MgO	32	30	2,2	P = 1 MPa; 700 °C W/F = 0,43g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1 tiempo reacción = 8 h		

Referencia	Catalizador	X _{CH₄} (%)	S _{CO} (%)	H ₂ /CO	Condiciones operación (Lecho fijo)	Desactivación
Nurunnabi y cols. (2005)	0,1%Pt/MgO	65-82	----	3-3,2	P = 0,1 MPa; 800 °C W/F = 0,4-1,2g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1	
Li y cols. (2007)	Pt(0,2)/γAl ₂ O ₃	90	81	2,8	P = 0,1 MPa; 850 °C CH ₄ /H ₂ O/O ₂ /Ar = 40/30/20/10 W/F = 0,07 g·h/mol	
		92	81	2,8	P = 0,1 MPa; 850 °C CH ₄ /H ₂ O/O ₂ /Ar = 40/30/20/10 W/F = 0,16 g·h/mol	
Nurunnabi y cols. (2007)	Pd/MgAl ₂ O ₄	72	93	1,8	P = 0,1 MPa; 800 °C W/F = 0,13 g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1	Por coque Deposición de coque = 70 % Velocidad de desactivación = 21 %
		43	32	4,2	P = 1 MPa; 800 °C W/F = 0,43 g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1 tiempo reacción = 8 h	
Mukainakano y cols. (2008a)	Pd(0,1)/γAl ₂ O ₃	56	89	1,4	P = 0,1 MPa; 850 °C CH ₄ /H ₂ O/O ₂ /Ar = 40/30/20/10 W/F = 0,12 g·h/mol	

Tabla 1.3 Resultados de reformado oxidativo de metano con catalizadores bimetálicos.

Referencia	Catalizador	X _{CH₄} (%)	S _{CO} (%)	H ₂ /CO	Condiciones operación (Lecho fijo)	Desactivación
Nurunnabi y cols. (2006)	Pd/Ni _{0,2} Mg _{0,8} O (%Pd = 0, 0,02, 0,1 y 0,5)	100	80	3	P _{atm} ; 800 °C W/F = 0,4-1,2g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1	
Nurunnabi y cols. (2006)	0,1%Pd/Ni _{0,2} Mg _{0,8} O	62	64	2,57	P = 1 MPa; 700 °C W/F = 0,43g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1 tiempo reacción = 8 h	13% velocidad de desactivación para 0,5% Pd 7% para 0,3 % Pd; 0% para 0,1 y 0,15 % Pd
Nurunnabi y cols. (2005)	0,1%Pt/Ni _x Mg _{1-x} O (para x = 0,05, 0,1, 0,15 y 0,2)	100	----	2,6-3	P = 0,1 MPa W/F = 0,4-1,2g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1 800 °C	
Li y cols. (2007)	Bimetálico Pt-Ni [Pt(0,2)/Ni(0,9)]/γAl ₂ O ₃	> 99	81	2,9	P = 0,1 MPa; 850 °C CH ₄ /H ₂ O/O ₂ /Ar = 40/30/20/10 W/F = 0,16 g·h/mol	
Nurunnabi y cols. (2007)	Pd/Ni _{0,2} Mg _{0,8} Al ₂ O ₄	94	87	2,6	P = 0,1 MPa; 800 °C W/F = 0,13 g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1	

Referencia	Catalizador	X _{CH4} (%)	S _{CO} (%)	H ₂ /CO	Condiciones operación (Lecho fijo)	Desactivación
Nurunnabi y cols. (2007)	Pd/Ni _{0,2} Mg _{0,8} Al ₂ O ₄	84	78	2,9	P = 1 MPa; 800 °C W/F = 0,43 g·h/mol CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 2/1,5/1 tiempo reacción = 8 h	No hay desactivación por coque (deposición de coque y velocidad de desactivación nulas)
Mukainakano y cols. (2008a)	Bimetálico Pd-Ni [Pd(0,1)/Ni(0,9)]/γAl ₂ O ₃	>99	81	2,8	P = 0,1 MPa; 850 °C Lecho fijo CH ₄ /H ₂ O/O ₂ /Ar = 40/30/20/10 W/F = 0,12 g·h/mol	

1.4.3 Reformado de etanol

1.4.3.1 Bioetanol como materia prima: ventajas y métodos de fabricación

Históricamente, el desarrollo de los procesos fermentativos y de transferencia de masa ha permitido emplear los sustratos azucarados como fuente de obtención de productos químicos y portadores energéticos. En particular, el empleo de estos sustratos permite la producción de bioetanol, dando lugar a lo que se ha dado en llamar la ruta alcoquímica a través de la cual se pueden obtener en instalaciones integradas a la industria azucarera, en condiciones energéticamente sustentables y no contaminantes, aditivos químicos oxigenados, gas de síntesis y otros productos.

Tradicionalmente cuando se ha hablado de las alternativas de transformación que brinda el etanol se da prioridad a las posibilidades de la producción de etileno o acetaldehído como fundamento de la industria alcoquímica. Por razones tecnológicas y económicas países con escasos recursos financieros, técnicos y de petróleo, así como mercados internos reducidos para la gama de productos que se obtienen, han hecho que la alcoquímica se valore como alternativa para iniciar la producción de plásticos, dada su menor dimensión y complejidad industrial. Las ventajas de emplear bioetanol en estas producciones son entre otras:

- a) Se trata de una materia prima renovable, no tóxica, la cual se puede obtener entre otras fuentes de la caña de azúcar y del maíz
- b) El efecto nulo en la generación de CO₂, uno de los gases responsables del efecto invernadero, en el ciclo completo de este etanol teniendo en cuenta su producción y sus aplicaciones.

Como se ha dicho, los productos intermedios más importantes son el etileno y el acetaldehído, a partir de los cuales se obtiene gran cantidad de compuestos. Algunos no requieren de la adición de productos complementarios y otros demandan sustancias de fácil acceso, como agua y oxígeno. Este es el

caso de la producción de polietileno, óxido de etileno, etilenglicol, butanol, ácido acético, anhídrido acético, acetato de polivinilo y alcohol polivinílico. Determinados productos se obtienen directamente a partir del etanol, por ejemplo, el butadieno.

Al margen de los conocidos antecedentes del uso de etanol como combustible y como solvente (orientado a cosméticos, tintas, detergentes, desinfectantes, sabores, productos farmacéuticos y solventes de proceso), este alcohol presenta otro gran campo de aplicación como intermediario químico. No obstante, el perfil de distribución de cada uno de estos tres campos varía considerablemente en cada región geográfica.

La utilización del etanol como materia prima de una ruta alcoquímica, con el objetivo de producir sustancias tradicionalmente obtenidas por rutas petroquímicas, es factible desde el punto de vista tecnológico.

1.4.3.2 Reformado de etanol con vapor de agua

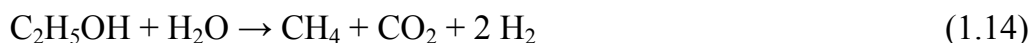
El hidrógeno se puede obtener directamente a partir de etanol por reformado con vapor de agua (ESR), oxidación parcial (EPO) o reformado oxidativo con vapor de agua (OESR). El reformado con vapor genera una alta relación H₂/CO pero tiene la desventaja de su alta endotermicidad y la desactivación del catalizador debida a la deposición de coque. Por otro lado la oxidación parcial es exotérmica pero genera una menor relación H₂/CO que el reformado con vapor.

El etanol tiene un contenido de hidrógeno relativamente alto y su reacción, en presencia de agua, es capaz de producir 6 moles de H₂ por mol de etanol alimentado según la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (1.12).

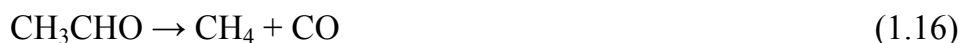


A pesar de la aparente simplicidad de la estequiometría de la reacción para producción máxima de hidrógeno, el reformado de etanol para producción de hidrógeno implica un sistema de reacción complejo. Como consecuencia de ello la selectividad a hidrógeno está afectada por muchas reacciones laterales indeseables. El rendimiento del proceso depende de variables del proceso tales como temperatura, relaciones de reactantes o tiempo espacial y, obviamente, también de la composición del catalizador (Comas y cols., 2004).

Desde el punto de vista de la catálisis, el desafío es encontrar un catalizador capaz de promover la reacción anterior (1.12) de manera que se alcance una alta selectividad a hidrógeno, teniendo como subproducto solamente CO₂. La reacción es fuertemente endotérmica y produciría solo H₂ y CO₂ si el etanol reaccionase de la manera más deseable (1.12). Sin embargo, otros productos tales como CO y CH₄, se producen durante el proceso por ejemplo a través de las reacciones 1.13 y 1.14.



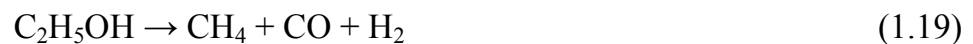
Aunque el reformado con vapor de etanol teóricamente genera sólo CO₂ e H₂ según la reacción 1.12, en la práctica otras reacciones tienen lugar acompañadas por la formación de varios compuestos intermedios y subproductos. El principal camino de reacción alternativo para el proceso de reformado con vapor de etanol consiste en la deshidrogenación y deshidratación. La reacción de deshidrogenación (1.15) produce acetaldehído como producto intermedio, seguido por la descarbonilación de éste para formar metano y CO (1.16). A continuación el metano se transforma en hidrógeno y CO por reformado de metano con vapor (1.3).



La reacción de deshidratación de etanol (1.17) produce etileno que es fácilmente reducido a especies carbonosas (1.18) lo que degrada la actividad del catalizador.



Otra camino posible, aunque menos común, es el craqueo del etanol (1.19 y 1.20).



Además el CO se transforma en CO₂ en presencia de agua a través de la reacción water gas shift (WGS) (1.9). Esta reacción es una etapa importante para el proceso de reformado porque además de promover la producción de hidrógeno también destruye el CO que envenena los catalizadores de metales nobles.



Termodinámica del reformado de etanol con vapor

El reformado de etanol se favorece a altas temperaturas y bajas presiones. García y Laborde (1991) y Vasudeva y cols. (1996) han mostrado que un incremento de la temperatura produce un aumento en las concentraciones de equilibrio de H₂ y CO y al mismo tiempo una disminución en la de CH₄. García y Laborde (1991) examinaron el equilibrio termodinámico del sistema y sugieren operar a T > 377 °C, presión atmosférica y una relación molar agua-etanol de hasta 10 en la alimentación, a fin de maximizar la producción de H₂, minimizar la formación de CO y CH₄ y evitar la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador. Vasudeva y cols. (1996) encontraron que se pueden lograr rendimientos de hidrógeno en el equilibrio de hasta 5,5 moles por mol de etanol alimentado, a temperaturas entre 500 – 600 °C y con una relación

molar agua-etanol por encima de 20. Estos autores sugieren que la deposición de residuos carbonosos ocurre únicamente a bajas relaciones molares agua-etanol (<2) y bajas temperaturas (610 °C). En un estudio más reciente, Mas y cols. (2006) sugieren que mientras altas temperaturas y altas relaciones molares agua-etanol favorecen la producción de H₂, bajas temperaturas y altas relaciones molares agua-etanol son adecuadas para minimizar la formación de CO. Se requiere temperaturas mayores que 227 °C y una relación molar agua-etanol de 3 para evitar la formación de depósitos carbonosos.

Formación de coque en el reformado de etanol

La formación de coque en este proceso se debe principalmente al etileno, originado en la deshidratación del etanol (reacción 1.17), siendo éste junto con el acetaldehído promotores de formación de coque. No obstante, la deposición de coque también ocurre en los catalizadores a través de otras reacciones aunque en menor medida, tales como la descomposición o craqueo de metano (1.4), la reacción de Boudouard (1.5) y la reducción de CO (1.6), como en el caso del reformado de metano con vapor.



A continuación se incluyen otras reacciones de formación de depósitos carbonosos en el reformado de etanol con vapor:



Con el fin de analizar la formación de coque desde un punto de vista termodinámico, Mas y cols. (2006) asumieron que el carbono formado en dicha

reacción es elemental en forma de grafito. Teniendo en cuenta las posibles reacciones de formación de coque y realizando un análisis del equilibrio químico del sistema etanol/agua usando un método estequiométrico, Mas y cols. (2006) obtuvieron el rango de condiciones para la formación de depósitos carbonosos.

Estos autores observaron que la posibilidad de formación de coque era mayor cuanto menor era la relación vapor/etanol, obteniendo la gráfica de la Figura 1.6. En dicha figura se muestra la región de operación donde se puede formar coque, comparada con la región presentada en el trabajo de García y Laborde (1991) que estimaron esta región considerando un sistema homogéneo. Para $S/E = 1$ existe posibilidad de formación de coque para todo el rango de temperaturas estudiado, mientras que para $S/E = 4$ la formación de coque es posible sólo para temperaturas inferiores a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

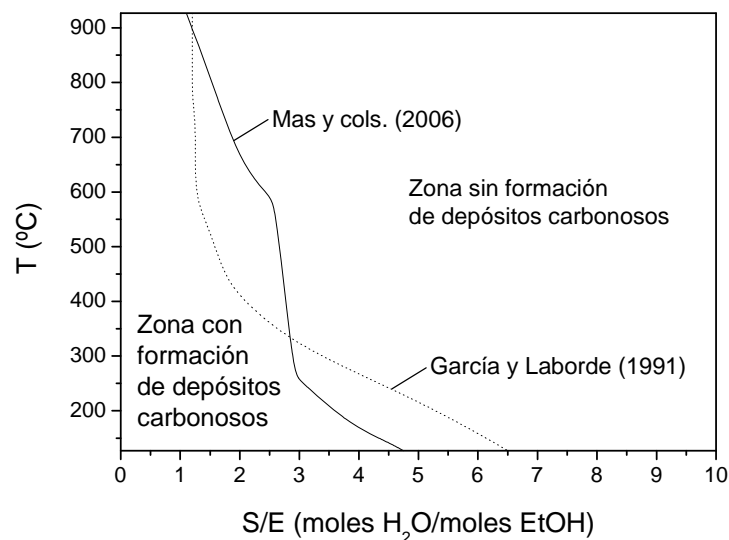


Figura 1.6. Rango de condiciones para la formación de depósitos carbonosos (Adaptada de Mas y cols., 2006).

A la vista de la figura anterior y teniendo en cuenta que en los experimentos realizados en este trabajo se tendrán relaciones S/E entre 0,3 y 3 y temperaturas entre $600\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ la operación estará casi en todo momento en la zona de formación de coque según los resultados de Mas y cols. (2006).

Alberton y cols. (2007) realizaron un análisis termodinámico de la formación de depósitos carbonosos por minimización de la energía libre de Gibbs como función de la temperatura para varios valores de relación vapor de agua/etanol (S/E) como se aprecia en la Figura 1.7. De acuerdo a bibliografía, la formación de carbono grafitico es desfavorable a relaciones vapor de agua/etanol altas y se maximiza alrededor de 500-600 °C. Este comportamiento sugiere que la reacción endotérmica de descomposición o craqueo de metano (reacción 1.4) predomina a esa temperatura. En la gráfica se observa que para relaciones S/E por encima de 3 la deposición de carbono grafitico es prácticamente nula por encima de aproximadamente 300 °C.

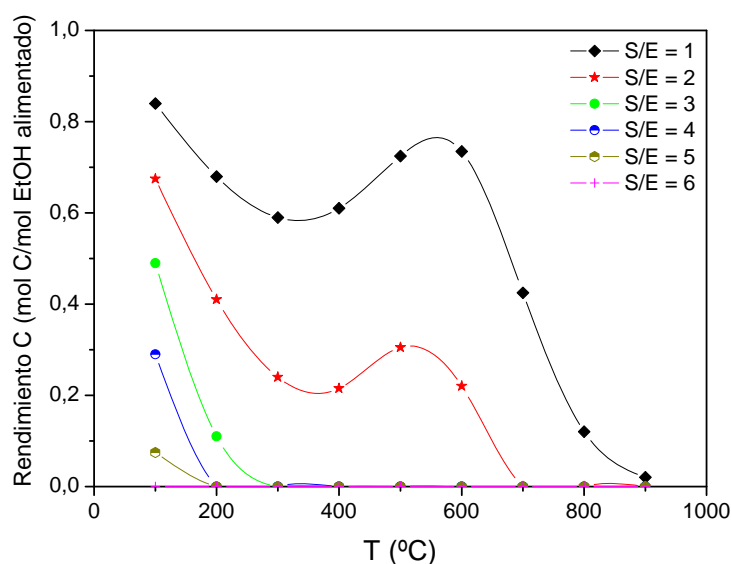


Figura 1.7. Moles de carbono formados por mol de etanol en la alimentación para varios $S/E=H_2O/EtOH$ como función de la temperatura (Adaptada de Alberton y cols., 2007).

Laosiripojana y Assabumrungrat (2006) propusieron un posible mecanismo de formación de coque durante el reformado con vapor de etanol. De acuerdo a sus resultados, a bajas temperaturas, la formación de coque ocurre principalmente debido a la hidrogenación de CO y CO₂ para formar agua y carbono (reacciones 1.6 y 1.21). A temperaturas más altas, la formación de

coque se produce principalmente por la descomposición del metano, etano, etileno y por la reacción de Boudouard.

Catalizadores para reformado de etanol

El reformado de etanol con vapor es un proceso complicado tal y como se ha visto en los apartados anteriores, por lo que la ruta de reacción puede diferir significativamente dependiendo de los catalizadores utilizados. Por esta razón, se ha atribuido gran importancia al diseño y desarrollo de catalizadores adecuados para obtener alta selectividad a CO_2 e H_2 así como alta conversión de etanol.

Son muchos los trabajos que en la última década exploran esta vía de producción de hidrógeno a partir de etanol (Cortright y cols., 2002; Huber y cols., 2003; Deluga y cols., 2004). En la literatura se ha estudiado la actividad catalítica de diferentes catalizadores (Dolgykh y cols., 2006) basados en Rh, Pd, Pt, Ni, Co y Cu. Estos catalizadores, en la mayoría de los casos, son activos a altas temperaturas por lo que se busca la mejora en el rendimiento a hidrógeno, sin embargo existen también reacciones laterales no deseadas que afectan a la selectividad a hidrógeno y la estabilidad catalítica, siendo crucial la correcta elección en el catalizador del metal activo y del soporte (Zhang y cols., 2006).

El reformado de etanol ha sido investigado sobre varios catalizadores y revisado por Vaidya y Rodrigues (2006) y Ni y cols. (2007). Un gran número de estudios de reformado con vapor de etanol han tratado con catalizadores metálicos soportados en óxidos. La mayoría de los catalizadores estudiados son los basados en níquel tanto sin dopar como dopados con otros metales tales como Cu, Cr, Zn o K, de hecho la adición de aditivos, como Cu o K refuerzan la actividad del Ni. Además, el reformado de etanol con vapor ha sido también extensamente estudiado sobre catalizadores de Co y metales nobles (Pd, Pt, Rh, Ru). El gran desafío radica en desarrollar un catalizador activo que inhiba la formación de coque y la producción de CO.

a) Catalizadores basados en metales de transición

Los catalizadores de Co muestran buenos resultados para la producción de H₂ al igual que los catalizadores de Ni, que presentan una elevada actividad en el reformado de etanol con vapor. Sin embargo ambos, Ni y Co, se ven afectados por la sinterización debida, fundamentalmente, al exceso de agua en el medio de reacción. La formación de coque es otro aspecto importante, ya que el coque formado destruye la estructura del catalizador y deteriora su actividad. Las altas temperaturas empleadas en la reacción, la elevada reactividad del etanol y su baja estabilidad térmica facilitan la formación de coque.

En la tabla 1.4 se incluye un resumen con los mejores resultados encontrados en literatura para catalizadores basados en metales no nobles en el proceso de reformado de etanol, trabajando en lecho fijo. En dicha tabla el rendimiento a hidrógeno está calculado como un rendimiento global en base a etanol más agua alimentados, de la siguiente forma:

$$Y_{H_2/(EtOH+H_2O)}^* = \frac{F_{H_2, salida}}{(3 + S/E) * F_{EtOH, entrada}} \quad (1.25)$$

a.1) Catalizadores basados en Ni:

Aunque los metales preciosos proporcionan mayor actividad y estabilidad que el níquel, los precios de estos metales son extremadamente prohibitivos para uso industrial. El níquel se utiliza ampliamente en la industria para un gran número de procesos químicos debido a su bajo coste y a que muestra una alta actividad catalítica comparable a catalizadores basados en Rh o Co, que son los más activos entre los metales de transición. Para el reformado de etanol, el níquel también es adecuado porque promueve las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación y favorece la ruptura del enlace C-C. El principal problema de este catalizador en el reformado de etanol con vapor de agua es la desactivación por sinterización del metal y la deposición de residuos carbonosos.

Sun y cols., (2005) compararon la actividad catalítica de catalizadores Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ y Ni/Al₂O₃ para producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor. La selectividad de hidrógeno reportada para el catalizador Ni/Al₂O₃ fue relativamente baja, debido a haber trabajado con una relación molar agua/etanol baja (3:1), demostrando posteriormente que incrementando la relación molar agua/etanol se puede aumentar significativamente la selectividad a hidrógeno. Akande y cols. (2005) investigaron los efectos del método de síntesis del catalizador, la carga de níquel y la temperatura en la actividad de catalizadores Ni/Al₂O₃ para reformado de etanol con vapor. Dichos autores observaron que cuando se usaba como método de síntesis la impregnación, no había un efecto notable de la carga de níquel en la actividad. Comas y cols. (2004) estudiaron el reformado de etanol sobre catalizadores Ni/Al₂O₃ proponiendo un esquema de reacción. Sánchez-Sánchez y cols. (2007) estudiaron la producción de hidrógeno a partir de reformado de etanol sobre catalizadores de Ni/Al₂O₃ y Ni/La-Al₂O₃ trabajando a 500 °C y S/E = 3, observando un aumento de la estabilidad de los catalizadores de Ni con el incremento en la carga de La. Este hecho se debió a la contribución de la actividad de los soportes La-Al₂O₃ para la deshidratación de etanol conjuntamente con la actividad de la fase metálica de níquel que cataliza tanto la deshidrogenación como la ruptura del enlace C-C. Frusteri y cols. (2004) reportaron alta selectividad a hidrógeno con un catalizador Ni/MgO.

Además de los catalizadores de Ni soportados ha habido en los últimos años un aumento en el interés de los catalizadores bimetálicos, aleaciones metálicas o catalizadores de Ni modificados, para esta reacción, tales como NiZnAl (Barroso y cols., 2006) o Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ (Marino y cols., 2003). Vizcaíno y cols. (2008) estudiaron el efecto de la adición de Mg en catalizadores Ni/Al₂O₃ usando como precursores de níquel hidróxidos dobles laminares (LDHs).

Tabla 1.4 Resultados de reformado de etanol con vapor de agua usando catalizadores basados en metales no nobles.

Referencia	Catalizador	Condiciones operación		X _{EtOH} (%)	Y [*] _{H2/(EtOH+H2O)}
		T (°C)	S/E		
Comas y cols. (2004)	35%Ni/γAl ₂ O ₃	500	6	100	0,58
Liberatori y cols. (2007)	15Ni/Al ₂ O ₃	650	6	100	0,56
	15Ni/12La-Al ₂ O ₃	650	6	100	0,60
	0,6Ag/15Ni/Al ₂ O ₃	600	6	100	0,49
Vizcaíno y cols. (2008)	Ni/Al ₂ O ₃	650	5,5	99,8	0,59
	Mg-Ni/Al ₂ O ₃ (Mg/Ni = 0,1)	650	5,5	98,8	0,58
	Mg-Ni/Al ₂ O ₃ (Mg/Ni = 0,5)	650	5,5	98,3	0,57
	Mg-Ni/Al ₂ O ₃ (Mg/Ni = 4)	650	5,5	99,9	0,59
Muroyama y cols. (2010)	10%Ni/γAl ₂ O ₃	550	3	100	0,05
	NiAl ₂ O ₄	550	3	100	0,43
Li y cols. (2011)	Ni/ZrO ₂ -QP	600	6	100	0,53
	Ni/ZrO ₂ -CP	600	6	100	0,52
	Ni/ZrO ₂ -C	600	6	100	0,50
Freni y cols. (2003)	Ni/MgO	650	8,4	100	0,24
Frusteri y cols. (2004)	Ni/MgO	650	8,4	100	0,25
Fatsikostas y cols. (2002)	Ni/La ₂ O ₃	750	3	100	0,45
Yang y cols. (2006)	Ni/ZnO	650	8	100	0,26
Profeti y cols. (2009)	Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	600	3	98	0,46
Llorca y cols. (2003)	10%Co/ZnO	350	4	100	0,79

La alta selectividad a hidrógeno, la alta actividad en la ruptura del enlace C-C y el coste razonable del Ni lo convierten en una buena elección como fase activa para el reformado de etanol con vapor.

a.2) Catalizadores basados en Co:

Los catalizadores basados en Co fueron considerados pronto como adecuados para el reformado de etanol. Haga y cols. (1998) estudiaron las propiedades catalíticas del Co entre otros metales y encontraron que la selectividad a hidrógeno tenía el siguiente orden $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Pt}$, Ru, Cu. En otro estudio, encontraron que el soporte también influye en las propiedades de los catalizadores de cobalto, siendo mayor la formación de hidrógeno en el caso del catalizador soportado sobre alúmina. Batista y cols. (2004) estudiaron el reformado de etanol usando catalizadores de Co con diferentes soportes (Al_2O_3 , SiO_2 y MgO). A pesar de que estos catalizadores mostraron alta actividad catalítica (conversión de etanol $> 90\%$) con una selectividad a hidrógeno alta, tras 9 h de reacción a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se detectó formación de coque en los catalizadores siendo del 24,6 % en el caso del $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y del 14,2 % en el del Co/SiO_2 .

b) Catalizadores basados en metales nobles

Los catalizadores de metales nobles son bien conocidos por sus altas actividades catalíticas. Para el caso del reformado de etanol, Rh, Ru, Pt, y Pd han sido ampliamente estudiados, ya que la velocidad de formación de coque que presentan los catalizadores de Ni y Co puede ser sustancialmente disminuida usando metales nobles como catalizadores, debido a una menor deposición del carbono en estos metales.

Los catalizadores de Rh soportados parecen prometedores ya que es el metal más adecuado para romper el enlace C-C, etapa fundamental para producir hidrógeno a partir de etanol. Sin embargo su precio, excesivamente elevado, hace que su uso a gran escala sea escaso. En la revisión realizada por Ni y cols. (2007) se recopilan los resultados obtenidos en los estudios realizados de reformado de etanol usando catalizadores basados en metales nobles. Se

observó que el Rh es generalmente más efectivo que otros metales nobles tales como Pt, Pd y Au para la producción de H₂ por reformado de etanol. Por ejemplo, Fierro y cols. (2003) observaron alta actividad y selectividad a hidrógeno usando un catalizador Rh/Al₂O₃ para reformado oxidativo de etanol. CeO₂, MgO y La₂O₃ se ha comprobado que son soportes adecuados para el reformado de etanol en Rh. El uso de Al₂O₃ como soporte muestra una desactivación significativa del catalizador después de operación a largo tiempo; mientras que el MgO exhibe el mejor comportamiento en términos de estabilidad a largo tiempo. A alta temperatura y alta carga del catalizador, el Ru muestra resultados comparables con los del Rh.

En cuanto al Pt, en bibliografía hay escasa información sobre catalizadores basados en este metal. Rampe y cols. (2001) estudiaron el reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Pt, Ru, Pd y Ni o catalizadores bimetalicos de Ni-Pt y Ni-Pd en alúmina. Su funcionamiento fue evaluado a S/E = 2, 3 ó 4, y T = 600, 700 ó 800 °C. El principal objetivo de este estudio fue demostrar la viabilidad de un reformador de etanol de 3kW. Jacobs y cols. (2007) investigaron el uso de un catalizador de Pt/CeO₂ en el reformado de etanol a 200-550 °C con un medio diluido (H₂O/EtOH/N₂+H₂ = 33/1/29). La adición de hidrógeno a la corriente de entrada permitía mantener la ceria en un estado reducido. Estos autores mostraron que la ceria jugaba un papel importante en el mecanismo de reacción: el etanol sería adsorbido en los sitios de defecto de la ceria formando especies epoxi que son transformadas a especies acetato. Uno de los papeles del metal sería para hidrogenar las especies de la superficie a CO₂ y metano. En este mecanismo el CO₂ es el producto mayoritario de los óxidos de carbono (CO_x). Desafortunadamente, como el catalizador Pt/CeO₂ es un buen catalizador de las reacciones WGS/RWGS, una parte del CO₂ se consume para formar CO con la consiguiente pérdida de hidrógeno. De Lima y cols. (2008 y 2009) realizaron estudios sobre catalizadores de Pt/CeZrO_x, identificando un amplio rango de subproductos. El catalizador se desactivó principalmente por depósitos carbonosos lo que creó una barrera en la interfase metal/soporte, inhibiendo la descomposición del

acetato y la hidrogenación. De Lima y cols. (2009) observaron que la coalimentación del oxígeno con agua redujo fuertemente la formación de coque e incrementó la estabilidad del catalizador a expensas del rendimiento a hidrógeno.

También hay pocos estudios acerca del reformado de etanol catalizado por Pd. Goula y cols. (2004) estudiaron el proceso de reformado de etanol sobre un catalizador comercial Pd/Al₂O₃ obteniendo selectividad a hidrógeno referida a etanol más agua del 95%, siendo la conversión del 100% incluso a bajas temperaturas (300-350 °C). En otro estudio sobre catalizador Pd/Al₂O₃, Goula y cols. (2003) publicaron que la concentración de CO era mínima a 450 °C y la cantidad de coque formada fue insignificante incluso para relaciones agua/etanol igual a la estequiométrica.

Soportes:

Además de las especies metálicas, en general la selección del soporte es clave para el desarrollo de catalizadores metálicos soportados en óxidos. Algunos investigadores han sugerido que el material soporte juega un papel importante en la actividad del catalizador y en la supresión de la sinterización y la deposición de coque. El soporte más comúnmente usado para los catalizadores es la γ -Al₂O₃ debido a su alta estabilidad térmica y química y a su elevada superficie específica. Sin embargo, para el reformado de etanol los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ se desactivan rápidamente por deposición de coque. Esto se debe a que se forma fácilmente etileno por la deshidratación de etanol sobre los sitios ácidos de la γ -Al₂O₃ (Muroyama y cols., 2010).

Conclusiones:

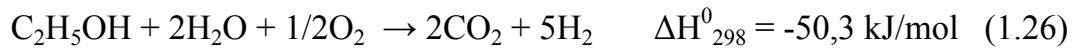
La bibliografía revela que la conversión de etanol y la selectividad a hidrógeno dependen en gran medida del tipo de catalizador metálico usado, del tipo de precursores, de los métodos de preparación, del soporte, de la presencia de aditivos y de las condiciones de operación como por ejemplo la relación

molar agua/etanol y/o la temperatura. Entre todos los catalizadores estudiados Rh y Ni exhiben la mejor actividad de conversión de etanol y la mejor selectividad a hidrógeno. Los catalizadores de Ni soportado muestran relativamente buena actividad, pero acompañada de rápida desactivación debido a la severa deposición de coque y alta formación de metano que tienen lugar. Los catalizadores de Co proporcionan buenas eficacias en la producción de hidrógeno pero elevada desactivación por sinterización y oxidación de la superficie del Co. Entre los metales nobles, el Rh se ha mostrado como el sistema más activo y selectivo, pero deben emplearse cantidades grandes de Rh y exceso de H₂O para prevenir la formación de coque a altas temperaturas (700-900 °C). Aunque trabajando a altas relaciones vapor de agua/etanol (S/E) en la alimentación, se eliminan los problemas de deposición de coque, la autonomía de la aplicación final (procesado 'on-board' ó aplicaciones móviles) estaría limitada por la baja cantidad de etanol que podría almacenarse (Benito y cols., 2005). En cualquier caso, la estabilidad catalítica, asociada con la resistencia a la deposición de coque es todavía el principal reto para los catalizadores de reformado con vapor (Zhang y cols., 2006).

1.4.3.3 Reformado oxidativo de etanol con vapor de agua

Es una combinación de la reacción de reformado (endotérmica) y del proceso de oxidación parcial (exotérmico). Debido a ello, el proceso de reformado oxidativo requiere menos energía y permite producir una relación H₂/CO adecuada sin consumo externo de energía, reduciendo las cantidades de metano y coque producidos y proporcionando alto rendimiento a H₂ y bajo rendimiento a CO bajo condiciones óptimas de operación. Por esta razón, el reformado oxidativo con vapor parece ser una buena alternativa sobre todo porque se reduce la deposición de coque y además el equilibrio termodinámico es más favorable y puede ser variado en función de la alimentación del oxígeno. En el reformado oxidativo de etanol con vapor de agua (OESR), la alimentación adicional de oxígeno junto con el etanol y el agua consume parte del etanol para

producir el calor necesario para mantener la reacción 1.26 a expensas de una disminución en el rendimiento a hidrógeno (Navarro y cols., 2005).



Además, cuando el O_2 está presente, pueden ocurrir reacciones como las siguientes:



Gallucci y cols. (2010) han estudiado una variante del proceso de reformado oxidativo de etanol con vapor: el reformado autotérmico de etanol usando un reactor de lecho fluidizado de membrana donde el oxígeno no está en contacto con el etanol. En este proceso, parte del hidrógeno producido se recupera mediante membranas permeoselectivas a hidrógeno, donde reacciona con el oxígeno alimentado, obteniendo el calor necesario para el reformado con vapor.

A pesar de que con este proceso de OESR se reduce la deposición de coque, diversos autores han observado producción de coque trabajando en lecho fijo en la reacción de reformado oxidativo de etanol. Srisiriwat y cols. (2009) obtuvieron una formación de coque sobre catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de $2,08 \text{ mmol C}_{\text{gcat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ trabajando a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{S}/\text{E} = 3$ y $\text{O}/\text{E} = 0,26$. Estos mismos autores usaron catalizadores NiCeAl , NiZrAl y NiCeZrAl siendo la formación de coque en esos casos ($0,57$; $0,39$ y $0,28 \text{ mmol C}_{\text{gcat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ respectivamente) menor que para el catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Biswas y Kunzru (2008) observaron una formación de coque de $3,3 \text{ mmol C}_{\text{gcat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{S}/\text{E} = 8$ y $\text{O}/\text{E} = 0,5$ sobre un catalizador $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Frusteri y cols. (2006) reportaron $0,25 \text{ mmol C}_{\text{gcat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ sobre catalizadores Ni/CeO_2 a $650 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{S}/\text{E} = 8$ y GHSV de 40000 h^{-1} trabajando en condiciones de reformado autotérmico.

Catalizadores para reformado oxidativo de etanol

El bajo precio del Ni y su alta actividad de conversión de etanol y selectividad a H₂, junto con la capacidad de ruptura del enlace C-C los hace idóneos para el proceso de reformado de etanol; pero presentan el inconveniente de la formación de coque. En el caso del reformado oxidativo de etanol los problemas de formación de coque se pueden reducir usando una adecuada relación oxígeno/etanol (O/E). En la tabla 1.5 se recogen algunos de los mejores resultados encontrados en bibliografía para reformado oxidativo de etanol con diferentes catalizadores calculando el rendimiento a hidrógeno como un rendimiento global en base a etanol más agua alimentados, de la misma forma que en la tabla 1.4. Como se puede observar, los catalizadores más estudiados han sido los de Ni, aunque también se han estudiado catalizadores de Co y de Rh al igual que en el reformado de etanol (no oxidativo).

Fierro y cols. (2005) estudiaron diferentes metales para reformado oxidativo de etanol y el orden de actividad para la producción de H₂ observado fue Ni-Zn>Ni-Fe>Ni-Cr>Ni-Cu. Estos autores observaron que la producción de H₂ en el reformado oxidativo con vapor estaba influenciada fuertemente por la adición de pequeñas cantidades de O₂. Fierro y cols. (2003) también observaron que un catalizador Ni-Cu/SiO₂ es más activo y selectivo hacia la producción de H₂ que un catalizador Ni/SiO₂ para el reformado oxidativo de etanol.

Tabla 1.5 Resultados para reformado oxidativo de etanol con distintos catalizadores.

Referencia	Catalizador	T (°C)	S/E	O/E	X _{EtOH} (%)	Y* _{H2/(EtOH+H2O)}
Comas y cols. (2004)	Ni/Al ₂ O ₃	500	3,3	0	100	0,35
				0,3	100	0,36
				0,6	100	0,36
				1	100	0,37
Biswas y Kunzru (2008)	Ni-CeO ₂ -ZrO ₂	650	8	0	100	0,51
				0,5	100	0,39
				1	100	0,31

Referencia	Catalizador	T (°C)	S/E	O/E	X _{EtOH} (%)	Y* _{H2/(EtOH+H2O)}
Srisiriwat y cols. (2009)	NiAl	700	3	0,06	97,3	0,56
				0,17	100	0,55
				0,26	100	0,53
	NiCeAl			0,06	99,8	0,61
				0,17	100	0,61
				0,26	100	0,61
	NiCeZrAl			0,06	99,9	0,58
				0,17	100	0,59
				0,26	100	0,6
	NiZrAl			0,06	99,4	0,55
				0,17	100	0,58
				0,26	100	0,57
Youn y cols. (2010)	Ni/Zr-ZrO ₂	500	3	0,5	100	0,41
	Ni/Mg-ZrO ₂				100	0,44
	Ni/Ca-ZrO ₂				100	0,46
	Ni/La-ZrO ₂				100	0,48
	Ni/Y-ZrO ₂				100	0,49
Peela y Kunzru (2011)	1Rh/Al	550	6	0,5	55	0,09
					82	0,11
	1Rh-20Ce-Al				100	0,44
					100	0,41
	2Rh-20Ce-Al				100	0,39
					100	0,43
					100	0,38
					100	0,34
Huang y cols. (2010)	Co/Al ₂ O ₃	600	3	0,5	100	0,3
		700			100	0,17
	Co-Fe(6)-Al ₂ O ₃	600			100	0,57
		700			100	0,3
	Co-Fe(12)-Al ₂ O ₃	600			100	0,57
		700			100	0,53
	Co-Fe(18)-Al ₂ O ₃	600			100	0,57
		700			100	0,5

En cuanto a los catalizadores de Pt, Navarro y cols. (2005) estudiaron la producción de hidrógeno por reformado oxidativo de etanol sobre catalizadores de Pt soportados en Al_2O_3 modificados con Ce y La. La presencia del Ce como aditivo fue beneficiosa para la producción de hidrógeno; mientras que la presencia de La no promueve la conversión de etanol. Estos investigadores, llevaron a cabo el estudio de reformado oxidativo de etanol en el rango de temperaturas de 575-675 °C trabajando con una relación O/E = 0,36 y una relación S/E = 2,28. Estos autores encontraron que la reacción de reformado oxidativo de etanol sobre catalizadores soportados en alúmina tenía lugar a través de la deshidrogenación y la deshidratación como sugería la presencia de acetaldehído y etileno en los productos.

Capítulo

2

SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.....	61
2.1.1 Sección de alimentación.....	61
2.1.2 Sección de reacción.....	62
2.1.3 Sección de análisis	62
2.1.4 Reactores.....	69
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y CATALIZADORES	70
2.2.1 Técnicas de caracterización.....	70
2.2.1.1 Adsorción de N ₂	71
2.2.1.2 Difracción de Rayos X (XRD).....	72
2.2.1.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	73
2.2.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	74
2.2.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	75
2.2.2 Catalizadores	76
2.2.2.1 Catalizadores para el reformado oxidativo de metano	76
2.2.2.2 Catalizadores para el reformado oxidativo de etanol	80
2.3 OTROS.....	84
2.3.1. Reactivos	84
2.3.1.1 Reactivos gaseosos.....	84
2.3.1.2 Reactivos líquidos	86
2.3.1.3 Reactivos sólidos.....	86
2.3.2 Estudios fluidodinámicos	86
2.3.3 Simulación.....	89
2.3.3.1 Hysys.....	89
2.3.3.2 Cálculo termodinámico de los depósitos de carbono	90

2.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

El sistema experimental de reacción utilizado tanto para el reformado oxidativo de metano como para el reformado oxidativo de etanol es similar presentando ligeras diferencias en el método de análisis de los productos de reacción. A continuación se explican cada una de las tres zonas en que se puede dividir dicho sistema experimental (alimentación, reacción y análisis) de manera general para ambas reacciones, abordando posteriormente las particularidades que presenta la planta en el caso del reformado de etanol.

2.1.1 Sección de alimentación

Los reactivos gaseosos se encuentran almacenados en balas comerciales a presión. El caudal alimentado al reactor se regula mediante controladores de flujo másico (modelo 5850 TR, Brooks Instruments), previamente calibrados.

El agua se alimenta a través de una bomba HPLC Shimadzu (modelo LC-10AT VP) a un vaporizador que opera a 200 °C y el vapor es transportado hasta el reactor a través de una tubería calorifugada y calefactada, utilizándose para ello resistencias Omegalux FGR, que alcanzan temperaturas de hasta 480 °C, unidas a un regulador de potencia para trabajar a la temperatura deseada (entre 150 y 200°C).

En el caso del reformado de etanol, éste se alimenta a través de otra bomba también del mismo modelo HPLC Shimadzu (modelo LC-10AT VP) que, previa calibración, permitió inyectar un caudal de líquido constante al reactor. La entrada del etanol al reactor se realiza a través de tuberías de acero inoxidable calorifugadas y calefactadas por medio de resistencias Omegalux FGR unidas a reguladores de potencia para tener en todo momento una temperatura que asegure que el etanol está completamente en fase vapor.

2.1.2 Sección de reacción

El reactor empleado consiste en un tubo de cuarzo de 2,8 cm de diámetro interno y 30 cm de longitud que dispone de una placa distribuidora de cuarzo poroso (el tamaño de los poros está entre 40 y 90 μm) en la parte inferior del reactor. En dicho reactor se inserta por la parte superior una sonda móvil en altura, de cuarzo de 4 mm de diámetro que permite alimentar el metano o el etanol (dependiendo de la reacción con la que se trabaje) en un punto intermedio del lecho. El reactor se ubica dentro de un horno eléctrico de bisagra con un diámetro interno de 3,2 cm y una longitud de 30 cm. El control de temperatura se realiza mediante la introducción de un termopar de tipo K en el interior del lecho de catalizador.

2.1.3 Sección de análisis

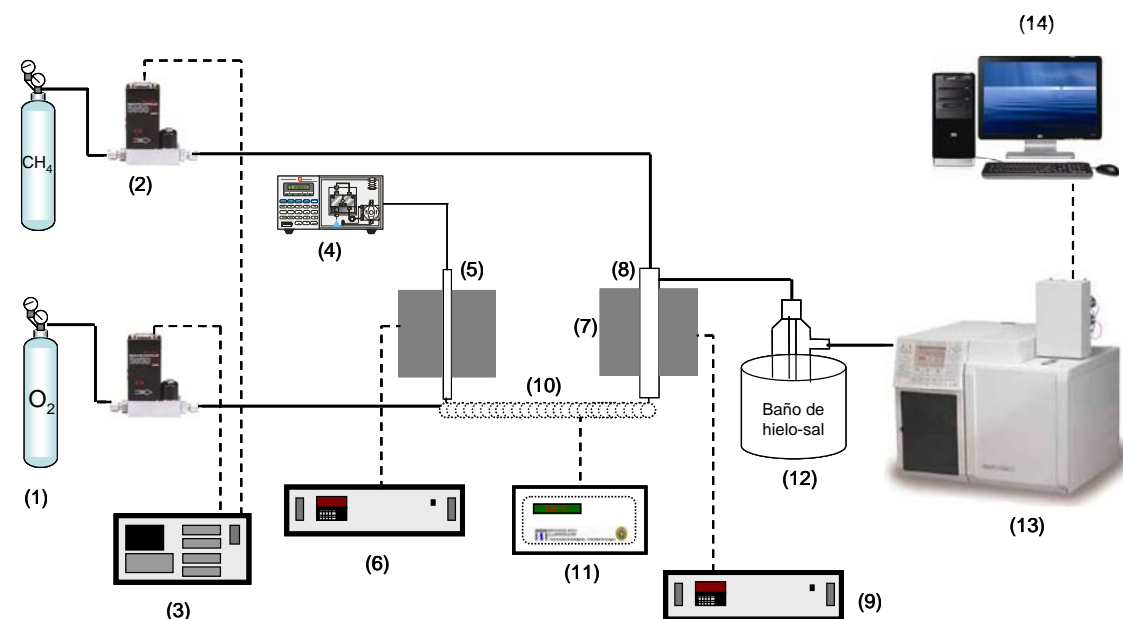
Los productos gaseosos a temperatura ambiente resultantes de las reacciones estudiadas (gases permanentes e hidrocarburos ligeros) han sido analizados por cromatografía de gases con un equipo VARIAN CP-3800 “Custom Solution”, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), y con un detector de ionización de llama (FID). Este último se ha utilizado para el análisis de hidrocarburos ya que es más sensible que el TCD. El equipo cuenta con dos secciones de calentamiento independientes, una donde se alojan las columnas empleadas en el análisis con TCD, y otra donde se sitúa la columna capilar utilizada en el análisis con FID. El cromatógrafo está provisto de dos “loops” de inyección que, mediante la actuación de válvulas neumáticas, permiten descargar dos muestras: una de ellas al FID y otra al TCD. En el análisis TCD la muestra se hace pasar por varias columnas colocadas en serie. En la primera de ellas quedan retenidos los compuestos más pesados, mientras que los gases permanentes (H_2 , CO , etc.) se desorben rápidamente. Para evitar que los compuestos más pesados puedan dañar el tamiz molecular posee una válvula de conmutación, que permite un paso alternativo (bypass). Las

condiciones de análisis y las especificaciones del cromatógrafo se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Condiciones de operación y especificaciones del equipo de cromatografía de gases.

	Especificaciones
Gas portador	Argon
Caudal de gas portador	30 mL(STP)/min
Caudal de “make up”	30 mL(STP)/min
Caudal de H₂ (FID)	30 mL(STP)/min
Caudal de Aire (FID)	300 mL(STP)/min
Columna 1 (TCD)	CP81072; Hayesep T 80-100
Columna 2 (TCD)	CP81073; Hayesep Q 80-100
Columna 3 (TCD)	CP81071; Tamiz molecular 13X; 80-100
Columna 4 (FID)	CP7354; CP-PoraBOND Q
Temperatura del análisis TCD (isotermo)	50 °C
Temperatura del detector TCD	175 °C
Temperatura del filamento (TCD)	300 °C
Temperatura del detector FID	300 °C
Tiempo de análisis	16 min

En las figuras 2.1 y 2.2 se muestran sendos esquemas del sistema experimental utilizado para los dos procesos estudiados, esto es, reformado oxidativo de metano y reformado oxidativo de etanol. Como ya se ha dicho anteriormente, las mayores diferencias en el sistema experimental entre ambas reacciones tienen lugar en la sección de análisis.

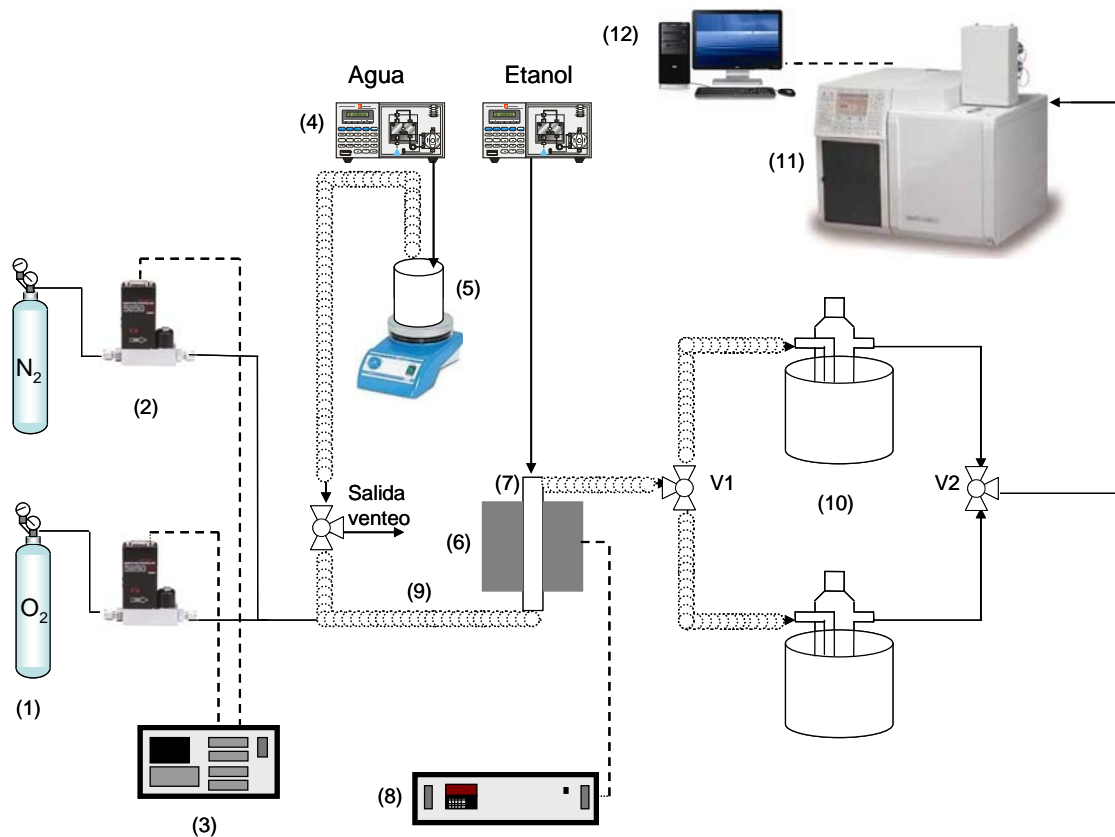


1.-Almacenamiento de gases	8.- Reactor
2.-Medidor de flujo	9.-Controlador temperatura (horno)
3.-Controlador de flujo	10.-Resistencia para tuberías
4.-Bomba HPLC (agua)	11.-Controlador temperatura (resistencia)
5.-Vaporizador de agua	12.-Condensador inmerso en un baño de agua con hielo y sal
6.-Controlador horno del vaporizador	13.-Cromatógrafo de gases
7.-Horno	14.-Sistema de recogida de datos

Figura 2.1. Esquema del sistema experimental para la reacción de reformado oxidativo de metano.

En el reformado de etanol los productos de la reacción salen del reactor por una tubería de acero calorifugada y calefactada por medio de resistencias Omegalux FGR, debido a la presencia de sustancias líquidas tales como etanol, agua o acetona. Los productos condensables se recogen en sendos condensadores como se aprecia en la Figura 2.2. Para la recogida de estos líquidos se dispone de un sistema con dos válvulas de 3 vías cada una (V1 y V2) que permiten recoger cada 20 minutos los líquidos en uno de los dos condensadores inmersos en un baño de hielo-agua-sal y etanol (con la finalidad

de que condensen todos los líquidos presentes en la corriente de productos de la reacción). Después de recoger los líquidos, los productos gaseosos de la reacción llegan a otra válvula de 3 vías con dos salidas de forma que una posición deriva al burbujímetro para medir el caudal de salida de los productos gaseosos y la otra posición deriva al cromatógrafo.



1.-Almacenamiento de gases	7.- Reactor
2.-Medidor de flujo	8.-Controlador temperatura (horno)
3.-Controlador de flujo	9.-Resistencia para tuberías
4.-Bomba HPLC (agua)	10.- Condensador inmerso en un baño de agua con hielo, sal y etanol
5.-Vaporizador de agua	11.- Cromatógrafo de gases
6.- Horno	12.- Sistema de recogida de datos

Figura 2.2. Esquema del sistema experimental para la reacción de reformado oxidativo de etanol.

Para ambas reacciones estudiadas, se dispone de una conexión en “T” en la línea que conduce la corriente de gases de salida hacia el cromatógrafo, una de cuyas ramas permite el paso de caudal al interior del bucle de muestreo, mientras que en la segunda rama se ha instalado una válvula de regulación para controlar y regular la pérdida de carga a través de esta línea y, por tanto, el caudal de entrada al cromatógrafo.

Siguiendo esta metodología, en el caso del reformado de etanol se analizan los gases y los líquidos de la reacción por separado. La corriente gaseosa se inyecta en el cromatógrafo cada 20 min realizándose una primera inyección a los 10 min desde que comienza la reacción, y los líquidos se recogen también cada 20 min, inyectándose posteriormente 1µl de cada muestra con una jeringa de líquidos (Hamilton 701N; Sigma-Aldrich).

El cromatógrafo se calibró periódicamente analizando muestras de patrones de gases de concentración conocida para el calibrado de gases y lo mismo para el calibrado de líquidos con mezclas de los diferentes compuestos que se analizan en la reacción de reformado de etanol. Por análisis cromatográfico de las muestras patrón se determinan las áreas correspondientes a cada compuesto y así, conocidas las fracciones molares de cada uno, los factores de respuesta (FR) correspondientes a cada sustancia. Una vez calibrado el equipo, la fracción molar de cada componente se determina como el producto de su factor de respuesta por su área obtenida durante el análisis (ecuación 2.1). Esta expresión se puede aplicar porque los factores de respuesta obtenidos para los distintos compuestos son lineales en el rango de aplicación y el ajuste lineal tiende a cero en la ordenada en el origen.

$$y_i = FR_i \cdot Ap_i \quad (2.1)$$

Siendo:

y_i : fracción molar del componente i en los gases analizados

FR_i : factor de respuesta del componente i , ($y_{i, patrón} / Ap_{i, patrón}$)

Ap_i : área bajo el pico del componente i

Este análisis permitió determinar la composición de los gases producidos durante los distintos experimentos. Un burbujímetro colocado a la salida del sistema permitió conocer el caudal total de los gases y determinar la cantidad presente de cada uno de ellos en la corriente de salida, así como conocer la conversión de reactivo y la selectividad al producto deseado alcanzadas en cada uno de los experimentos realizados calculadas como se muestra en la tabla 2.2. Además se realizó en todos los casos un balance de materia al carbono que entra y sale del reactor (ecuación 2.2).

$$Balance\ C = \frac{Q_s \sum_i n_i \cdot y_i^s}{Q_e \sum_i n_i \cdot y_i^e} \quad (2.2)$$

Siendo:

y_i^e : fracción molar del componente i en la corriente de entrada

y_i^s : fracción molar del componente i en la corriente de salida

n_i : número de carbonos del componente i

Q_s : caudal total de gases de salida (mL(STP)/min)

Q_e : caudal total de gases de entrada (mL(STP)/min)

Tabla 2.2 Fórmulas empleadas para el cálculo de conversión, selectividad y rendimiento.

Reformado oxidativo de metano		
Conversión	$X_{CH_4} = \frac{(F_{CH_4}^e - F_{CH_4}^s)}{F_{CH_4}^e} \cdot 100$	(2.3)
	$X_{O_2} = \frac{(F_{O_2}^e - F_{O_2}^s)}{F_{O_2}^e} \cdot 100$	(2.4)
Selectividad a CO	$S_{CO} = \frac{F_{CO}^s}{(F_{CH_4}^e - F_{CH_4}^s)} \cdot 100$	(2.5)
Selectividad a H ₂	$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}^s}{3(F_{CH_4}^e - F_{CH_4}^s)} \cdot 100$	(2.6)

Rendimiento a H ₂	$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}^s}{3 \cdot F_{CH_4}^e}$	(2.7)
Rendimiento a H ₂ en base a CH ₄ + vapor de H ₂ O	$Y_{H_2/(CH_4+H_2O)}^* = \frac{F_{H_2}^s}{(2 + S/C) \cdot F_{CH_4}^e}$	(2.8)
Reformado oxidativo de etanol		
Conversión	$X_{EtOH} = \frac{F_{EtOH}^e \cdot t - mmolEtOH^s}{F_{EtOH}^e \cdot t} \cdot 100$	(2.9)
Selectividad a productos carbonados	$S_i = \frac{n_i F_i^s \cdot t}{2(F_{EtOH}^e \cdot t - mmolEtOH^s)} \cdot 100$	(2.10)
Selectividad a H ₂	$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}^s \cdot t}{6(F_{EtOH}^e \cdot t - mmolEtOH^s)} \cdot 100$	(2.11)
Rendimiento a H ₂	$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}^s}{6 \cdot F_{EtOH}^e}$	(2.12)
Rendimiento a H ₂ en base a etanol + vapor de H ₂ O	$Y_{H_2/(EtOH+H_2O)}^* = \frac{F_{H_2}^s}{(3 + S/E) \cdot F_{EtOH}^e}$	(2.13)

F_i^e = caudal molar del componente i a la entrada (mmol/min)

F_i^s = caudal molar del componente i a la salida (mmol/min)

t = tiempo de recogida de líquidos (20 min excepto en el primer pinchazo de cada experimento que es 10 min)

$mmolEtOH^s$ = mmol de etanol a la salida en el intervalo de tiempo t

n_i = número de carbonos del componente i

S/C = relación vapor de agua/CH₄ de entrada

S/E = relación vapor de agua/etanol de entrada

La selectividad a H₂ en el reformado oxidativo de etanol se calculó suponiendo que todo el hidrógeno viene de la reacción de reformado (C₂H₅OH + 3 H₂O → 2 CO₂ + 6 H₂).

2.1.4 Reactores

En los ensayos se han utilizado distintos tipos de reactores de lecho fluidizado. Por un lado se ha utilizado un reactor de lecho fluidizado convencional (RLF) (Figura 2.3a) para los experimentos de coalimentación, de cuarzo de 2,8 cm de diámetro interno y 30 cm de longitud. Posee una placa de cuarzo sinterizado con poros de un tamaño entre 40 y 90 μm , situada en la parte inferior del reactor y que sirve de distribuidor de los gases alimentados por la parte inferior del reactor. Los gases producto de la reacción salen hacia el cromatógrafo de gases por la salida lateral. El termopar tipo K se introduce al lecho a través de un tapón de silicona.

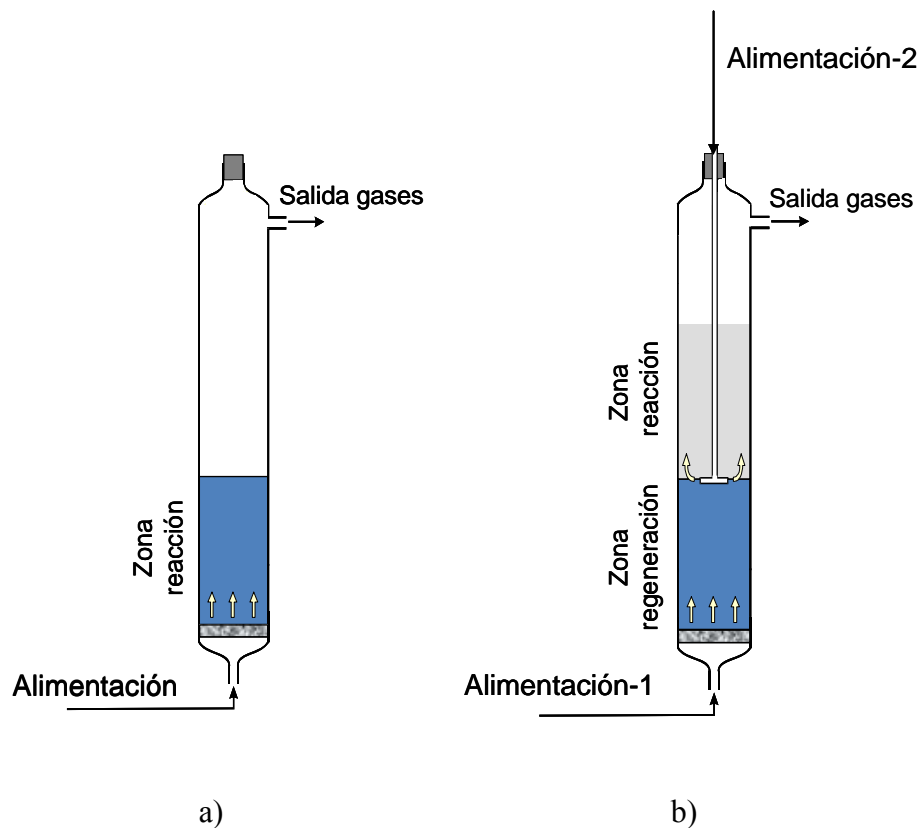


Figura 2.3. (a) Esquema de un reactor de lecho fluidizado convencional (RLF), (b) Esquema de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ).

Por otro lado se ha utilizado el reactor de lecho fluidizado de dos zonas cuyo esquema se presenta en la Figura 2.3b. Posee una vaina de cuarzo que se introduce por la parte superior del reactor y que permite alimentar reactivo en

un punto intermedio de la altura del lecho; así la alimentación de los reactivos puede realizarse en distintos puntos del reactor: en la zona inferior o en un punto intermedio del lecho, posibilitando en este último caso la creación de dos zonas diferenciadas en el reactor. El termopar tipo K se introduce al lecho a través de un tapón de silicona al igual que la vaina de cuarzo. Los gases producto de la reacción salen hacia el cromatógrafo de gases por la salida lateral.

Además de los reactores de lecho fluidizado también se ha utilizado para algunos ensayos un reactor de lecho fijo que consiste en un tubo de cuarzo de 1,2 cm de diámetro interno y 30 cm de longitud, en cuyo interior se dispone el catalizador soportado por lana de vidrio (material inerte) que actúa como distribuidor de gases.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y CATALIZADORES

2.2.1 Técnicas de caracterización

La superficie de los sólidos está implicada en una parte importante de los procesos que ocurren en la naturaleza y en numerosas aplicaciones tecnológicas o industriales. La interacción con la superficie de especies de la fase gaseosa que la rodea para producir el proceso de adsorción, juega un papel determinante en la actuación de adsorbentes y catalizadores. Los procesos en los que intervienen cubren un amplio espectro de aplicaciones, entre ellas la catálisis. De lo anterior se deduce la gran importancia que tiene el conocimiento de las características o propiedades superficiales del catalizador. El interés se centra en conocer los mecanismos de actuación del material, diseñarlo y solucionar posibles problemas que surjan en su aplicación.

Por ello es necesario conocer cómo está constituido el sólido en superficie y en su interior (bulk) y qué transformaciones puede sufrir tales como reacciones químicas, modificaciones estructurales o sinterización.

La correcta caracterización del sólido catalítico implica el empleo de distintas técnicas que se complementan entre sí. Las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales catalíticos presentados en este trabajo se pueden clasificar en físico-químicas y espectrofotométricas. Dentro de las técnicas físico-químicas, se han utilizado tanto técnicas basadas en adsorción de gases (adsorción de N_2), como basadas en la propia reactividad del sólido (técnicas de temperatura programada (TPR) y análisis termogravimétrico (TGA)). En cuanto a los métodos espectrofotométricos, se han aplicado técnicas basadas en interacciones de radiación incidente-sólido con análisis tipo fotón-fotón (XRD) y electrón-electrón (TEM).

Para realizar la toma de muestra de los catalizadores tras reacción y que posteriormente se caracterizan, se enfría fluidizando el lecho con inerte. De este modo las muestras tomadas tras reacción en RLFDZ son representativas de la mezcla de sólidos de ambas zonas del lecho (regeneración y reacción) ocasionada por la fluidización y no de una zona concreta.

La serie de técnicas que se enumeran y describen sucintamente a continuación se han utilizado básicamente para la obtención de información sobre la estructura y propiedades de los catalizadores, para su caracterización.

2.2.1.1 Adsorción de N_2

Adsorción, en el contexto de la interfase gas/sólido, denota el enriquecimiento o agotamiento de uno o más componentes en la capa interfacial. Los dos factores complementarios en los fenómenos de adsorción son el área superficial y la porosidad o textura del sólido. Por esta razón la medida de la adsorción de gases y vapores puede dar información sobre el área superficial y la estructura porosa de un sólido.

Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales

como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros, etc.

De todas ellas, la forma más común de calcular el área superficial de un sólido es el método BET. Dicha técnica se fundamenta en la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller y permite determinar tanto la superficie específica como el volumen de poros de la muestra. Esta descripción se basa en el trabajo de Langmuir pero con una extensión de la teoría más allá del modelo de monocapa, hasta la adsorción en multicapas. La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbible, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre los lugares vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas en lugares ocupados. Como el catalizador es inerte frente al gas que se introduce, se produce una mera adsorción física o fisisorción, determinándose la cantidad de gas que se adsorbe en forma de monocapa en toda la superficie del catalizador. El proceso se lleva a cabo a bajas temperaturas con refrigeración mediante nitrógeno líquido. El área superficial total se deduce de la cantidad de gas requerida para la formación de la monocapa.

El equipo utilizado para las medidas (TriStar 3000 V6.08 A) tiene un límite de detección para superficies específicas de $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ y utiliza como adsorbato mezclas nitrógeno-helio. La desgasificación se ha realizado en dos etapas: una primera rampa de calentamiento a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $90 \text{ }^\circ\text{C}$ y mantenimiento durante 1 h a esos $90 \text{ }^\circ\text{C}$; seguido de una rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $200 \text{ }^\circ\text{C}$ manteniendo esa temperatura durante 8h.

2.2.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X constituye una parte de la llamada espectroscopía de rayos X, que se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas dan una información muy útil sobre la composición y la estructura de la materia.

Esta técnica permite obtener información sobre las propiedades estructurales, tamaño y orientación de las fases cristalinas de una muestra. La identificación de dichas fases se lleva a cabo mediante comparación con diversos patrones.

El fundamento de esta técnica consiste en la incidencia de un haz de rayos-X colimado, con una longitud de onda de 0,5 a 2 Å, sobre un espécimen. La difracción resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos atómicos que configuran la estructura y del ángulo de difracción 2θ . La intensidad de los rayos X difractados se mide en función del ángulo de difracción y de la orientación de la especie. Con la ayuda de la base de datos cristalográfica “International Centre for Diffraction Data”, se pueden identificar las fases cristalinas presentes en cada especie.

Los espectros de difracción de rayos X que se muestran en este trabajo han sido realizados por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza con un difractómetro de Rayos X de la marca RIGAKU, Modelo D/max 2500 de polvo de ánodo rotatorio de Cu con monocromador de grafito, para poder seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha$ del ánodo de cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), siendo el rango de ángulos de medida 2θ de 5° a 80° y trabajando a una velocidad de $0,03^\circ/\text{s}$.

2.2.1.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Esta técnica permite determinar las especies reducibles existentes en el catalizador, así como el grado de reducibilidad de las mismas, en función de la temperatura de operación. El sistema TPR resulta de gran utilidad a la hora de caracterizar especies oxidadas o reducidas en la superficie de un catalizador, así como para establecer temperaturas y duración de los pretratamientos de activación de los catalizadores utilizados.

Se han realizado los experimentos de Reducción a Temperatura Programada (TPR) de los catalizadores frescos y tras reacción en RLFZ y en

RLF. Los ensayos se han llevado a cabo en el equipo AUTOCHEMII de Micromeritics del Instituto de Carboquímica CSIC de Zaragoza. Las condiciones de ensayo han sido las siguientes:

1. Secado de la muestra: Corriente 50 mL/min de Ar hasta 110 °C (rampa 10 °C/min), tiempo en isoterma 30 minutos.
2. Reducción de la muestra: Corriente 50 mL/min de 10% H_2 /Ar hasta 950 °C (rampa 5 °C/min).

Estos análisis se han llevado a cabo sobre muestras de catalizador en polvo para estudiar el grado de reducibilidad de los metales presentes en el catalizador, que son los elementos activos durante los ensayos de reacción.

2.2.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las técnicas termoanalíticas se utilizan ampliamente en la caracterización de materiales en estado sólido. El análisis termogravimétrico es una de las técnicas de análisis térmico en las que se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. La termogravimetría es una técnica en la cual el peso de una muestra se mide continuamente en función de la temperatura, mientras la muestra está sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento.

Para hacer las medidas de variación de peso del catalizador, ocasionada por la eliminación de depósitos carbonosos o adsorción/desorción de distintas sustancias se empleó un equipo TGA/SDTA 851eSF/1100 °C de la marca Mettler Toledo. Consiste en un sistema de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) simultáneo con una precisión de $\pm 0,25$ °C, una reproducibilidad de 0,15 °C, y una sensibilidad de 1 μ g. También está provisto de un termostato Julabo F34-HD para enfriar el horno y la balanza; un robot de muestras Universal TSO801RO que permite programar el análisis de varias muestras; y un controlador de flujo másico TSO 800GC1. Las muestras se depositan en crisoles de alúmina de 70 μ l de capacidad. Los análisis se

realizaron con un caudal de aire de 50 mL(STP)/min, en dos etapas: calentamiento con una rampa de 10 °C/min desde 35 °C hasta la temperatura deseada (1000 °C), y mantenimiento a esa temperatura durante 30 min.

2.2.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión constituye una herramienta útil para obtener información, a escala nanométrica, acerca de la morfología de un catalizador. Dicha técnica ha permitido la caracterización estructural y morfológica de las muestras mediante la adquisición de imágenes del catalizador sintetizado. A partir de estas imágenes se ha podido determinar el grado de dispersión de los centros activos (metal) sobre el soporte del catalizador, además de visualizar su forma.

Esta técnica se fundamenta en la interacción con la materia de un haz monocinético de electrones, acelerado bajo una diferencia de potencial de varios cientos de kilovoltios, que es colimado, enfocado y dirigido por distintas lentes electromagnéticas. El paso de este haz de electrones a través de una muestra de bajo espesor da lugar, además del haz transmitido, a varios haces difractados. El enfoque de estos haces difractados por la lente objetivo en el plano focal trasero origina un diagrama de difracción de electrones, mientras que su enfoque en el plano imagen permite obtener una proyección en dos dimensiones de la porción de material observado.

El equipo empleado es un JEOL 2000 FXII (200kV) con una resolución punto a punto de 0,28 nm. La muestra a analizar se dispersa en agua con ayuda del ultrasonidos durante unos minutos. Después con una pipeta se depositan unas gotas de la suspensión en una rejilla de Cu, y se deja secar durante unos minutos.

2.2.2 Catalizadores

La preparación de la mayoría de los catalizadores usados en el presente trabajo se ha llevado a cabo mediante el método de impregnación. Éste es uno de los métodos más habituales en la industria para introducir la fase activa en la superficie del soporte durante la síntesis de los catalizadores. En él los precursores se incorporan por precipitación o cristalización sobre el soporte a partir de una disolución de sal metálica, evaporando a sequedad el disolvente. La impregnación de las distintas fases activas se puede realizar de forma secuencial, o bien de forma conjunta, como en el caso de la co-impregnación, donde la solución del precursor contiene todos los metales que forman el catalizador. Dependiendo de la relación entre el volumen de la disolución del compuesto metálico y el volumen de poros del soporte, se habla de impregnación o de impregnación a humedad incipiente. En el caso de la impregnación a humedad incipiente, se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poros.

2.2.2.1 Catalizadores para el reformado oxidativo de metano

a) Catalizador 1%Ni/Al₂O₃

El catalizador utilizado para la reacción de reformado oxidativo de metano con vapor de agua se ha sintetizado en el laboratorio siguiendo un método de impregnación incipiente similar al descrito en literatura (Li y cols., 2007). En la Figura 2.4 se muestra un diagrama de flujo del proceso de síntesis. La composición nominal del catalizador es de 1% en peso de Ni. Se utilizó como soporte γ -Al₂O₃ comercial (SCCa 150/200, Puralox Sasol Germany GMBH) con un tamaño de partícula de 100-250 μ m (diámetro de partícula medio \approx 150 μ m), una superficie específica de 198 m²/g y un volumen de poro de 0,60 cm³/g.

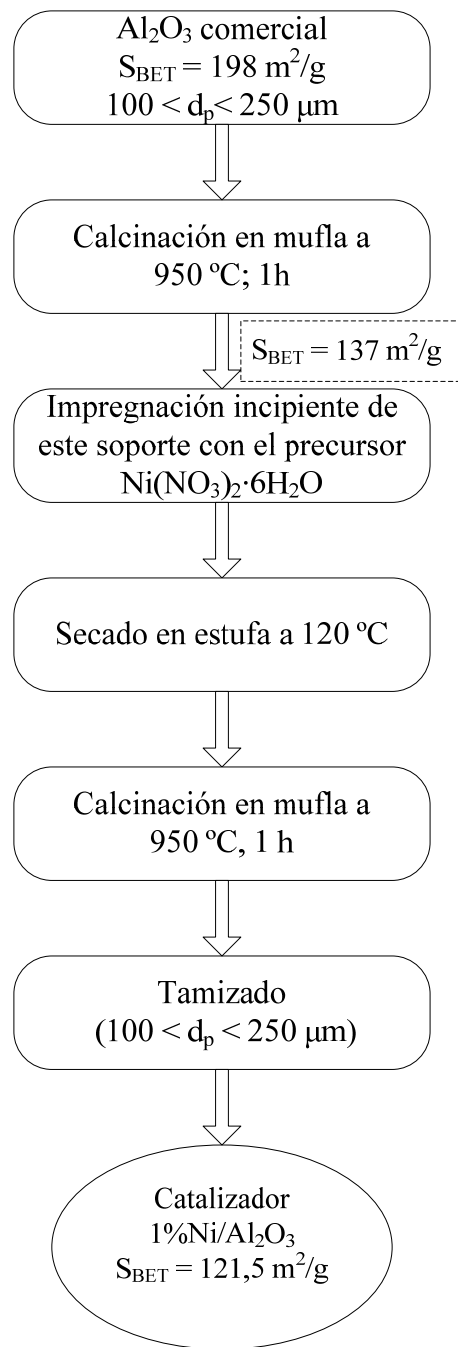


Figura 2.4. Diagrama de flujo del proceso de síntesis del catalizador 1%Ni/Al₂O₃ usado para reformado oxidativo de metano.

En primer lugar se calcina dicha Al₂O₃ a 950 °C durante 1 h con una rampa de calentamiento de 1 °C/min, produciéndose una disminución de la superficie específica de la misma (S_{BET} = 137 m²/g). Se realiza la impregnación incipiente de la Al₂O₃ calcinada con una disolución acuosa del precursor de níquel Ni(NO₃)₂·6H₂O al 5,43 % en peso. Tras la impregnación se seca en estufa

a 120 °C durante 24 h y se calcina a 950 °C durante 1 h ($S_{\text{BET}} = 121,5 \text{ m}^2/\text{g}$) con rampa de calentamiento de 1 °C/min. Tras la calcinación se tamiza el sólido a un tamaño de partícula entre 100 y 250 μm . Como fase final de la preparación del catalizador éste se reduce durante 2 h a 800 °C con una corriente de 10% H_2/N_2 , con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

b) Catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃

Este catalizador utilizado para la reacción de reformado oxidativo de metano con vapor de agua se ha sintetizado en el laboratorio siguiendo un método de impregnación incipiente similar al usado para el catalizador 1%Ni/Al₂O₃, siendo la composición nominal del catalizador en este caso de 2,5% en peso de Ni y usando diferente soporte.

En la Figura 2.5 se muestra un diagrama de flujo del proceso de síntesis. Se utilizó como soporte Al₂O₃ comercial (Sigma-Aldrich; $S_{\text{BET}} = 160 \text{ m}^2/\text{g}$; $\approx 150 \text{ mesh}$). Al igual que en el caso del catalizador 1%Ni en primer lugar se calcina la Al₂O₃ a 950 °C durante 1 h produciéndose una disminución de la superficie específica de la misma ($S_{\text{BET}} = 76 \text{ m}^2/\text{g}$). Posteriormente se realiza la impregnación del soporte con una disolución acuosa del precursor de níquel Ni(NO₃)₂·6H₂O al 15,15 % en peso. Tras la impregnación se seca en estufa a 120 °C durante 24 h. Luego se calcina a 500 °C en flujo de aire durante 3h, y por último se calcina en mufla a 950 °C durante 1h ($S_{\text{BET}} = 59 \text{ m}^2/\text{g}$). Tras la calcinación se tamiza el sólido a un tamaño de partícula entre 45 μm y 150 μm . Como fase final de la preparación del catalizador éste se reduce durante 2 h a 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, usando una corriente de 10% H_2/N_2 .

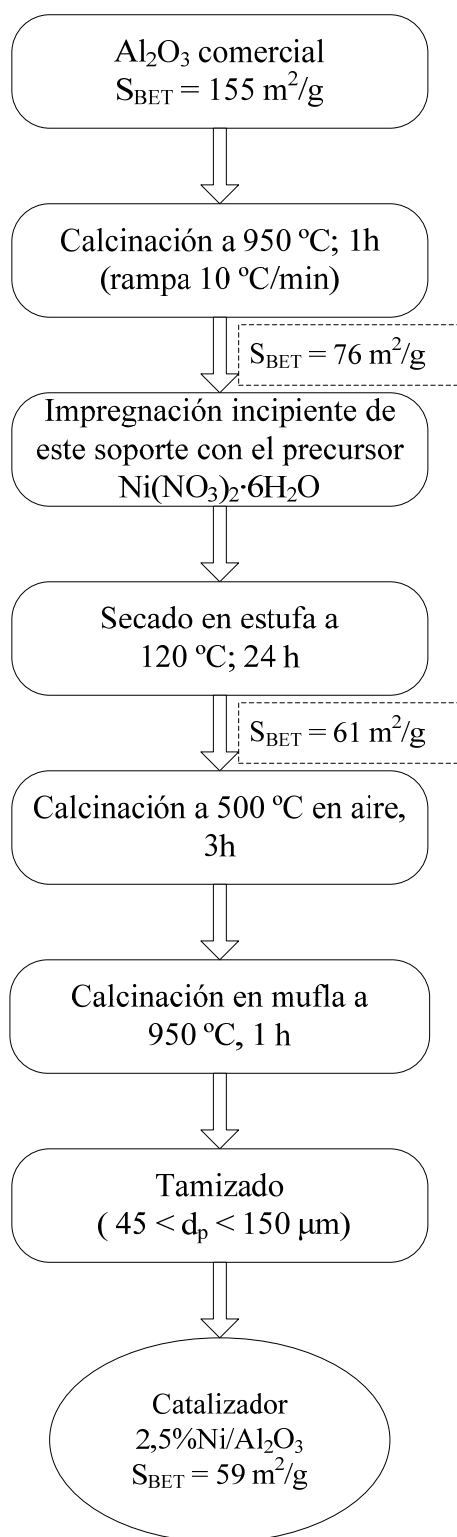


Figura 2.5. Diagrama de flujo del proceso de síntesis del catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃.

2.2.2.2 Catalizadores para el reformado oxidativo de etanol

a) Catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita

Este catalizador se preparó mediante aglomeración del catalizador Pt(1,2%)/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ (denominado RN802) (S_{BET}=101 m²/g), proporcionado por el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica ICP (CSIC) de Madrid, junto con bentonita (S_{BET}=38 m²/g) al 95% en peso. Dicho catalizador RN 802 se preparó mediante un método de impregnación a partir de un soporte comercial nanoparticulado (MEL Chemical) de composición 25% de CeO₂ y 75% de ZrO₂. El % en peso de Pt del catalizador RN 802 es 1,2% siendo la fuente de Pt una disolución de H₂PtCl₆ en etanol. Tras la impregnación se calcinó en flujo de 50 mL/min de aire sintético (21% mol O₂; 79% mol He) a 400 °C con una rampa de calentamiento (también con flujo de aire sintético) de 5 °C/min. Un catalizador semejante ha sido utilizado en trabajos previos para oxidación parcial de etanol (Olivera y Cortés Corberán, 2009).

Para el proceso de aglomeración, la bentonita se mezcla físicamente con el catalizador RN 802, de forma que el catalizador final posee un 95% en peso de bentonita, y se suspende en agua a 60 °C durante 2h, posteriormente la suspensión se seca a 120° C durante toda la noche. A continuación se muele y se tamiza a un tamaño de partícula entre 100 y 250 μm. El sólido final (S_{BET}=15 m²/g) se obtiene tras calcinación a 700 °C durante 15 h con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. Como fase final de la preparación del catalizador éste se reduce durante 1 h a 650 °C con una mezcla 10%H₂/N₂.

En la Figura 2.6 se muestra un diagrama de flujo del proceso de síntesis para la preparación de 50 g de catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita.

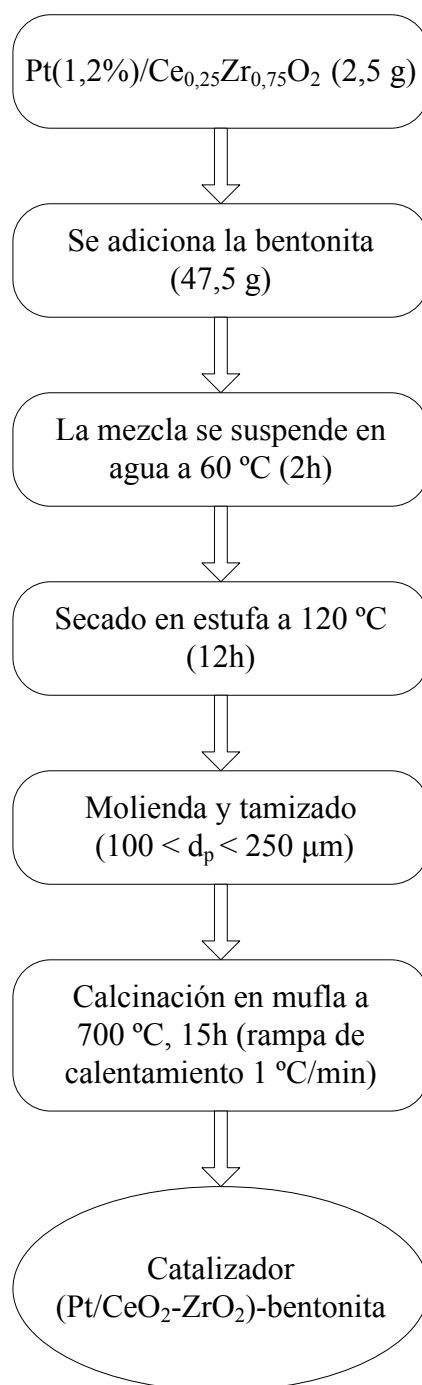


Figura 2.6. Diagrama de flujo del proceso de síntesis del catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita.

b) Catalizador 1%Ni/Al₂O₃

El método de síntesis de este catalizador es el mismo que el utilizado para el catalizador 1%Ni/Al₂O₃ preparado para la reacción de reformado oxidativo de metano. La diferencia es que en este caso tras la impregnación incipiente y el secado en estufa, se calienta el sólido obtenido a 750 °C durante

15h con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min ($S_{BET} = 133 \text{ m}^2/\text{g}$). Tras la calcinación se tamiza el sólido a un tamaño de partícula entre 100 y 250 μm . Como fase final de la preparación del catalizador éste se reduce durante 2 h a 650 °C con un flujo de 10% H_2/N_2 , con rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Además de este catalizador sintetizado a partir de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (SCCa 150/200, Puralox Sasol) también se preparó otro catalizador 1% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir de una $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial con menor tamaño de partícula ($30 < d_p < 200 \mu\text{m}$, SCCa 30/200, Puralox Sasol). Se realizó un experimento en lecho fijo con cada uno de ellos para comprobar su actividad. La gráfica de la comparación de ambos catalizadores se muestra en Figura 2.7.

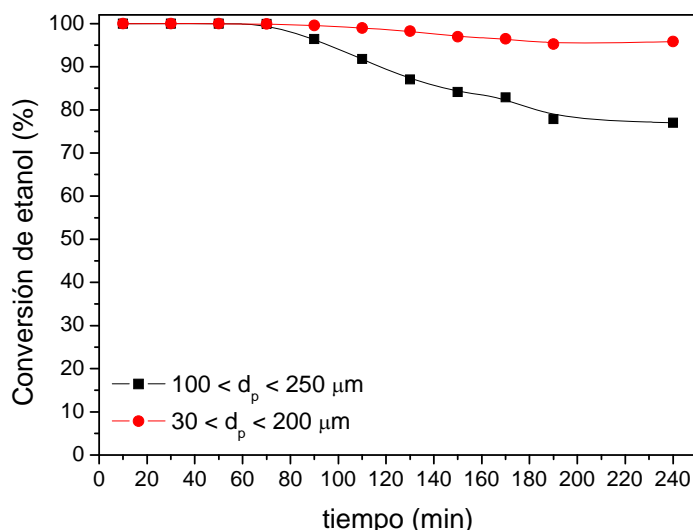


Figura 2.7. Lecho fijo. $T = 650 \text{ °C}$; $W/F = 0,3 \text{ g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$; $WHSV = 8,3 \text{ g EtOH}/(\text{g catalizador}\cdot\text{h})$; 90% etanol/10 % N_2 ; $W_{cat} = 0,6 \text{ g}$.

El catalizador de menor tamaño de partícula presenta una menor desactivación. Sin embargo al intentar determinar experimentalmente la velocidad de mínima fluidización se observó que dicho catalizador no era adecuado para fluidizar por lo que se descartó para realizar los experimentos.

c) Catalizador Ni/SiC

Además de los dos catalizadores explicados anteriormente también se preparó un catalizador 2%Ni/SiC mediante impregnación incipiente con el mismo procedimiento que el empleado para el catalizador 1%Ni/Al₂O₃, calcinando a 700 °C durante 15 h con rampa de calentamiento de 1 °C/min. Tras la calcinación se tamizó y se obtuvo un sólido con un tamaño de partícula entre 200 y 250 µm. El sólido final tiene una velocidad de mínima fluidización, medida con argón a 600 °C, de 15 cm³ (STP)/(min·cm²).

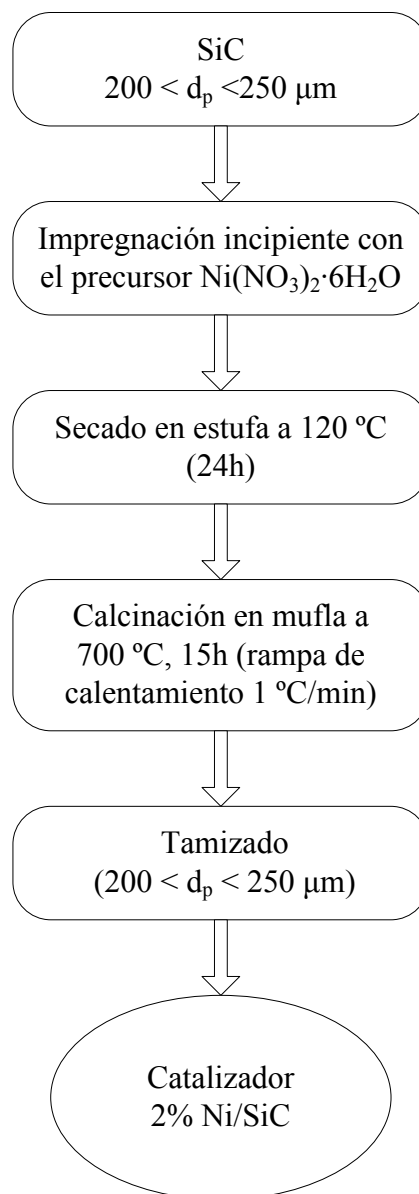


Figura 2.8. Diagrama de flujo del proceso de síntesis del catalizador 2%Ni/SiC.

En la parte de resultados experimentales no se muestran resultados de este catalizador porque se comprobó que solamente con 4 ó 5 experimentos de 3 horas cada uno, el catalizador se volvía muy frágil ya que teniendo el catalizador inicialmente un tamaño de partícula entre 200 y 250 μm , tras esos experimentos más del 30% del catalizador perdía su tamaño convirtiéndose en finos ($d_p < 80 \mu\text{m}$).

2.3 OTROS

2.3.1. Reactivos

Los reactivos empleados a lo largo de este trabajo tanto para la síntesis de los diferentes catalizadores utilizados, como para llevar a cabo las diferentes reacciones objeto de estudio se describen a continuación.

2.3.1.1 Reactivos gaseosos

Todos los gases fueron suministrados en bombonas de seguridad de acero. Las mezclas gaseosas multicomponente utilizadas para la estimación de los factores de respuesta cromatográficos fueron preparadas de acuerdo a la norma ISO 6141. En la tabla 2.3 se muestra una relación de gases reactivos, inertes y de calibrado utilizados en los experimentos que se presentan en este trabajo.

Tabla 2.3 Relación de gases reactivos, de análisis y de calibrado.

Reactivo gaseoso	Fabricante	Pureza o composición	Uso
Aire	Air Liquide S.A	≥ 99,999%	Análisis
Argon	Air Liquide S.A.	≥ 99,999%	Análisis
Nitrógeno	Air Liquide S.A.	≥ 99,999%	Análisis y reacción
Hidrógeno	Air Liquide S.A.	≥ 99,999%	Análisis y reducción
Metano	Linde S.A.	99,95%	Reacción
Oxígeno	Air Liquide S.A.	≥ 99,995%	Reacción
Patrón 1	Linde S.A.	CO ₂ 5% CO 5% O ₂ 20% Ar Balance	Calibrado
Patrón 2	Linde S.A.	CO ₂ 5% CO 5% H ₂ 25% CH ₄ 25% N ₂ Balance	Calibrado
Patrón 3	Praxair	Etileno 5% Etano 5% Acetileno 5% Ar Balance	Calibrado
Patrón 4	Linde S.A.	H ₂ 10% CO 2% CO ₂ 2% Propano 30% Propileno 10% Etileno 2% CH ₄ 2% Ar Balance	Calibrado

2.3.1.2 Reactivos líquidos

Tabla 2.4 Relación de reactivos líquidos.

Reactivo líquido	Fabricante	Pureza (%)	Uso
Etanol absoluto	Panreac	99,5%	Calibrado y reacción
Acetona	Sigma-Aldrich	Grado HPLC ($\geq 99,9\%$)	Calibrado
Acetaldehído	Fluka	$\geq 99,0\%$ (GC)	Calibrado

2.3.1.3 Reactivos sólidos

Tabla 2.5 Relación de reactivos sólidos.

Reactivo sólido	Fabricante	Pureza (%)	Uso
Nitrato de níquel (II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Sigma-Aldrich	99,999%	Síntesis de catalizador
Alúmina comercial (Brockmann I, STD grade, ≈ 150 mesh)	Sigma-Aldrich	-----	Síntesis del catalizador 2,5%Ni/ Al_2O_3
Bentonita	Sigma-Aldrich	-----	Síntesis de catalizador
Alúmina comercial Puralox SCCa150/200	Sasol	-----	Síntesis de los catalizadores 1%Ni/ Al_2O_3

2.3.2 Estudios fluidodinámicos

La fluidización es la operación por la que los sólidos, generalmente de pequeño tamaño ($< 1\text{cm}$), en contacto con un gas o un líquido, alcanzan un estado semejante a un fluido. Este comportamiento se manifiesta por:

- a) La superficie del lecho se mantiene horizontal aunque se incline el recipiente.
- b) Si se hace un orificio en la pared del recipiente, el sólido fluye por él.

- c) Si se unen dos lecho fluidizados, el sólido alcanza el mismo nivel en ambos.

Cuando un fluido atraviesa un lecho de partículas finas, se producen diferentes situaciones dependiendo de la velocidad superficial del gas (u_0). A velocidades superficiales bajas, las partículas permanecen estáticas conformando un *lecho fijo*. Al aumentar dicha velocidad superficial se alcanza un punto en el que el sólido comienza a moverse por efecto del flujo ascendente del fluido, entonces el lecho se encuentra a su velocidad de mínima fluidización (u_{mf}). Al aumentar u_0 por encima de u_{mf} se producen burbujas y aumenta la agitación y el movimiento de las partículas. Cuando todo el lecho se pone en movimiento se dice que está completamente fluidizado. La u_0 mínima para alcanzar este estado se denomina u_{mcf} y es superior a u_{mf} .

La porosidad ($\varepsilon = \text{volumen huecos/volumen total}$) de un lecho fijo depende de su estado. El valor máximo se obtiene cuando el lecho se encuentra en *estado aflojado*. Esta situación puede producirse, por ejemplo, después de haber fluidizado el lecho. El valor mínimo de la porosidad se produce para el *lecho empaquetado* que se logra apelmazando o dando unos golpecitos al lecho hasta que no se observe reducción de volumen.

Cuando el lecho se encuentre en condiciones de mínima fluidización, la pérdida de carga debe ser igual al cociente entre la masa de catalizador en el lecho y la sección del reactor ($\Delta P = W_{cat}/S$), y a esto se le denomina “pérdida de carga teórica”. Por lo tanto, la velocidad de mínima fluidización se puede determinar gráficamente como el punto de corte entre la curva de pérdida de carga del lecho y la pérdida de carga teórica.

La velocidad de mínima fluidización de los diferentes catalizadores se ha determinado mediante ensayos a una temperatura cercana en cada caso a la que posteriormente se llevan a cabo las reacciones, utilizando el reactor de cuarzo descrito en el apartado 2.1.2. En estos ensayos, partiendo de un lecho completamente fluidizado, se ha disminuido gradualmente el caudal alimentado de gas y se ha determinado la pérdida de carga producida por el sólido frente a

la velocidad superficial del gas. La velocidad se ha expresado como caudal de gas medido en condiciones normales (cm^3 (STP)/min), dividido por el área transversal, indicándose por tanto en cm (STP)/min ó cm^3 (STP)/($\text{cm}^2 \cdot \text{min}$).

En la Figura 2.9 se muestran las curvas de fluidización de los distintos catalizadores y las condiciones en que han sido obtenidas.

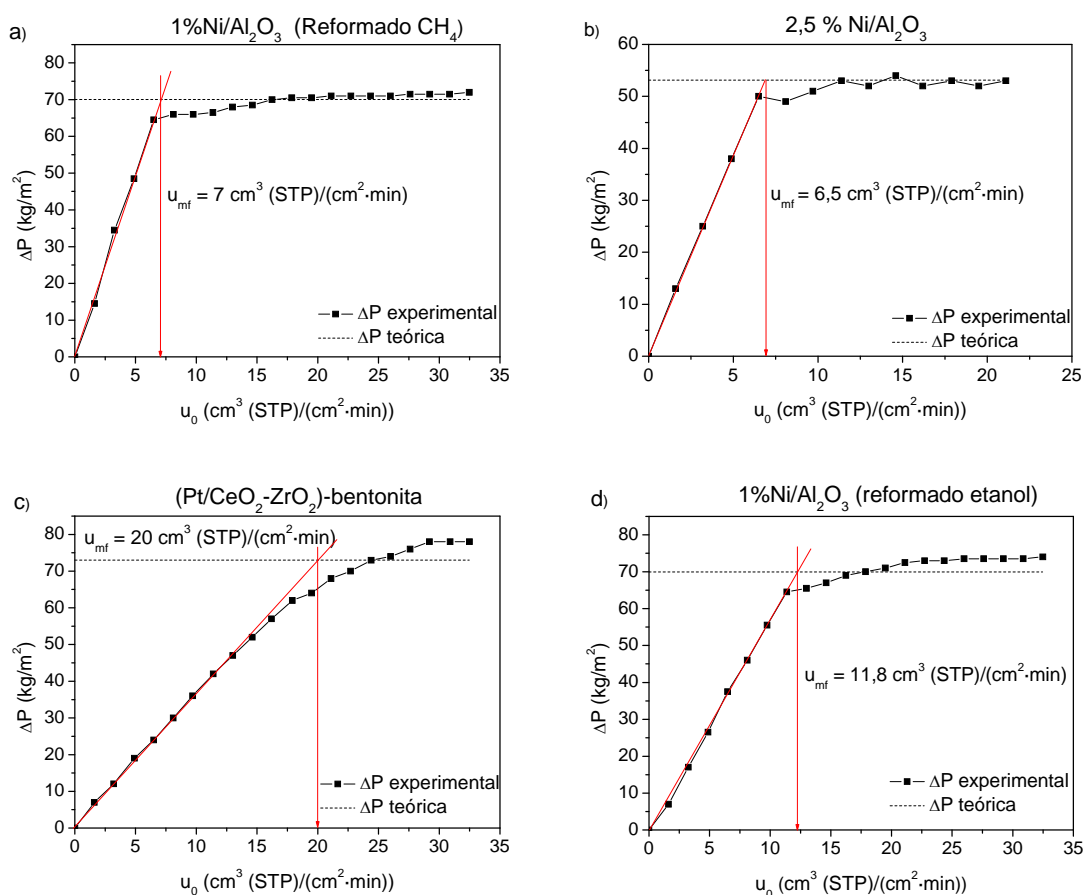


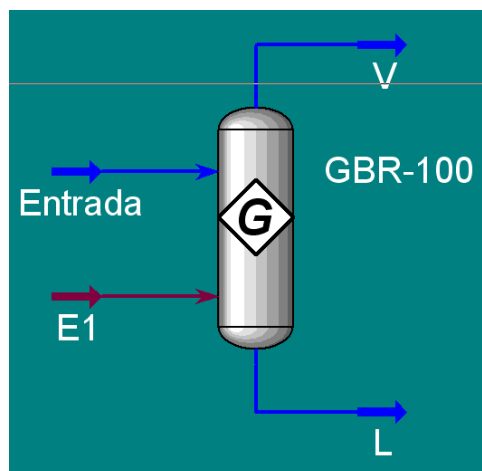
Figura 2.9. Determinación de la velocidad de mínima fluidización de los diferentes catalizadores. Condiciones experimentales: a) Catalizador 1%Ni/Al₂O₃ para reformado de metano; $d_p = 100\text{-}250 \mu\text{m}$; $W_{cat} = 40,1 \text{ g}$; Gas de fluidización: N₂, $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$. b) Catalizador 2.5%Ni/Al₂O₃; $d_p = 45\text{-}150 \mu\text{m}$; $W_{cat} = 30 \text{ g}$; gas de fluidización: N₂; $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$. c) Catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita; $d_p = 100\text{-}250 \mu\text{m}$; $W_{cat} = 41,8 \text{ g}$; Gas de fluidización: Argon, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$. d) Catalizador 1%Ni/Al₂O₃ para reformado de etanol; $d_p = 100\text{-}250 \mu\text{m}$; $W_{cat} = 40 \text{ g}$; Gas de fluidización: N₂, $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.3 Simulación

2.3.3.1 Hysys

El programa HYSYS, comercializado por Aspen Technology Inc., es un entorno de simulación de procesos diseñado como herramienta para la resolución de cálculos para industrias de procesos, especialmente de petróleo, gas y derivados. Con HYSYS se pueden crear modelos rigurosos tanto en estado estacionario como dinámico para diseño de planta, control de funcionamiento, localización y resolución de problemas, mejoras operacionales, planificación económica y gestión de recursos. Por medio de un interfaz HYSYS interactivo, se puede manipular variables de procesos y unidades de operación, de un modo personalizado para cada problema.

Para las simulaciones presentadas en los capítulos de resultados de esta tesis se ha utilizado el programa Hysys v7.0. Como se realizan simulaciones del equilibrio, se ha usado un reactor de equilibrio (el reactor de Gibbs), definiéndose para la corriente de entrada la temperatura, la presión, el caudal molar total (kmol/h) y las composiciones de los diferentes reactivos para cada uno de los casos estudiados tanto para el reformado oxidativo de metano (CH_4 , vapor de agua y O_2) como para el reformado oxidativo de etanol (etanol, vapor de agua, O_2 y N_2).



A partir de los resultados obtenidos de caudal total de salida y composiciones de cada uno de los compuestos a la salida se calcula la conversión de metano o etanol (dependiendo de la reacción de estudio) y las selectividades a los diferentes productos, en función de las diferentes variables: temperatura, composición de la corriente de entrada (y con ello relaciones vapor/oxígeno y metano/vapor en el caso del reformado oxidativo de metano; o relaciones vapor/etanol y oxígeno/etanol en el caso del reformado oxidativo de etanol).

2.3.3.2 Cálculo termodinámico de los depósitos de carbono

Se ha utilizado la herramienta de cálculo FACT Equilib-Web (2011) para calcular los depósitos de carbono que se formarían termodinámicamente en base a las condiciones de temperatura y composición de los reactivos que se utilicen. Los datos termodinámicos se obtienen de la base de datos para sustancias puras "Fact". En Equilib-Web los posibles productos están en fase gas ideal junto con sólidos puros y líquidos a la presión y temperatura definida.

**REFORMADO
OXIDATIVO DE
METANO**

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES..... 95

<i>3.1.1 Catalizador 1% Ni/Al₂O₃</i>	95
3.1.1.1 Adsorción de N ₂	95
3.1.1.2 Difracción de rayos X (XRD).....	96
3.1.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	97
3.1.1.4 Análisis de reducción a temperatura programada (TPR).....	98
<i>3.1.2 Catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃</i>	99
3.1.2.1 Adsorción de N ₂	99
3.1.2.2 Difracción de rayos X (XRD).....	100
3.1.2.3 Análisis termogravimétricos.....	101
3.1.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	102
3.1.2.5 Análisis de reducción a temperatura programada (TPR).....	104

3.2 SIMULACIÓN DE LA REACCIÓN DE REFORMADO

OXIDATIVO DE METANO 105

<i>3.2.1 Cálculo termodinámico de los depósitos carbonosos en función de la temperatura</i>	106
<i>3.2.2 Conversión de equilibrio y selectividades</i>	107
3.2.2.1 Efecto de la temperatura	108
3.2.2.2 Efecto de la relación H ₂ O/O ₂	110
3.2.2.3 Efecto de la relación H ₂ O/CH ₄	110

3.3 REFORMADO OXIDATIVO DE METANO SOBRE

1%Ni/Al₂O₃ 111

<i>3.3.1 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas</i>	111
3.3.1.1 Efecto de la temperatura	112
3.3.1.2 Efecto de la relación H ₂ O/O ₂	113

3.3.1.3 Efecto de la relación H ₂ O/CH ₄	114
3.3.1.4 Efecto de la velocidad relativa.....	116
3.3.2 Conclusiones	117
3.4 REFORMADO OXIDATIVO DE METANO SOBRE	
2,5%Ni/Al₂O₃.....	118
3.4.1 Estudio de la estabilidad del sistema.....	118
3.4.2 Estudio en lecho fijo.....	122
3.4.3 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas	124
3.4.3.1 Efecto de la temperatura	125
3.4.3.2 Efecto de la relación H ₂ O/O ₂	127
3.4.3.3 Efecto de la relación H ₂ O/CH ₄	130
3.4.3.4 Efecto de la velocidad relativa en la zona de reacción	131
3.4.3.5 Reformado vs reformado oxidativo vs oxidación parcial.....	133
3.4.3.6 Efecto de la relación de altura de zonas	135
3.4.3.7 Comparación de los resultados obtenidos con otros sistemas de reacción.....	137
3.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON	
AMBOS CATALIZADORES EN RLFDZ.....	140
3.5.1 Efecto de la temperatura.....	140
3.5.2 Efecto de la relación H ₂ O/O ₂	142
3.5.3 Efecto de la relación H ₂ O/CH ₄	144
3.5.4 Efecto de la velocidad relativa.....	145
3.6 SEGURIDAD DEL SISTEMA	147

Con objeto de estudiar la viabilidad del reactor de dos zonas para la reacción de reformado oxidativo de metano, se prepararon dos catalizadores Ni/Al₂O₃, cuyo uso ha sido tradicionalmente aceptado como adecuado para el reformado con vapor a pesar de sus problemas de alta formación de coque. A continuación se muestra la caracterización de ambos catalizadores antes y después de reacción, así como los resultados más relevantes en operación.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En este apartado se presentan los resultados de caracterización fisicoquímica, morfológica y textural mediante diversas técnicas para tratar de comprender el comportamiento de los catalizadores al ser sometidos a reacción. El estudio se ha realizado tanto del catalizador fresco como del catalizador usado en RLFZ y en RLF. La toma de muestras de los catalizadores tras reacción se realizó enfriando previamente el lecho bajo corriente de gas inerte y manteniéndolo fluidizado durante dicho enfriamiento, como ya se comentó en el apartado de método experimental.

3.1.1 Catalizador 1% Ni/Al₂O₃

A continuación se muestran los resultados de caracterización del catalizador 1% Ni/Al₂O₃ fresco y tras reacción. Se presenta de forma breve dado que los resultados obtenidos con este catalizador para la reacción de reformado oxidativo de metano, y que se muestran en el apartado 3.3 no fueron demasiado buenos.

3.1.1.1 Adsorción de N₂

Las tablas 3.1 y 3.2 presentan los resultados de superficie específica en diversos estadios de la preparación y uso del catalizador. La tabla 3.2 muestra una disminución de la superficie específica BET en el catalizador usado en

ambos modos de contacto. Esta menor área BET es más notoria para el caso de RLF, lo que podría estar motivado por una sinterización del catalizador o por deposición de coque.

Tabla 3.1 Resultados BET de diferentes sólidos correspondientes a etapas en la preparación del catalizador 1% Ni/Al₂O₃.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)
Al ₂ O ₃ comercial (Sasol) d _p =100-250 μm sin calcinar	198
Al ₂ O ₃ calcinada a 950 °C durante 1 h	138
Catalizador 1%Ni/Al ₂ O ₃ impregnado sin calcinar	156
Catalizador 1%Ni/Al ₂ O ₃ calcinado a 950 °C durante 1 h	122

Tabla 3.2 Resultados BET del catalizador 1%Ni/Al₂O₃ antes de reacción y después de reacción en RLFDZ y RLF.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	% pérdida S _{BET}
Catalizador 1%Ni/Al ₂ O ₃ fresco	122	
Catalizador 1%Ni/Al ₂ O ₃ tras usarlo 60 h en RLFDZ	84	30
Catalizador 1%Ni/Al ₂ O ₃ tras usarlo 15 h en RLF	72	41

3.1.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 3.1 se comparan los difractogramas para el catalizador 1%Ni/Al₂O₃ antes y después de reacción. No se observan diferencias relevantes entre los difractogramas del catalizador fresco calcinado y los de los catalizadores tras su uso en RLFDZ y RLF lo que indica que no ha habido cambios apreciables en la estructura tras la reacción.

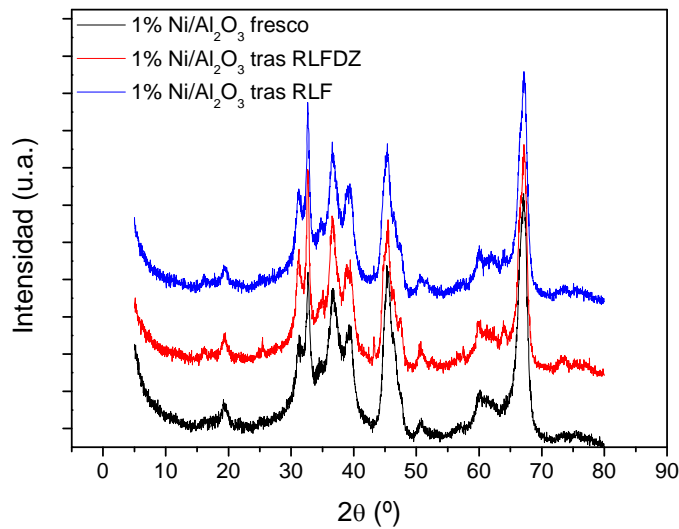


Figura 3.1. Espectros XRD del catalizador 1%Ni/Al₂O₃ fresco y del catalizador tras reacción en RLFDZ y tras reacción en RLF.

3.1.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se han estudiado las muestras del catalizador fresco así como después de reacción tanto en RLFDZ como en RLF.

En el catalizador fresco (Figura 3.2a) se ha observado la estructura de la alúmina y alguna partícula de Ni dispersa en ella, debido a que la cantidad de Ni es muy baja se ha encontrado una pequeña cantidad de estas partículas aunque se ha evidenciado una buena dispersión del Ni en todo el material.

En el catalizador tras RLFDZ (Figura 3.2b) la apariencia es muy similar, lo que corrobora que no ha habido cambios significativos al utilizar este modo de contacto, si bien se ha observado una pequeña presencia de coque en forma de aglomerados. Se pueden apreciar partículas de Ni libres y otras donde se empieza a formar coque.

En el catalizador tras su uso en RLF (Figura 3.2c y 3.2d) se ha observado la aparición significativa de zonas oscuras (grisáceas en lugar de negras) que pueden ser atribuidas a la presencia de coque aglomerado. En este caso no se ha observado la formación de nanofibras.

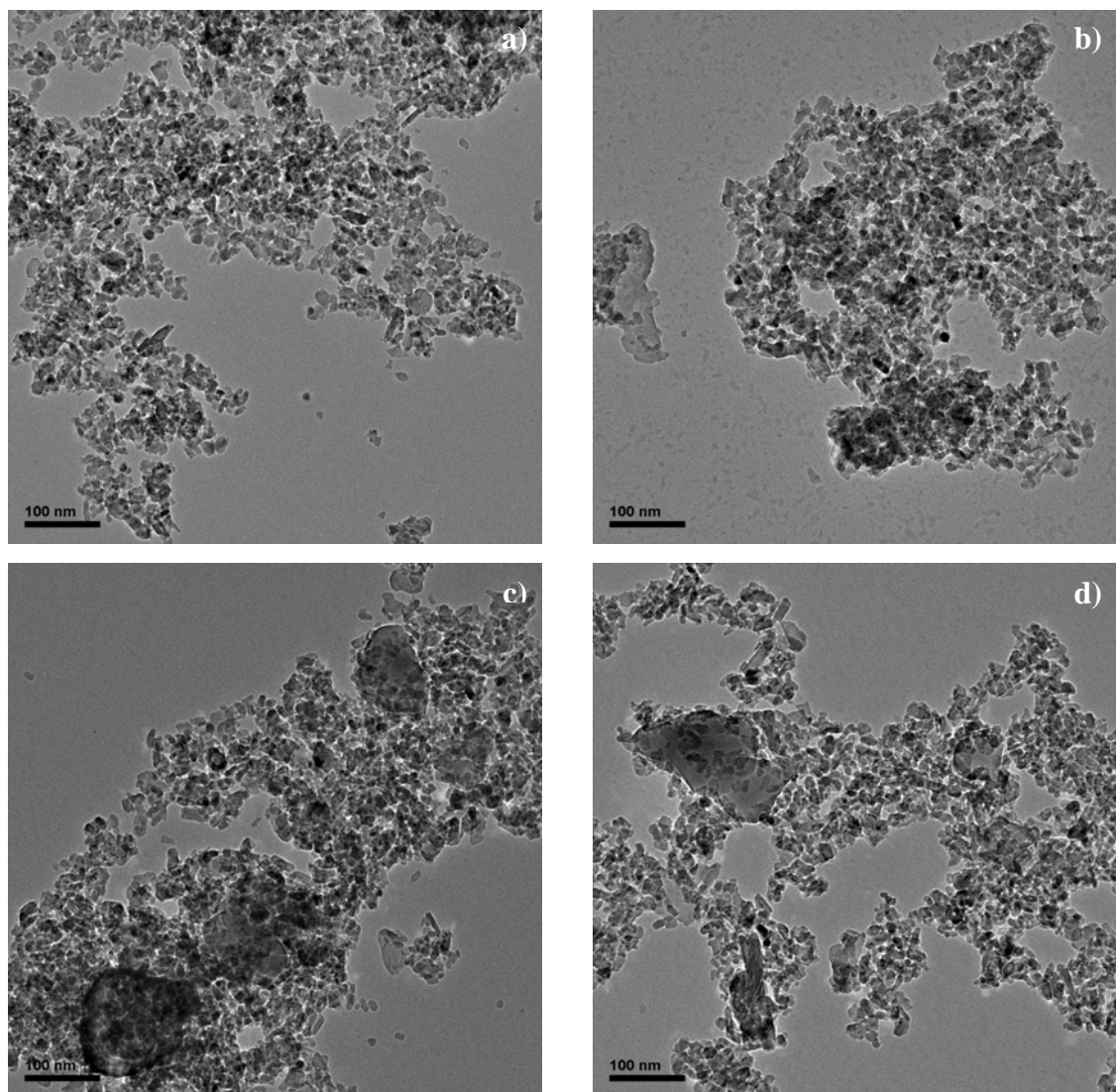


Figura 3.2. Micrografías TEM del catalizador 1%Ni/Al₂O₃; a) fresco, b) tras operación en RLF, c y d) tras operación en RLF.

3.1.1.4 Análisis de reducción a temperatura programada (TPR)

El análisis TPR de una muestra de catalizador fresco se muestra en la Figura 3.3. En ella se puede observar un pico muy pronunciado a 877 °C correspondiente a la reducción de la fase espinela NiAl₂O₄. Tradicionalmente los autores que han trabajado con catalizadores Ni/Al₂O₃ han atribuido el pico obtenido a alta temperatura a la formación de dicha fase (Villacampa y cols., 2003; Alberton y cols., 2007; Hao y cols., 2009). Además de ese pico también se puede ver otro muy ancho desde 200 a 600 °C y de menor intensidad que

correspondería a la reducción tanto del NiO libre que está altamente disperso en el soporte como al NiO que interacciona fuertemente con el soporte (Jiang y cols., 2007).

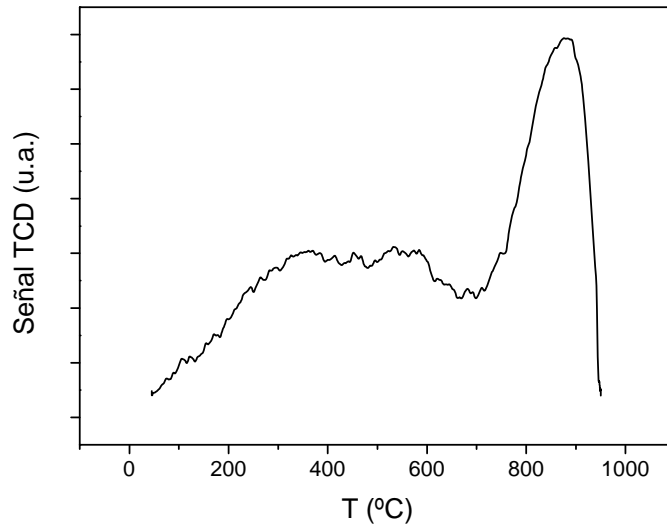


Figura 3.3. Reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador 1%Ni/Al₂O₃ fresco.

3.1.2 Catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃

Se ha realizado una caracterización del catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃ sintetizado para usar en la reacción de reformado oxidativo de metano. El estudio ha consistido en la realización de análisis BET, TPR, XRD, TGA y TEM de muestras de catalizador fresco y de catalizador después de reacción tanto en RLFDZ como en RLF convencional.

3.1.2.1 Adsorción de N₂

En cuanto a las medidas de superficie específica BET se deduce de los valores obtenidos, resumidos en la tabla 3.3, que al aumentar el tiempo de reacción disminuye la superficie específica independientemente de usar reactor de lecho fluidizado de dos zonas o reactor de lecho fluidizado convencional. Es

decir, la formación de coque en los poros y la sinterización provocan una disminución del área específica. Hay que recalcar que las muestras tomadas para el RLFDZ son mezcla de todo el lecho (no específicas de la zona de regeneración).

Tabla 3.3 Resultados BET del catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃ antes de reacción y después de reacción en RLFDZ y RLF.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	% pérdida S _{BET}
Catalizador 2,5%Ni/Al ₂ O ₃ fresco	59	
Catalizador 2,5%Ni/Al ₂ O ₃ tras 60 h de reacción en RLFDZ	37	38
Catalizador 2,5%Ni/Al ₂ O ₃ tras 200 h de reacción en RLFDZ	29	51
Catalizador 2,5%Ni/Al ₂ O ₃ tras 110 h de reacción en RLF	37	38

3.1.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 3.4 se muestra el difractograma de rayos X del catalizador antes y después de reacción con ambos modos de contacto.

En lo referente a dicho difractograma se aprecia que los picos salen más definidos (mayor relación altura/anchura) en los catalizadores tras reacción que en el fresco, por lo que parece que al someter el catalizador a ciclos de reacción se vuelve más cristalino, observándose también un ligero aumento del tamaño de partícula tras reacción. De hecho se aprecia una diferencia en la cristalinidad en el catalizador antes y después de reacción si por ejemplo se observa el pico de la alúmina a $2\theta = 67^\circ$ que es más esbelto (intenso) en los catalizadores tras reacción. Se aprecia el pico a $2\theta = 26^\circ$ correspondiente al carbono en los catalizadores tras reacción, siendo éste pico más intenso en el catalizador tras reacción en RLF. En los catalizadores tras reacción también se observan los picos relativos al Ni⁰ (a $2\theta = 52^\circ$ y $76,3^\circ$) que no se encuentran presentes en el catalizador fresco. El Ni⁰ es la especie activa en el reformado de metano por lo que resulta lógico que esté presente en los catalizadores que se han usado en

reacción, mientras que el catalizador fresco calcinado no se ha reducido por lo que el níquel se encuentra en su forma oxidada (Ni^{2+}). Se puede concluir que se aprecian cambios en el catalizador tras ser usado en reacción en ambos modos de contacto.

Cabe destacar que en este caso del catalizador 2,5% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sí que se aprecian los cambios entre el catalizador fresco y los catalizadores tras reacción, que no se apreciaban en el caso del catalizador del 1% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, esto se debe a tener una mayor cantidad de níquel.

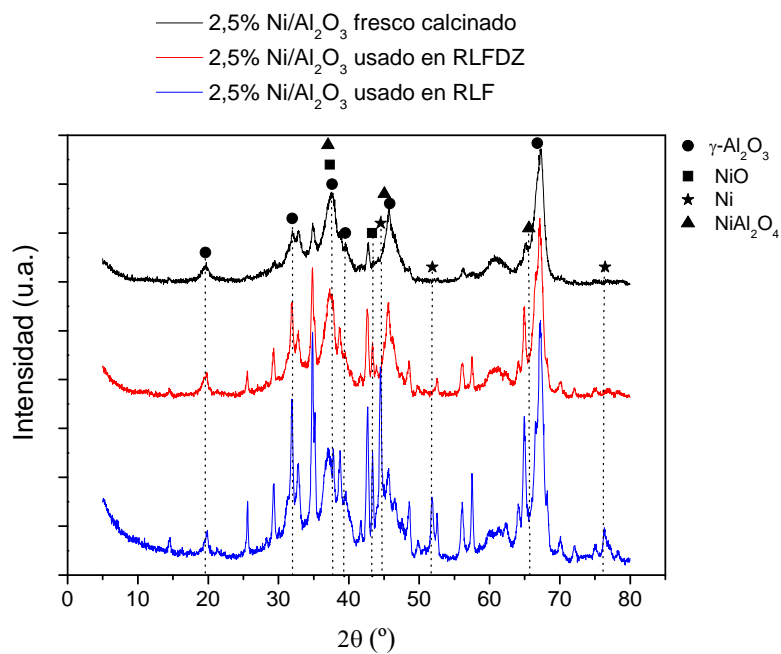


Figura 3.4. Espectros XRD del catalizador 2,5% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fresco y del catalizador tras reacción en RLFZ y tras reacción en RLF.

3.1.2.3 Análisis termogravimétricos

Se han estudiado las muestras del catalizador fresco así como después de reacción tanto en RLFZ como en RLF, recogido en la Figura 3.5. La presencia de Ni^0 (véase XRD de la figura 3.4) introduce la posibilidad de oxidación en el TGA, como puede apreciarse en la curva de RLF a partir de aproximadamente 400 °C. La mayor pérdida de peso en la muestra de RLF, en cualquier caso, se puede atribuir a mayor contenido en coque.

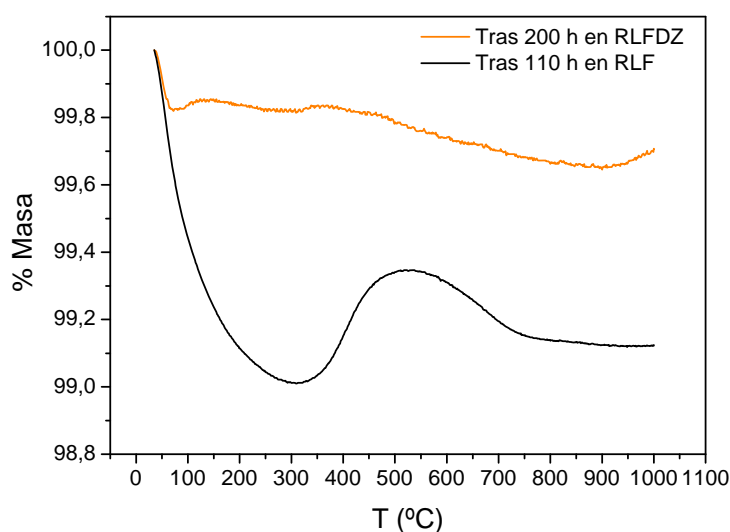


Figura 3.5. Resultados TGA del catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃ después de reacción en RLFZ y RLF.

3.1.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se han estudiado las muestras del catalizador fresco así como después de reacción tanto en RLFZ como en RLF.

En el catalizador fresco se observa la estructura de la alúmina (Figura 3.6a) como en los otros catalizadores utilizados preparados con dicho soporte, pero también aparecen otras estructuras que pueden deberse a la espinela de Ni (Figura 3.6b). En la Figura 3.6c se observa la presencia simultánea de ambos tipos de estructuras. Las partículas de Ni se encuentran bien dispersas en el material siendo el diámetro de los cristales de alrededor de 14 nm (Figura 3.6d).

En el catalizador tras RLFZ se mantiene esta estructura propia de la alúmina y no se observa la presencia de coque ni en forma de nanofibras ni en aglomerados. La apariencia es muy similar a la del catalizador antes de reacción, estando el Ni bien disperso y de un tamaño similar al del catalizador fresco, lo que corrobora que no ha habido cambios significativos al utilizar este modo de contacto (Figura 3.6e).

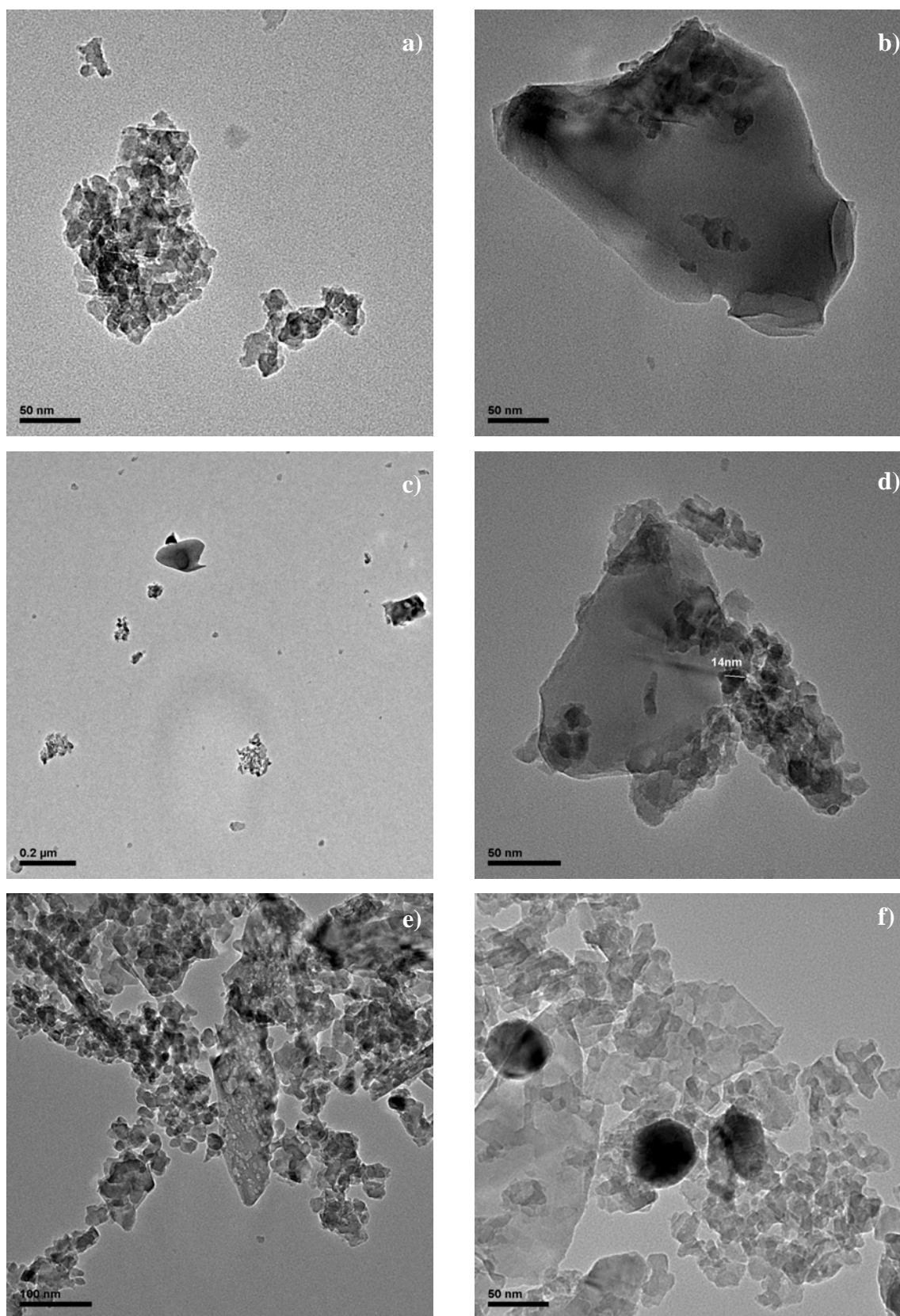


Figura 3.6. Micrografías TEM del catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃ a-d) fresco, e) tras operación en RLDZ, f) tras operación en RLF.

Por el contrario en el caso del catalizador tras RLF (coalimentación) (Figura 3.6f) se observa la presencia de coque en forma de aglomerado sobre los centros de Ni.

3.1.2.5 Análisis de reducción a temperatura programada (TPR)

En referencia al estudio de reducibilidad de los catalizadores empleados: en el caso del catalizador fresco (Figura 3.7) se observa un pico muy intenso a 795 °C correspondiente a la espinela NiAl_2O_4 y una serie de picos a partir de 200 °C relativos al NiO.

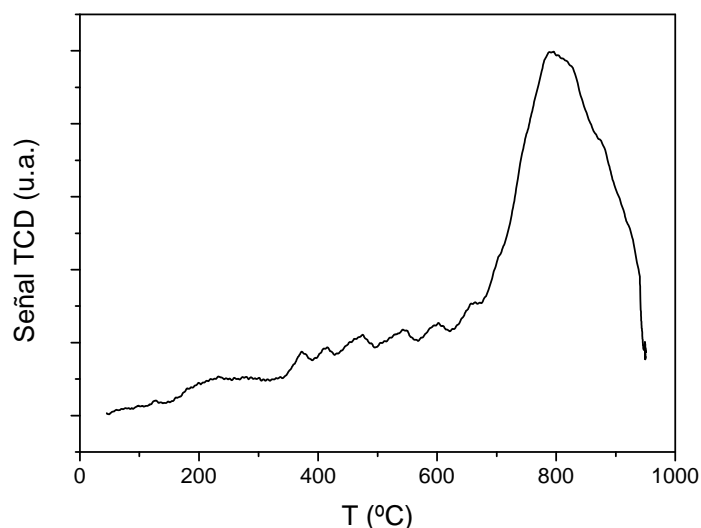


Figura 3.7. Reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃ fresco.

En la Figura 3.8 se puede ver la comparación de los tres estudios de reducción a temperatura programada para los catalizadores antes y después de reacción, observándose que en los catalizadores tras reacción no aparece el pico del NiAl_2O_4 que sí aparece en el catalizador fresco. Esto significa que éste último es más difícil de reducir que los catalizadores tras reacción. En el caso del catalizador tras reacción en RLFDZ se obtienen dos picos correspondientes al NiO, uno a 410 °C y otro a 620 °C. Para el catalizador tras reacción en RLF se

observa un pico a 250 °C relativo al NiO que interacciona débilmente con el soporte y una serie de picos entre 400 y 630 °C correspondientes al NiO altamente disperso en la alúmina.

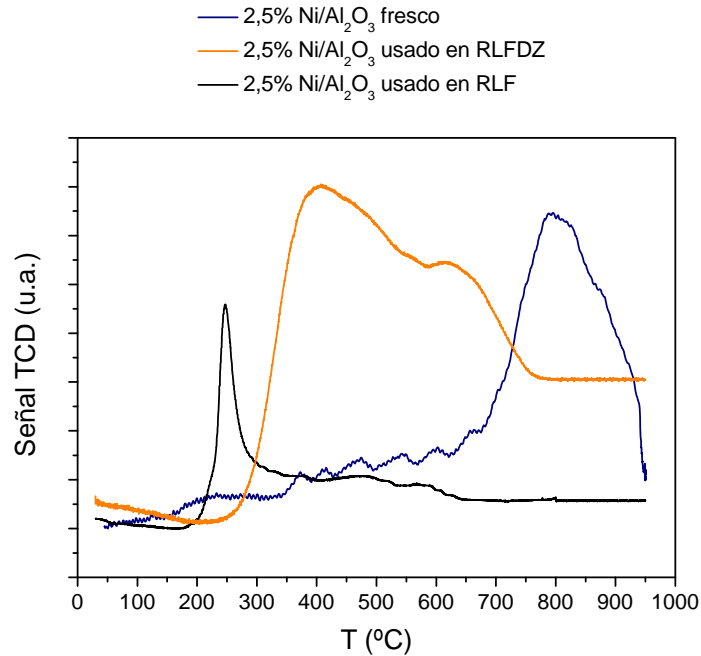


Figura 3.8. Reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador antes y después de reacción.

3.2 SIMULACIÓN DE LA REACCIÓN DE REFORMADO OXIDATIVO DE METANO

En este apartado se muestran los resultados obtenidos al simular en el programa informático Aspen Hysys v7.0 de Aspentech el equilibrio de la reacción de reformado de metano para las condiciones que se estudiaron experimentalmente y cuyos resultados se muestran en los apartados 3.3, 3.4 y 3.5. Además, haciendo uso de la web de cálculo FACT Equilib-Web (2011), se realizó un estudio de la formación teórica de depósitos carbonosos.

3.2.1 Cálculo termodinámico de los depósitos carbonosos en función de la temperatura

A continuación se muestran los resultados del cálculo del cociente entre la cantidad de depósitos de carbono por mol de metano que se formaría en condiciones de equilibrio termodinámico para el reformado oxidativo de metano, haciendo uso de la aplicación de cálculo FACT Equilib Web (2011). En la Figura 3.9 se muestra el efecto de la temperatura y la relación de reactantes sobre la formación de depósitos carbonosos por mol de CH_4 .

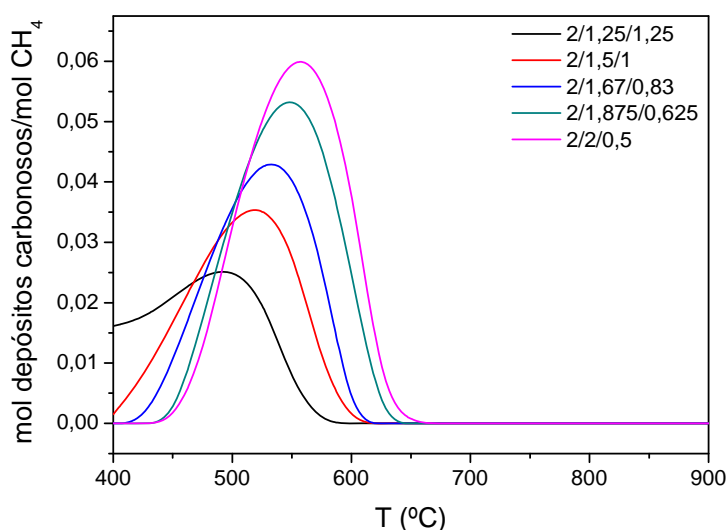


Figura 3.9. Gráfica mol depósitos carbonosos/mol CH_4 variando la relación $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, para distintas temperaturas.

Aunque para las relaciones de alimentación $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ que se han usado experimentalmente no se aprecia formación de depósitos carbonosos desde el punto de vista termodinámico, por encima de 650 °C, se encontró en bibliografía que otros autores en las mismas condiciones trabajando en lecho fijo sí observaban desactivación del catalizador debida a formación de coque (Nurunnabi y cols., 2006; Nurunnabi y cols., 2007).

3.2.2 Conversión de equilibrio y selectividades

Bion y cols. (2010) estudiaron la composición de equilibrio del reformado de metano con vapor para una relación $H_2O/CH_4 = 1$ (igual a la estequiométrica de reformado de metano) y diferentes temperaturas, tal y como se recoge en la Figura 3.10. La producción máxima de hidrógeno se observa alrededor de 700 °C. Por encima de 700 °C, el porcentaje de hidrógeno no aumenta más debido a la formación preferente de CO a alta temperatura. Esto es coherente con el equilibrio de la reacción WGS. Esta reacción es exotérmica y la formación de CO_2 está favorecida a baja temperatura; mientras que la reacción inversa (RWGS) que produce CO está favorecida a alta temperatura. A 900 °C se puede alcanzar conversión de metano total llevando a una composición del gas de salida de gas de síntesis (75% H_2 + 25% CO).

Las conversiones de metano y H_2O son muy altas pero no totales incluso a 700 °C; mientras que las cantidades de H_2 esperadas en base seca para esa temperatura son de hasta 70%.

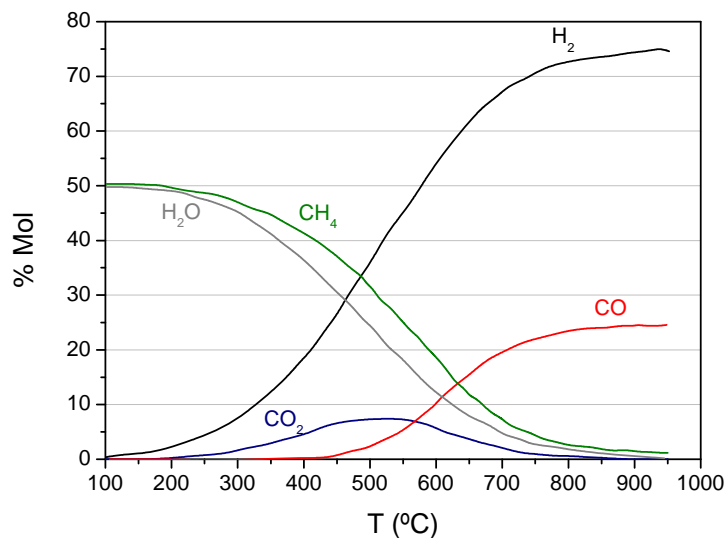


Figura 3.10. Composición de equilibrio del reformado de metano con vapor (sin formación de C). Estado inicial: $H_2O/CH_4 = 1$, $P = 1$ bar (Adaptada de Bion y cols., 2010).

A continuación se muestran los resultados obtenidos en las simulaciones con el programa informático Hysys v7.0 para la conversión de equilibrio y las selectividades a los productos de reacción en función de las diferentes variables de operación que luego se estudian experimentalmente (apartados 3.3, 3.4 y 3.5).

3.2.2.1 Efecto de la temperatura

En las Figuras 3.11-3.13 se muestra la variación con la temperatura de la conversión de metano, la selectividad a CO y la selectividad a H₂ respectivamente. En las gráficas además de las curvas de equilibrio se marcan los resultados para las tres temperaturas con las que se trabaja experimentalmente. En lo referente a la conversión de CH₄ se aprecia un aumento de dicha variable al aumentar la temperatura, siendo este aumento más pronunciado para las relaciones de entrada de reactivos cuya relación H₂O/O₂ es mayor.

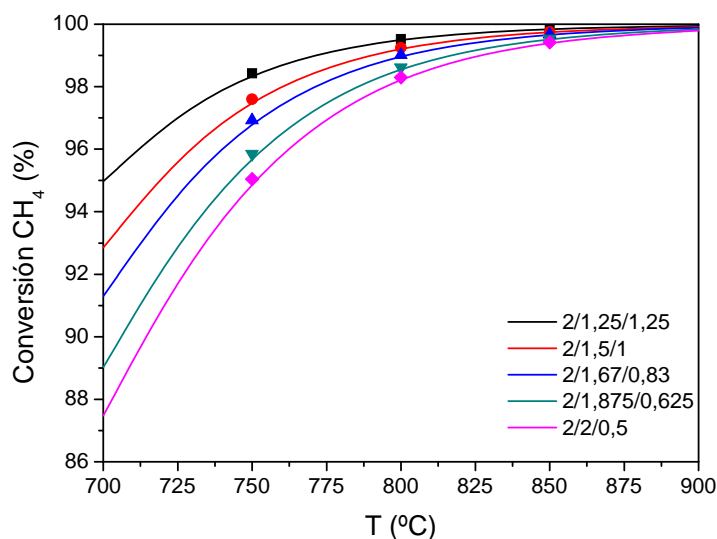


Figura 3.11. Conversión de CH₄ en el equilibrio a diferentes temperaturas, para diferentes relaciones de reactivos CH₄/H₂O/O₂.

En cuanto al efecto de la temperatura sobre la selectividad a CO se observa un aumento de dicha selectividad con el aumento de la temperatura para todas las relaciones de entrada de reactivos. Dicho aumento es similar para todas las relaciones H_2O/O_2 . En el caso de la selectividad a H_2 disminuye al aumentar la temperatura independientemente de la relación H_2O/O_2 .

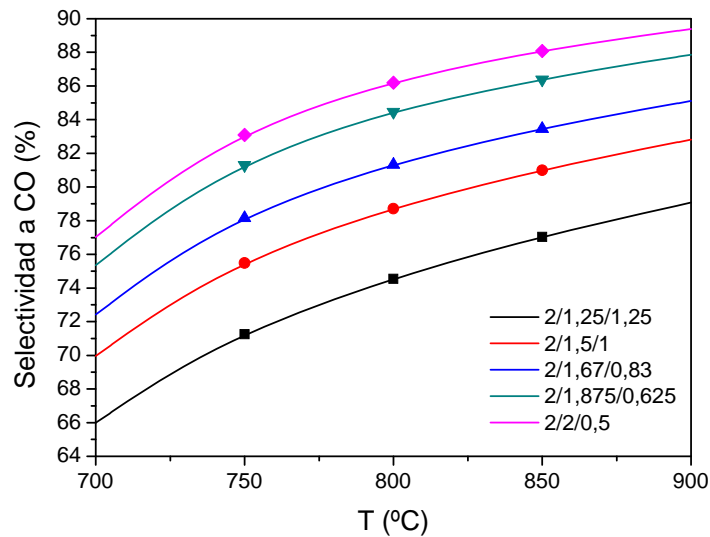


Figura 3.12. Selectividad a CO en el equilibrio a diferentes temperaturas, para diferentes relaciones de reactivos $CH_4/H_2O/O_2$.

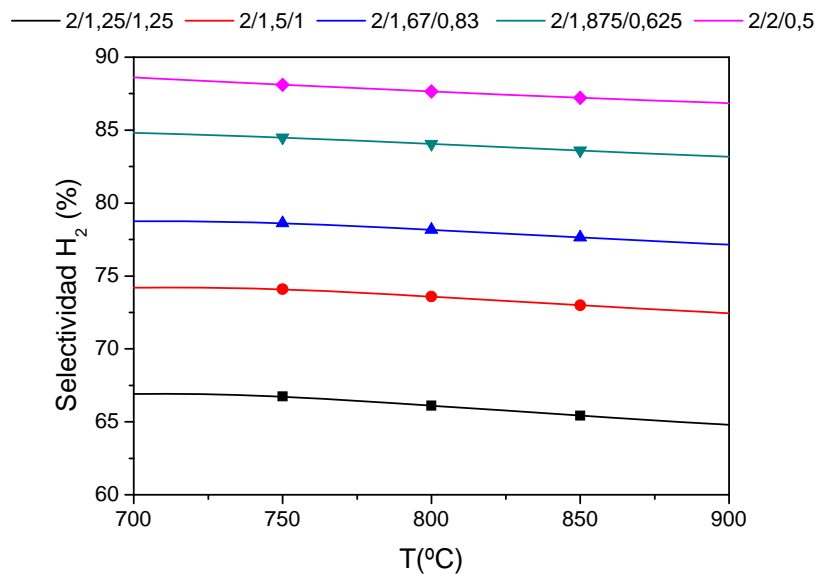


Figura 3.13. Selectividad a H_2 en el equilibrio a diferentes temperaturas, para diferentes relaciones de reactivos $CH_4/H_2O/O_2$.

3.2.2.2 Efecto de la relación H_2O/O_2

En la Figura 3.14 se muestra el efecto de la relación H_2O/O_2 en la conversión de metano, la selectividad a CO y la selectividad a H_2 para una temperatura de 850 °C, manteniendo $CH_4/(H_2O + O_2) = 0,8$. Se observa un aumento pronunciado de la selectividad a CO con el aumento de la relación H_2O/O_2 , mientras que la conversión de CH_4 no se ve prácticamente afectada por esta variable. En lo referente a la selectividad a H_2 aumenta sustancialmente al aumentar dicha relación H_2O/O_2 .

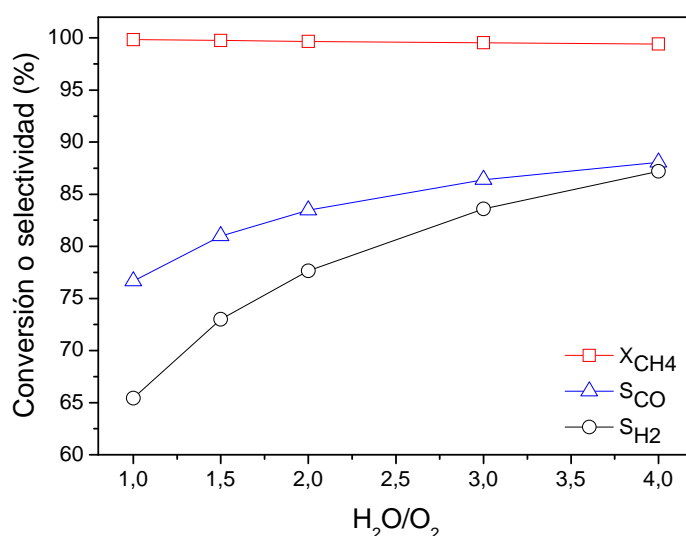


Figura 3.14. Conversión de CH_4 , selectividad a CO y selectividad a H_2 en el equilibrio a diferentes relaciones H_2O/O_2 , para $T = 850$ °C; $CH_4/(H_2O + O_2) = 0,8$.

3.2.2.3 Efecto de la relación H_2O/CH_4

En la Figura 3.15 se muestra el efecto de la relación H_2O/CH_4 en la conversión de metano, la selectividad a CO y la selectividad a H_2 para una temperatura de 850 °C, manteniendo fija la relación CH_4/O_2 . Se observa un descenso pronunciado de la selectividad a CO con el aumento de la relación H_2O/CH_4 , mientras que la conversión de CH_4 nuevamente no se ve prácticamente afectada por esta variable y la selectividad a H_2 aumenta al aumentar dicha relación H_2O/CH_4 .

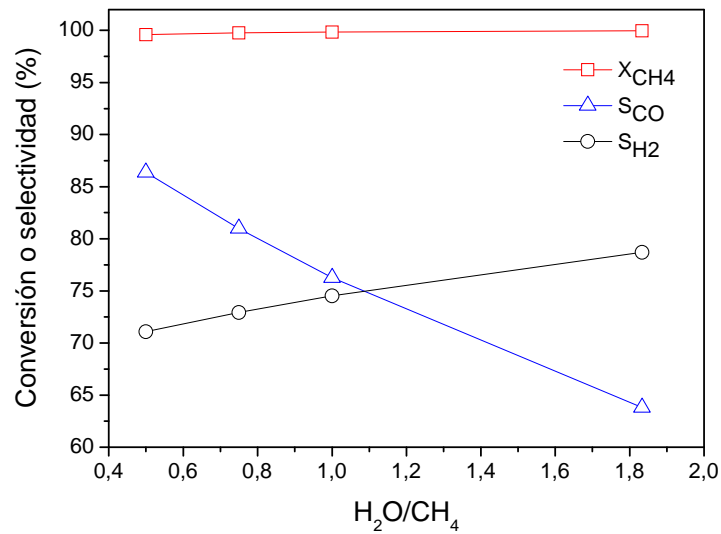


Figura 3.15. Conversión de CH_4 , selectividad a CO y selectividad a H_2 en el equilibrio a diferentes relaciones H_2O/CH_4 , para $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$; $CH_4/O_2 = 2$.

3.3 REFORMADO OXIDATIVO DE METANO SOBRE 1%Ni/Al₂O₃

Una vez expuesto tanto el sistema experimental (apartado 2.1, Figura 2.1) como los catalizadores empleados (apartado 2.2.2), se presenta en esta sección la influencia de las variables de operación sobre el proceso de reformado oxidativo de metano para el primero de los dos catalizadores estudiados (1%Ni/Al₂O₃).

3.3.1 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas

Se estudió la influencia de diferentes variables de operación en la reacción de reformado oxidativo de metano sobre un catalizador 1%Ni/Al₂O₃ usando el reactor de lecho fluidizado de dos zonas: temperatura, velocidad relativa a la de mínima fluidización ($u_r = u_0/u_{mf}$) (siendo u_{r1} la velocidad relativa en la zona inferior o de regeneración, y u_{r2} la velocidad relativa en la zona superior o de reacción), relación vapor H_2O/O_2 y relación vapor H_2O/CH_4 en los

rangos indicados en la siguiente tabla; trabajando con W/F entre 4,14 y 2,48 (g catalizador·min)/mmol en función de la velocidad relativa.

Tabla 3.4 Intervalo de estudio de las diferentes variables de operación en el reformado oxidativo de metano sobre 1%Ni/Al₂O₃ en RLFDZ.

Temperatura (°C)	W _{cat} (g)	u _{r1}	u _{r2}	Relación vapor H ₂ O/O ₂	Relación vapor H ₂ O/CH ₄
750-850	40	1,5-2,5	2,7-4,5	1-4	0,5-1,82

3.3.1.1 Efecto de la temperatura

En la Figura 3.16 se recoge la influencia de la temperatura sobre la conversión de CH₄, la selectividad a CO y la selectividad a H₂. En cuanto al comportamiento con la temperatura, se observa que al aumentar esta variable aumentan la conversión y las selectividades a CO e H₂, tal y como también sucedía cuando se simulaba el equilibrio termodinámico para el caso de las dos primeras magnitudes.

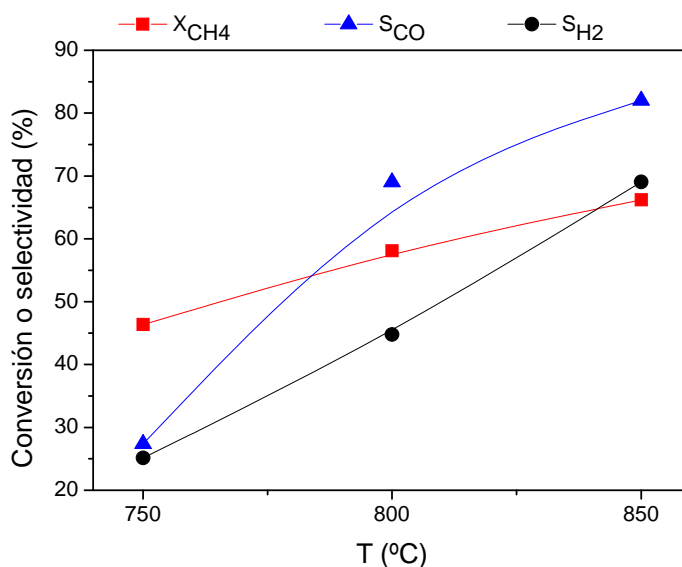


Figura 3.16. Influencia de la temperatura sobre la conversión de CH₄, selectividad a CO y selectividad a H₂ en un RLFDZ con catalizador 1%Ni/Al₂O₃. Condiciones de operación: t = 190 min; u_{r1} = 2; u_{r2} = 3,6; W_{cat} = 20g/zona; CH₄/H₂O/O₂ = 2/1,5/1; W/F = 3,10 g·min/mmol.

En el caso de la selectividad a hidrógeno se observa que, a pesar de que termodinámicamente la tendencia sea a disminuir al aumentar la temperatura, en las condiciones experimentales no se alcanza dicho equilibrio apreciándose que aumenta la selectividad a hidrógeno con el aumento de la temperatura. En este sentido, hay que destacar que los valores obtenidos de conversión y selectividades son muy inferiores a los valores del equilibrio. Sólo en el caso de 850 °C se alcanza un valor experimental de S_{H_2} correspondiente al valor de equilibrio.

3.3.1.2 Efecto de la relación H_2O/O_2

En la Figura 3.17 se recogen los resultados de conversión y selectividad en función de la relación H_2O/O_2 . Se observa una disminución en la conversión de CH_4 y un aumento en la selectividad a CO y a H_2 tal y como sucede también en el equilibrio termodinámico. Nuevamente los valores obtenidos de conversión son muy inferiores a los valores del equilibrio para este proceso. Sin embargo los valores de selectividad a CO son mayores que los del equilibrio que se mostraron en la Figura 3.14. Según estos resultados obtenidos parece que al aumentar la relación H_2O/O_2 en la alimentación se favorece la formación de CO respecto a la de CO_2 . Esto se explica porque al aumentar dicha relación se está introduciendo más H_2O y menos O_2 en la alimentación. Cuanto menos oxígeno se introduce es más probable que éste se consuma en la zona de regeneración de forma que la cantidad de oxígeno que llegue a la zona de reacción sea nula o muy pequeña. Así la reacción mayoritaria será la de reformado de metano con vapor en la que se obtienen como productos CO e H_2 cuyas selectividades están aumentando con el aumento de dicha relación H_2O/O_2 . El hecho de alimentar el H_2O a la zona de regeneración supone su participación en procesos de gasificación de coque u otros semejantes. De esta forma su contenido en la zona de reacción (a la que se alimenta el CH_4) es menor, disminuyendo la proporción de la reacción WGS sobre la de SR del CH_4 . Esto explica los valores de S_{CO} superiores al equilibrio y de S_{H_2} inferiores

al mismo. En cuanto a la evolución de la conversión de CH_4 , Nurunnabi y cols. (2006) también observaron un descenso en la conversión de metano con el aumento de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ debido a que el catalizador perdía actividad, lo cual está relacionado con la oxidación del níquel en las condiciones de presión parcial de H_2O mayores.

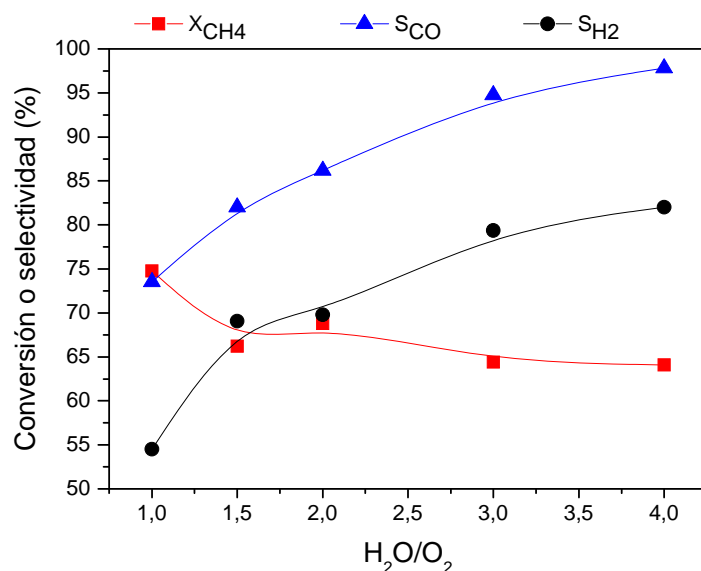


Figura 3.17. Influencia de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ sobre la conversión de CH_4 , selectividad a CO y selectividad a H_2 en un RLFZ con catalizador $1\% \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones de operación: $t = 190 \text{ min}$; $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $W_{\text{cat}} = 20 \text{ g/zona}$; $\text{CH}_4/(\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2) = 0,8$; $W/F = 3,10 \text{ g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$.

3.3.1.3 Efecto de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$

En la Figura 3.18 se aprecia la influencia de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ sobre la conversión y selectividad. Se observa una disminución en la selectividad a CO y un aumento en la selectividad a H_2 al igual que ocurre en la simulación del equilibrio, sin embargo se tiene también un aumento considerable en la conversión de CH_4 , mientras que en el equilibrio permanece aproximadamente constante.

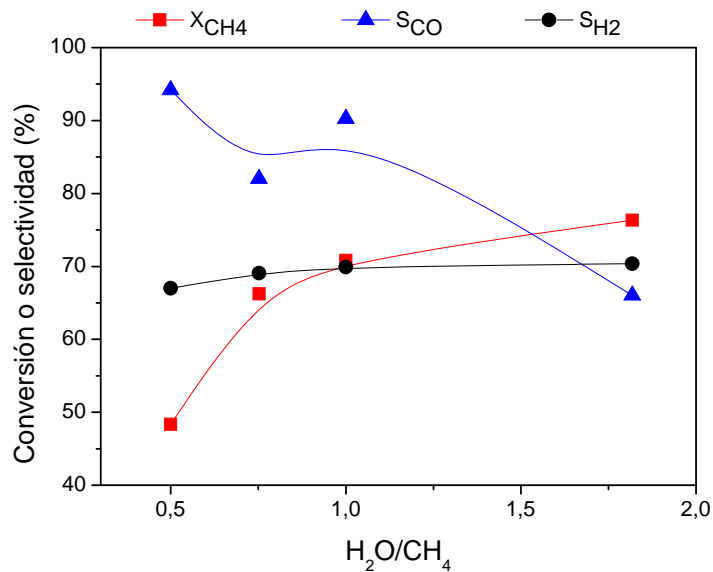


Figura 3.18. Influencia de la relación H_2O/CH_4 sobre la conversión de CH_4 , selectividad a CO y selectividad a H_2 en un RLFDZ con catalizador $1\%Ni/Al_2O_3$. Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 850$ °C; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $CH_4/O_2 = 2$; $W_{cat} = 20$ g/zona; $W/F = 3,10$ g·min/mmol.

En base a los resultados, se puede concluir que en estas condiciones de trabajo se está alejado del equilibrio en cuanto a conversión, y sería necesario un mayor peso de catalizador en la zona de reacción y/o menor caudal, para aumentar el tiempo espacial en esa zona y, consiguientemente, la conversión obtenida. Los valores de selectividad a CO y a H_2 evolucionan con la relación H_2O/CH_4 tal como predice la evolución de equilibrio (Figura 3.15). No obstante, se han obtenido valores de selectividad a CO mayores que los de equilibrio y de selectividad a H_2 menores que los de equilibrio. Esto nuevamente es consistente con el hecho de que la relación efectiva H_2O/CH_4 en la zona de reacción sea menor a la nominal, ya que parte del vapor de agua alimentado en la zona inferior puede participar en reacciones en esa zona (por ejemplo de gasificación de coque) no alcanzando la zona superior de reacción. De esta forma, una menor extensión de la reacción WGS (1.9) supone mayor selectividad a CO y menor a H_2 . Con el sistema de reactor de lecho fluidizado de dos zonas, si la cantidad de oxígeno que llega a la zona de reacción es muy

pequeña y la cantidad de metano introducida es mayor que la de vapor de agua que llega a la zona de reacción, resulta lógico que a bajas relaciones H_2O/CH_4 , este último se convierta en menor medida ya que, de las reacciones implicadas en el proceso y que consumen metano, tendría lugar principalmente la reacción de reformado con vapor. Además, si no hay oxígeno en la zona de reacción no tendrían lugar la combustión ni la oxidación parcial; y al haber poca formación de CO_2 (obsérvese el elevado valor de selectividad a CO) tampoco ocurriría el reformado seco. Si esa cantidad de vapor no es suficiente para que reaccione todo el CH_4 alimentado, resulta en una conversión de metano tan baja para valores bajos de relación H_2O/CH_4 .

3.3.1.4 Efecto de la velocidad relativa

En la Figura 3.19 se incluye la influencia de la velocidad relativa en la zona de reacción sobre la conversión y las selectividades. Se observa una disminución en la conversión de CH_4 acompañado de un aumento en la selectividad a CO.

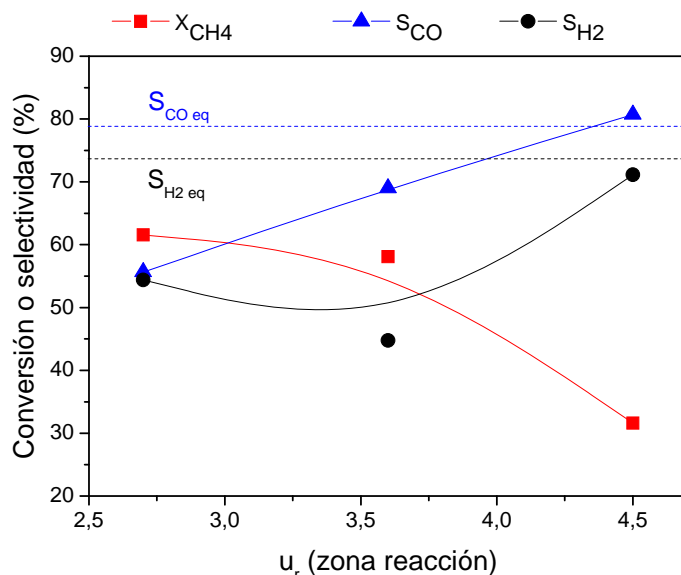


Figura 3.19. Influencia de la velocidad relativa en la zona de reacción ($u_{r,2}$) sobre la conversión de CH_4 , selectividad a CO y selectividad a H_2 en un RLFZ con catalizador $1\%Ni/Al_2O_3$. Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 800$ °C; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1,5/1$; $W_{cat} = 20g/zona$.

Es lógico que al aumentar el tiempo de residencia (disminución de la u_r) la conversión sea mayor acercándose al equilibrio (99,25%), aunque los valores obtenidos están muy por debajo de ese valor de conversión de equilibrio al igual que ha sucedido para otros experimentos con este catalizador en las condiciones experimentales utilizadas. Sin embargo en las selectividades sucede lo contrario: es a la velocidad relativa mayor cuando las selectividades están más cercanas a las del equilibrio ($S_{CO}=78,75\%$ y $S_{H_2}=73,60\%$) y se alejan de él a menores velocidades relativas. Así, cuanto mayor es la velocidad relativa más se favorecen las reacciones de producción de CO e H_2 .

3.3.2 Conclusiones

Los valores de conversión obtenidos para todos los experimentos realizados son muy inferiores a los valores del equilibrio y a los encontrados en bibliografía para este proceso. Los valores de selectividad a CO son muy elevados, mucho más que los obtenidos por otros autores para este proceso, minimizándose en el presente trabajo la formación de CO_2 en detrimento de la formación de CO. Aunque usando este sistema de reactor de lecho fluidizado de dos zonas se evita la formación neta de coque, se ha comprobado que el catalizador no es suficientemente activo para este proceso. Una de las razones podría ser la baja carga de níquel presente en el catalizador (1%) por lo que se decidió preparar otro catalizador con mayor carga de níquel para realizar experimentos con RLFZ en las mismas condiciones que los anteriores y comprobar su eficacia para el proceso de reformado oxidativo de metano. Estos resultados se recogen en el siguiente apartado (3.4). En este sentido es necesario tener en cuenta que está fijado el sistema experimental en cuanto a longitud máxima de reactor para el horno disponible y también que no se puede disminuir mucho el caudal de gases manteniendo una correcta fluidización. Por todo ello la única manera de aumentar apreciablemente la relación entre masa de componente activo de catalizador y caudal de reactivo a tratar era aumentar el contenido de dicho componente en el sólido catalítico.

3.4 REFORMADO OXIDATIVO DE METANO SOBRE 2,5%Ni/Al₂O₃

3.4.1 Estudio de la estabilidad del sistema

Antes de comenzar el estudio de la influencia de las diferentes variables de operación, se realizaron una serie de experimentos para comprobar si es posible alcanzar el estado estacionario al operar en reactores de dos zonas para este proceso.

Además, se han realizado experimentos de coalimentación (RLF) en las mismas condiciones que los llevados a cabo en RLFDZ. En todos los casos estudiados, se alcanzó una operación estable en el RLFDZ, frente a la pérdida constante de actividad en reactor de lecho fluidizado convencional (coalimentación de reactivos). Esto indica que se alcanza el equilibrio entre la formación de coque (en la zona superior del reactor) y la combustión (en la zona inferior del reactor) en la configuración de RLFDZ. A modo de ejemplo, en la Figura 3.20, se muestra la comparación entre los resultados obtenidos para un reactor de lecho fluidizado sin regeneración (RLF) y para un reactor de lecho fluidizado de dos zonas con separación de alimentaciones y regeneración continua del catalizador in situ (RLFDZ) en el que se alimenta la mezcla H₂O/O₂ por la parte inferior del reactor y el metano en un punto intermedio del lecho para uno de los casos estudiados (850 °C; $u_{r2} = 3,6$; $W_{cat} = 37,5\text{g/zona}$; CH₄/H₂O/O₂ = 2/1,5/1). En el RLFDZ, una vez alcanzado el equilibrio entre la formación de coque en la parte superior y su eliminación en la parte inferior, se alcanza el estado estacionario con una conversión próxima al valor correspondiente al equilibrio termodinámico (marcado con línea discontinua), según lo mostrado en la Figura 3.11. En el caso de RLF, se observa un descenso prolongado en la conversión de metano que puede ser debido a la desactivación del catalizador debida a la formación de coque, la cual se corroboró mediante análisis de muestras de sólidos por termogravimetría (TGA).

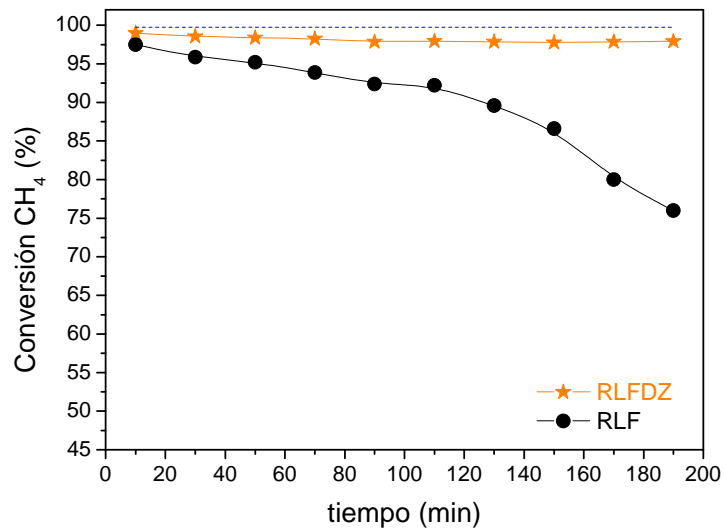


Figura 3.20. Evolución de la conversión de metano con el tiempo para un RLF y para el RLFDZ con catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃. Condiciones de operación: $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $u_{r2}=3,6$; $W_{cat} = 37,5\text{ g/zona}$; $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 2/1,5/1$; $W/F = 6,3\text{ g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$.

En cuanto a la distribución de productos también se ve influenciada por el tipo de configuración del reactor. La selectividad a H₂ obtenida en el caso de RLFDZ es mayor que en la coalimentación. Esto podría explicarse porque en la configuración de RLFDZ el oxígeno se consume en la parte inferior del reactor para quemar el coque. Por consiguiente, como el metano es alimentado a mitad del lecho, el hidrógeno obtenido como producto en esta zona no está en contacto con el oxidante en fase gas o si llega oxígeno a la parte superior su presión parcial es siempre menor que en el experimento homólogo de coalimentación. Como ejemplo se incluye, en la Figura 3.21, la selectividad a productos para ambos tipos de reactores para $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $u_{r2} = 3,6$; relación $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 2/1,5/1$. Los valores para el RLFDZ se han tomado los del estado estacionario mientras que los del RLF se han tomado a las 3 h de reacción ya que no se alcanzó el estado estacionario. Trabajando con el RLF se obtiene una selectividad a coque de aproximadamente el 10%, mientras que usando el RLFDZ no se observa formación neta de coque con el tiempo de operación. Por otro lado, la selectividad a CO obtenida con el modo de coalimentación es

inferior a la obtenida con el RLFDZ mientras que con el CO₂ ocurre lo contrario. Esta menor selectividad a CO y mayor a CO₂ y coque podría ser debida a que tiene lugar la reacción de Boudouard (ec. 1.5) y también a que, al introducirse el oxígeno junto con el metano prevalece la reacción de combustión en la que se forma CO₂ en lugar de la reacción de oxidación parcial en la que se forma CO como producto.

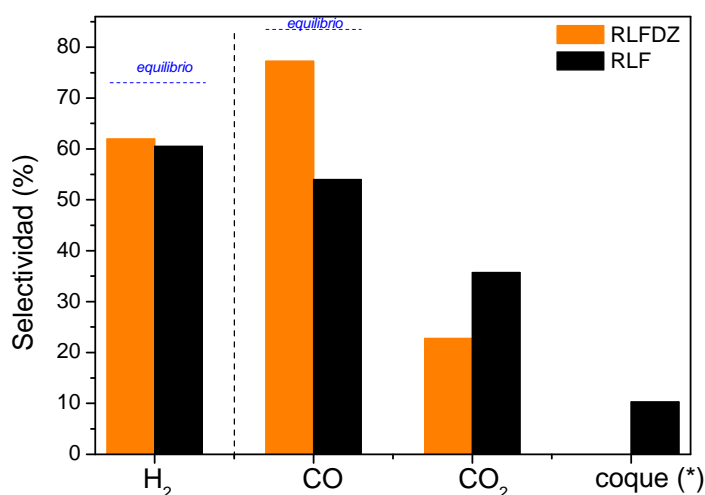


Figura 3.21. Distribución de productos para ambos tipos de reactores con catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃. Condiciones de operación: $T = 850$ °C; $u_{r2} = 3,6$; $W_{cat} = 37,5$ g/zona; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1,5/1$; $W/F = 6,3$ g·min/mmol.

(*) El coque se ha calculado por diferencia de carbono para cierre de balance

Mientras que en el caso de los experimentos en RLFDZ el balance al carbono es del 100%, en RLF el balance al carbono no cierra al 100%, calculándose la selectividad a coque por diferencia de carbono para el cierre del balance. Cabe reseñar que, aunque termodinámicamente se ha obtenido en el apartado 3.2.1 que no existía formación de depósitos carbonosos por encima de 650 °C para ninguna de las relaciones de reactantes utilizadas, no significa que no se puedan formar; ya que es posible que, en las condiciones de trabajo, se esté favoreciendo la cinética de las reacciones en las que se forma coque en detrimento de las otras reacciones. Por los resultados obtenidos en los

experimentos de reactor de lecho fluidizado convencional se deduce que en las condiciones de trabajo están favorecidas cinéticamente las reacciones de formación de coque.

En la Figura 3.22 se muestra la comparación de resultados de conversión de CH_4 , selectividad a CO y selectividad a H_2 para el RLFDZ y el RLF en función de la temperatura. Los valores de la conversión y selectividades a H_2 y CO son inferiores en RLF que en RLFDZ utilizando el mismo catalizador y las mismas condiciones.

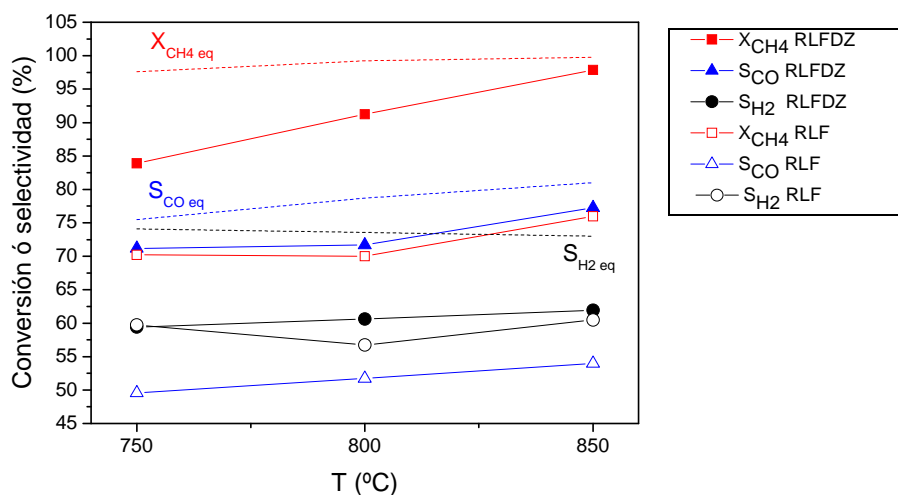


Figura 3.22. Evolución de la conversión de CH_4 , la selectividad a CO y la selectividad a H_2 vs Temperatura, en RLFDZ y en RLF con catalizador $2,5\% \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones de operación: $u_{r2} = 3,6$; $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 2/1,5/1$; $W/F = 6,3 \text{ g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$ (las líneas discontinuas corresponden a los valores del equilibrio).

En comparación con los valores del equilibrio mostrados en las figuras 3.11-3.13 se observa la misma tendencia que en la simulación del equilibrio para ambos modos de contacto en cuanto a la conversión de metano (aumento de la conversión al aumentar la temperatura) y a la selectividad a CO (aumento de la selectividad a CO al aumentar la temperatura). En el caso de la selectividad a hidrógeno se había observado una ligera disminución en el equilibrio, mientras que en los valores experimentales hay un ligero aumento o se mantiene aproximadamente constante.

3.4.2 Estudio en lecho fijo

Se ha llevado a cabo un experimento de lecho fijo con el catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃ en las condiciones que se realizan los experimentos de RLFDZ y RLF para comprobar si sufre desactivación con el tiempo en este tipo de reactor, resultando la gráfica recogida en la Figura 3.23. En ella se observa una gran disminución de la conversión a partir de los 90 minutos al trabajar en lecho fijo.

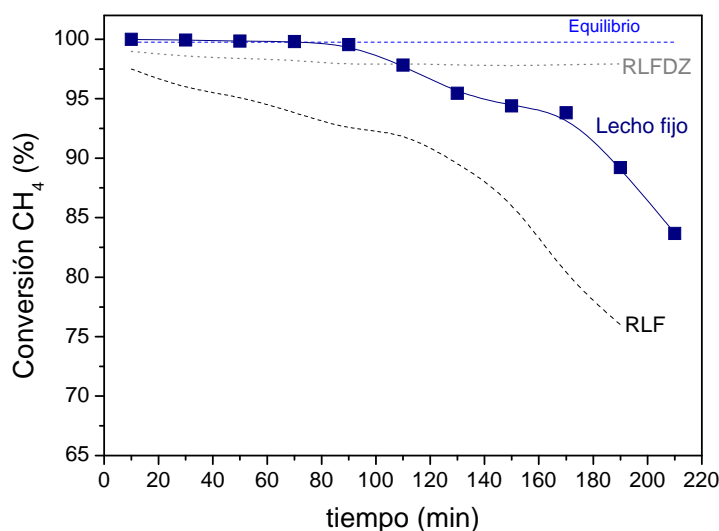


Figura 3.23. Evolución de la conversión de metano con el tiempo en lecho fijo usando catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃. Condiciones de operación: $T = 850$ °C; $W_{cat} = 1$ g; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1,5/1$; $W/F = 0,67$ g·min/mmol.

Se observa que en el lecho fijo aún teniendo un W/F diez veces menor se consigue inicialmente mayor conversión (se está en el valor de equilibrio) al existir menos cortocircuito de gas en esta forma de contacto gas-sólido frente al lecho fluidizado burbujeante en el que las burbujas favorecen ese cortocircuito. No obstante, la acumulación de coque y no existencia de regeneración en continuo produce una pérdida de actividad semejante en RLF y lecho fijo, como se aprecia en la comparación de las respectivas curvas de evolución temporal de la conversión.

En la Figura 3.24 se observa la evolución con el tiempo de la selectividad a los distintos productos y de la relación H_2/CO usando un reactor de lecho fijo.

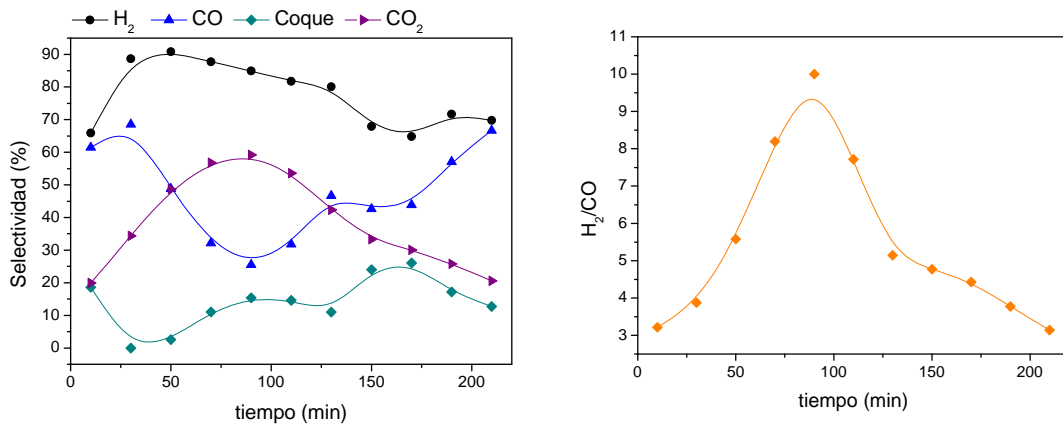


Figura 3.24. Evolución de la selectividad a los distintos productos y de la relación H_2/CO con el tiempo en lecho fijo usando catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃. Condiciones de operación: $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$; $W_{cat} = 1\text{ g}$; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1,5/1$; $W/F = 0,67\text{ g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$.

Al inicio, la reacción predominante parece ser la de reformado de metano con vapor obteniéndose una relación H_2/CO cercana a 3. Esta relación experimenta un aumento hasta los 90 min y posteriormente una disminución progresiva hasta un valor de 3. En esos primeros 90 min también se aprecia un aumento de la selectividad a CO_2 y a coque con una disminución de la selectividad a CO por lo que parece que el CO que se forma en la reacción de reformado con vapor y en la oxidación parcial reacciona a través de la reacción de Boudouard produciéndose coque y CO_2 (Ec. 1.5); así como a través de la reacción WGS ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$). A partir de esos 90 min, se empieza a desactivar más bruscamente ocasionando también un aumento de la selectividad a CO y de la selectividad a coque con una disminución de la selectividad a CO_2 y a H_2 . Según esto, parece que a partir de los 90 min se sigue depositando coque pero por otra reacción distinta de la de Boudouard al haber una disminución de selectividad a CO_2 y aumento de CO. Lo más probable es que al haber tanto CO_2 en ese momento en el medio de reacción se produzca la reacción de reformado seco (Ec. 1.10), y que ese CO producido reaccione a través de Boudouard para dar coque y CO_2 ; pudiéndose también solapar la gasificación de

coque con vapor de agua ($C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$). Esto explicaría que la relación H_2/CO disminuya al igual que la selectividad a H_2 (ya que la reacción de reformado con vapor produce 3 moles de H_2 mientras que la de reformado seco produce 2 moles), y que se siga formando coque pero con disminución de la selectividad a CO_2 . Cabe destacar que tras las 3 h de reacción se llega a una distribución de productos similar a la del inicio pero con menor actividad que al principio.

Santos y cols. (2010) estudiaron el reformado autotérmico de metano sobre un catalizador 8% Ni/ α - Al_2O_3 a 800 °C y usando una relación $CH_4/H_2O/O_2 = 2/0,4/1$. En su caso observaron un efecto similar al del presente estudio en lecho fijo. Las selectividades a CO e H_2 disminuían con el tiempo debido a la desactivación de los catalizadores; mientras que las selectividades a CO_2 mostraron un comportamiento opuesto. Esos resultados fueron consistentes con el mecanismo indirecto aplicado habitualmente para la oxidación parcial de metano. En el primer paso hay una combustión de metano, produciendo CO_2 y H_2O y en el segundo paso se produce el reformado con H_2O y el reformado con CO_2 (reformado seco) del metano que quedaba sin reaccionar, formando H_2 y CO. De esta forma, cuando el catalizador se desactiva, hay una inhibición de la segunda etapa, causando una disminución en la selectividad a H_2 y CO y un incremento en la selectividad a CO_2 , efecto que ocurre en los primeros 90 minutos del presente estudio.

3.4.3 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas

Con la finalidad de estudiar la reacción de reformado oxidativo de metano en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas usando un catalizador 2,5%Ni/ Al_2O_3 , se realizaron una serie de experimentos para conocer cómo afectaban a la conversión de metano y a las selectividades las principales variables de operación: temperatura, velocidad relativa a la de mínima fluidización ($u_r = u_0/u_{mf}$) (siendo u_{r1} la velocidad relativa en la zona inferior o de

regeneración, y u_{r2} la velocidad relativa en la zona superior o de reacción), relación vapor H_2O/O_2 manteniendo constante la fracción molar de metano en la alimentación, y relación vapor H_2O/CH_4 manteniendo constante la relación CH_4/O_2 ; trabajando con W/F dependiente de la velocidad relativa de entre 8,36-5,02 (g catalizador·min)/mmol. En la tabla 3.5 se muestra el intervalo de estudio de las diferentes variables de operación.

En todos los casos se ha conseguido operación estable en aproximadamente 70 minutos de operación. Los resultados mostrados a partir de este punto corresponden a ese estado estacionario después de 3 horas de reacción. Cabe destacar que la conversión de O_2 fue del 100 % para todos los ensayos realizados.

Tabla 3.5 Intervalo de estudio de las diferentes variables de operación en el reformado oxidativo de metano sobre 2,5% Ni/ Al_2O_3 en RLFZ.

Temperatura (°C)	W_{cat} (g)	u_{r1}	u_{r2}	Relación vapor H_2O/O_2	Relación vapor H_2O/CH_4
750-850	75	1,5-2,5	2,7-4,5	1-4	0,5-1,83

3.4.3.1 Efecto de la temperatura

En la Figura 3.25 se muestra la influencia de la temperatura. Se aprecia un aumento de la conversión de CH_4 , de la selectividad a CO y de la selectividad a H_2 al aumentar este parámetro. El aumento de la conversión con la temperatura se debe a que la cinética de la reacción está favorecida con ella y, además, al no haber formación neta de coque que provocaría una desactivación del catalizador se obtiene la tendencia esperada.

La tendencia del equilibrio para las selectividades a H_2 y CO está marcada en la Figura 3.25 en líneas discontinuas. La evolución creciente de S_{CO} con la temperatura se reproduce experimentalmente. En el caso de la selectividad a hidrógeno se observa, al igual que ocurría para el catalizador 1%Ni/ Al_2O_3 , que a pesar de que termodinámicamente esta selectividad

disminuye muy ligeramente al aumentar la temperatura, experimentalmente se ha producido un pequeño aumento en la formación de hidrógeno con el aumento de la temperatura. Nuevamente la selectividad a H_2 sigue siendo significativamente menor a la del equilibrio. Hay que destacar que con la cantidad de oxígeno que se trabaja teóricamente, no se requiere aporte de calor.

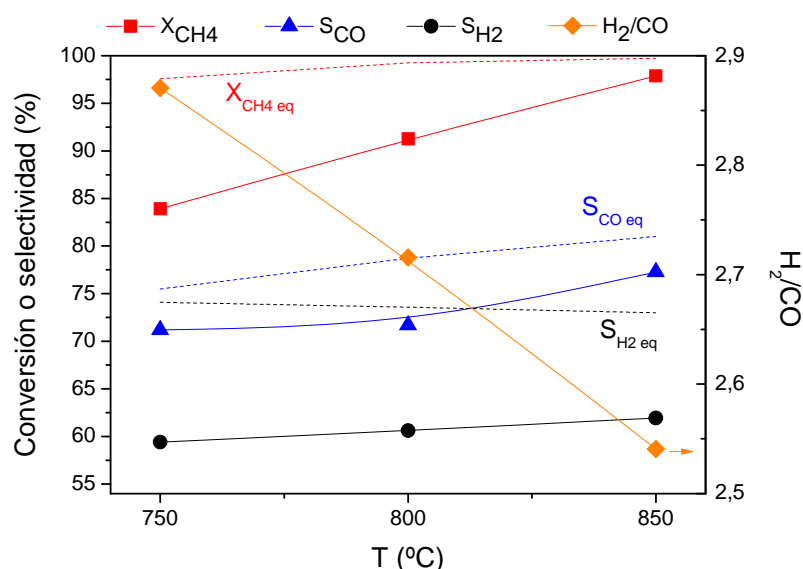


Figura 3.25. Influencia de la temperatura sobre la conversión de CH_4 , la selectividad a CO y la selectividad a H_2 en un RLFZD con catalizador $2,5\%Ni/Al_2O_3$. Condiciones de operación: $t = 190$ min; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3.6$; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1,5/1$; $W_{cat} = 37,5$ g/zona; $W/F = 6,3$ g·min/mmol.

En esta misma figura también se ha incluido la variación de la relación H_2/CO en función de la temperatura, observándose una disminución de dicha relación con el aumento de la temperatura. Otros autores también apreciaron un descenso de este parámetro con el aumento de la temperatura (De Souza y cols., 2010; Cai y cols, 2006; Souza y Schmal, 2005). Según De Souza y cols. (2010) un valor aproximadamente constante de selectividad a hidrógeno con un descenso en la relación H_2/CO al aumentar la temperatura como ocurre en la Figura 3.25, puede achacarse a la reacción inversa de Boudouard. Cai y cols. (2006) concluyeron que teniendo en cuenta que la relación H_2/CO obtenida con la oxidación parcial es igual a 2 y la obtenida con la reacción de reformado es

igual a 3, si la relación obtenida experimentalmente es mayor que 3, significa que está teniendo lugar la reacción WGS para esas condiciones. Según Souza y Schmal (2005), valores bajos de relación H_2/CO indican que la RWGS (reacción inversa de la WGS) ocurre simultáneamente con el reformado de metano con vapor. De acuerdo a esto, la reacción WGS no se produciría en gran extensión para el rango de temperatura y las condiciones de este estudio. Por otro lado hay que tener en cuenta que en los experimentos realizados en dos zonas es de esperar que en la zona de reacción la cantidad de O_2 presente sea muy pequeña o incluso nula, de manera que no tendría lugar la reacción de oxidación parcial. Según todo lo indicado, parece probable que esté teniendo lugar la RWGS ya que se están obteniendo valores de la relación H_2/CO inferiores a 3.

3.4.3.2 Efecto de la relación H_2O/O_2

También se ha estudiado el efecto de la relación vapor de agua/ O_2 , cuyos resultados experimentales se presentan en la Figura 3.26.

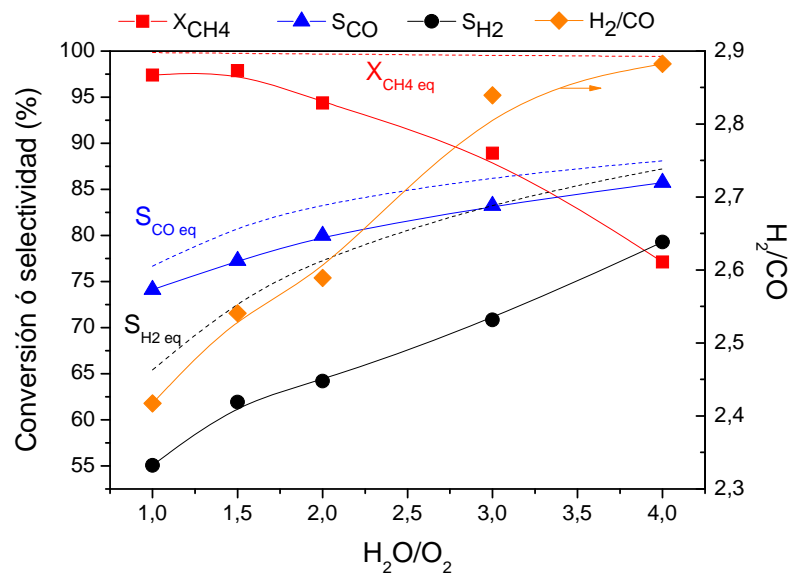


Figura 3.26. Influencia de la relación H_2O/O_2 sobre la conversión de CH_4 , la selectividad a CO y la selectividad a H_2 en un RLFZ con catalizador $2,5\%Ni/Al_2O_3$. Condiciones de operación: $t = 190min$; $T = 850\text{ }^\circ C$; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $W_{cat} = 37,5\text{ g/zona}$; $CH_4/(H_2O+O_2) = 0,8$; $W/F = 6,3\text{ g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$.

Se observa una gran disminución de la conversión de CH_4 , un aumento de la selectividad a CO así como un acusado aumento de la selectividad a H_2 al aumentar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$.

De acuerdo con el procedimiento experimental, el aumento de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ conlleva una disminución de la relación O_2/CH_4 y un aumento de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. Para el valor de relación $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 4$ se tiene una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$, que coincide con la estequiométrica de la reacción de reformado con vapor (ec. 1.3). Si se considera que la cantidad de O_2 introducida es suficiente para quemar el coque en la zona de regeneración y que aproximadamente todo el vapor de agua introducido por la zona inferior va a llegar a la zona superior para reaccionar con el metano introducido a mitad del lecho, se entiende que en esas condiciones las selectividades a CO e H_2 sean elevadas y que la relación H_2/CO esté cercana a 3 (valor de relación H_2/CO obtenida a través del reformado con vapor). La disminución brusca de la conversión con el aumento de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ se explica porque aunque los valores son estables con el tiempo desde aproximadamente los 90 min, se ha observado una desactivación en los primeros minutos de reacción, siendo mayor cuanto más alta es la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ como se aprecia en la Figura 3.27. Esto no provoca una desactivación selectiva (pérdida de actividad de unas reacciones en especial), lo que hace que las selectividades a CO e H_2 evolucionen de manera semejante a las curvas correspondientes al equilibrio (en discontinuo en la Figura 3.26), pero sí provoca que los valores de conversión se desvíen del equilibrio a altas relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Ello indica que se ha formado una cantidad de coque al inicio de la reacción en el caso de las relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ altas que desactiva el catalizador y que, a partir de aproximadamente 90 min, el coque que se forma en cada intervalo se va eliminando. Sin embargo, queda coque remanente del principio, de forma que el catalizador está más desactivado que en los casos de relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ más bajas. En definitiva, se estabiliza el contenido en coque del catalizador para cada caso en un valor constante, más alto a mayor relación $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$.

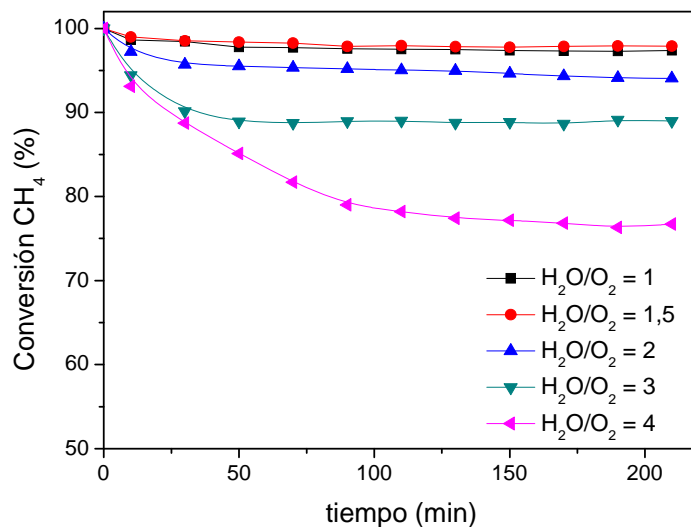


Figura 3.27. Evolución de la conversión con el tiempo en función de la relación H_2O/O_2 en un RLFDZ con catalizador $2,5\%Ni/Al_2O_3$. Condiciones de operación: $t=190min$; $T = 850\text{ }^\circ C$; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $W_{cat} = 37,5\text{ g/zona}$; $CH_4/(H_2O + O_2) = 0,8$; $W/F = 6,3\text{ g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$.

La evolución de la selectividad a CO y a H_2 de la Figura 3.26 se explica por el hecho de que al aumentar la relación H_2O/O_2 se favorecen las reacciones de reformado con vapor (1.3) y oxidación parcial (1.8) en detrimento de la reacción de combustión (1.7), siendo precisamente esas dos reacciones las de formación de CO e H_2 , de ahí que experimente un aumento en la selectividad a esos dos productos. En dicha gráfica también se muestra la variación de la relación H_2/CO en función de la relación H_2O/O_2 , observándose un aumento considerable de la relación H_2/CO con el aumento de la relación H_2O/O_2 . Los valores experimentales evolucionan según el equilibrio (valores representados en línea discontinua en la Figura 3.26), pero sigue existiendo una selectividad a H_2 en todos los casos más baja que en el equilibrio.

Dong y cols. (2002) investigaron el reformado oxidativo de metano usando catalizadores $Ni/Ce-ZrO_2$ a $750\text{ }^\circ C$. Estos investigadores observaron un comportamiento igual al del presente trabajo en cuanto a conversión de metano y selectividad a CO. En el estudio de Dong y cols. (2002) al aumentar la relación O_2/CH_4 (que en nuestro estudio conlleva una disminución de la relación H_2O/O_2) sufrían una disminución de S_{CO} brusca y un aumento de X_{CH_4} .

3.4.3.3 Efecto de la relación H_2O/CH_4

En la Figura 3.28 se muestra la influencia de la relación H_2O/CH_4 . La conversión de CH_4 permanece casi constante, observándose también una marcada disminución de la selectividad a CO y una ligera oscilación en la selectividad a H_2 al aumentar dicha relación H_2O/CH_4 . Esta tendencia se aprecia tanto en los valores experimentales como en los valores del equilibrio (representados en línea discontinua en la Figura 3.28). Cabe destacar que, aún con una relación H_2O/CH_4 baja (0,5), el sistema es capaz de ser estable y mantener la conversión de metano cercana al equilibrio.

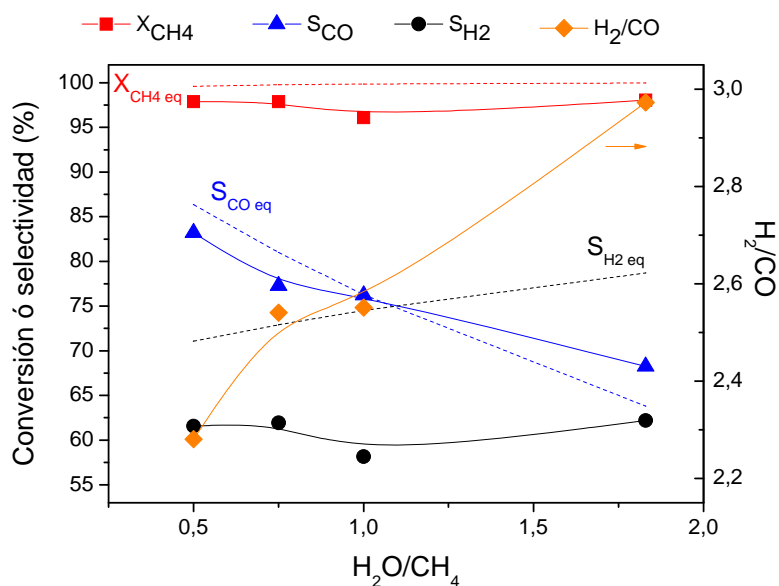


Figura 3.28. Influencia de la relación H_2O/CH_4 sobre la conversión de CH_4 , la selectividad a CO y la selectividad a H_2 en un RLFZDZ con catalizador 2,5%Ni/ Al_2O_3 . Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 850$ °C; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $CH_4/O_2 = 2$; $W_{cat} = 37,5$ g/zona; $W/F = 6,3$ g·min/mmol.

La evolución de las selectividades a CO e H_2 se corresponde con las del equilibrio. Nuevamente los valores experimentales de selectividad a hidrógeno se encuentran muy por debajo de los de equilibrio. La disminución de la selectividad a CO con el aumento de la relación H_2O/CH_4 se debe probablemente a que tiene lugar en mayor extensión la reacción WGS ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) en la que se consume CO; siendo ésta reacción más

importante a mayores concentraciones de vapor de agua. Otros autores (Zeppieri y cols., 2010) observaron esta misma tendencia. Hou y Hugues (2001) estudiaron la cinética del reformado de metano con vapor sobre un catalizador Ni/Al₂O₃ observando que altas concentraciones de vapor favorecen las reacciones que producen CO₂ a partir de CH₄ e inhiben la RWGS que consume CO₂. Esto está en concordancia con la disminución de la selectividad a CO (y por consiguiente aumento de la selectividad a CO₂) que se ha obtenido experimentalmente con el aumento de la relación H₂O/CH₄.

En esta misma figura también se ha incluido la variación de la relación H₂/CO en función de la relación H₂O/CH₄, observándose que la influencia de esta variable sobre la relación H₂/CO es importante. Con un aumento de 1 a 1,83 en la relación H₂O/CH₄ se consigue modificar la relación H₂/CO de un valor de 2,5 a aproximadamente 3. El valor de esta relación H₂/CO tiene interés porque en función de ella el gas de salida puede tener distintos usos en su aplicación posterior. Por ejemplo relaciones H₂/CO = 3 son idóneas como gas de síntesis, mientras que relaciones H₂/CO = 2 son adecuadas para la producción de metanol ($2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$).

Según bibliografía (Lucrédio y Assaf, 2006), los catalizadores de níquel presentan el problema de la necesidad de trabajar a altas relaciones de vapor/metano (3-3,5) para evitar la formación de coque que provoca la desactivación del catalizador. Sin embargo, en los experimentos realizados en RLFDZ con el catalizador 2,5 %Ni/Al₂O₃, se ha trabajado en un rango de relaciones H₂O/CH₄ muy bajo (0,5-1,83) sin formación neta de coque y con valores de conversión por encima del 95%.

3.4.3.4 Efecto de la velocidad relativa en la zona de reacción

La velocidad relativa del gas es una variable muy importante cuando se trabaja con lecho fluidizados, ya que marcará el régimen de fluidización (desde agregativo hasta transporte) dentro del reactor. En algunos casos será aconsejable trabajar a velocidades próximas a la de mínima fluidización,

mientras que en otros casos será necesario el uso de velocidades mucho mayores. El límite máximo estará impuesto de forma genérica por la velocidad de arrastre de las partículas o, para el caso particular del RLFZ, por aquella a la que empiece a producirse retromezcla hacia la zona inferior del gas alimentado a la zona superior. La velocidad relativa del gas en el interior del lecho ($u_r = u_0/u_{mf}$), para un valor W/F , queda marcada por la relación altura/diámetro del reactor y por la velocidad de mínima fluidización del catalizador.

En la Figura 3.29 se muestra la influencia de la velocidad relativa en la zona de reacción sobre la conversión de metano, la selectividad a CO y la selectividad a H₂. Los experimentos se han realizado manteniendo constantes el resto de parámetros.

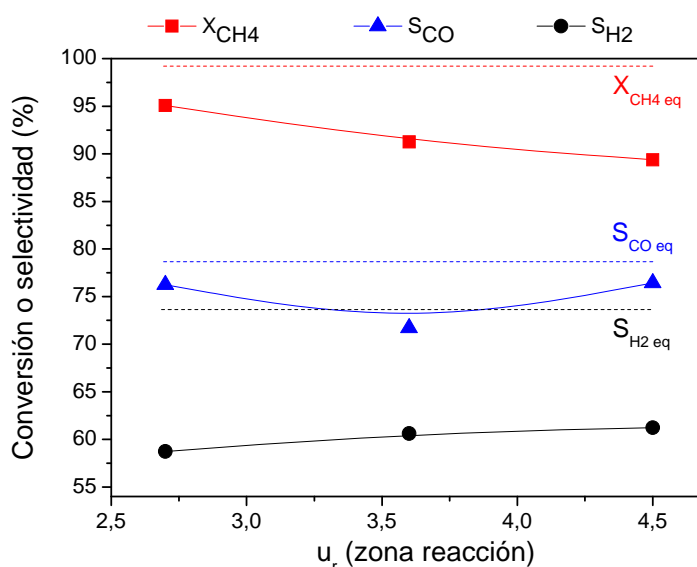


Figura 3.29. Influencia de la velocidad relativa en la zona de reacción (u_2) sobre la conversión de CH₄, la selectividad a CO y la selectividad a H₂ en un RLFZ con catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃. Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 800$ °C; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1,5/1$; $W_{cat} = 37,5$ g/zona.

La conversión de metano disminuye con el aumento de la velocidad relativa. Esto se puede deber al descenso de la relación W/F , es decir

disminución del tiempo de contacto, y al aumento del tamaño de las burbujas con el caudal (mayor cortocircuito del gas). Por otro lado, las condiciones de selectividad a los diferentes productos de salida no se ven prácticamente alteradas, estando por debajo de las correspondientes al equilibrio (líneas discontinuas de la Figura 3.29), sobre todo para el caso del hidrógeno.

3.4.3.5 Reformado vs reformado oxidativo vs oxidación parcial

Se han realizado experimentos de reformado convencional (reformado de metano con vapor de agua) y de oxidación parcial de metano en el RLFZDZ trabajando a la misma temperatura, velocidad relativa y la misma relación de reactivos que en el experimento homólogo de reformado oxidativo. En el caso de reformado convencional, el oxígeno se sustituye por inerte; mientras que en el caso de la oxidación parcial se sustituye el vapor de agua por inerte. En la Figura 3.30 se recoge la comparación de los tres casos.

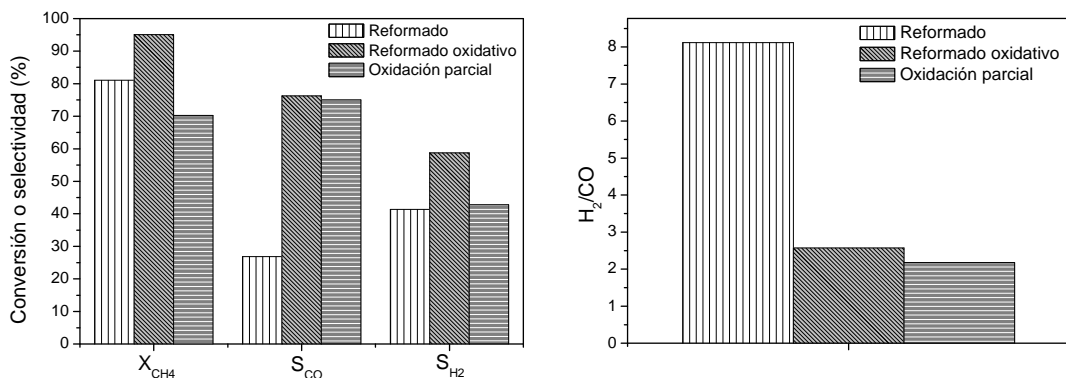


Figura 3.30. Comparación reformado convencional y oxidación parcial vs reformado oxidativo: Influencia sobre la conversión de CH_4 , la selectividad a CO , la selectividad a H_2 y la relación H_2/CO en un RLFZDZ con catalizador 2,5%Ni/ Al_2O_3 . Condiciones de operación: $t = 190\text{min}$; $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$; $u_{r1} = 1,5$; $u_{r2} = 2,7$; $W_{cat} = 37,5\text{ g/zona}$; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1,5/1$.

Se obtiene la mayor conversión de metano al llevar a cabo el reformado oxidativo, además de obtenerse las mayores selectividades a CO y a H_2 . En el

proceso de reformado convencional, al no haber O_2 , la reacción principal sería la de reformado con vapor. Además, en este experimento se está trabajando con una relación $H_2O/CH_4 = 0,75$, de forma que también estaría acompañada de la reacción de craqueo de metano que produce coque. Este hecho se ha observado experimentalmente habiéndose producido un descenso de la conversión de metano y formación de coque a lo largo del tiempo. Termodinámicamente, en estas condiciones de trabajo sin oxígeno, existe formación de depósitos carbonosos (0,25 mol depósitos carbonosos/mol CH_4 , obtenido usando la aplicación FACT Equilib Web (2011)). Además en dicho proceso de reformado convencional se obtiene una relación H_2/CO muy grande lo que corrobora que ha tenido lugar la reacción de Boudouard. Li y cols. (2007) trabajando en condiciones similares a las del presente estudio para reformado de metano con vapor en ausencia de oxígeno obtuvieron una S_{CO} del 82% con relación H_2/CO de 3,9; teniendo en cuenta que trabajan a conversiones bajas ($X_{CH_4} = 58\%$). Por su parte, Mukainakano y cols. (2008a) también observaron un valor bajo de conversión de metano ($X_{CH_4} = 76\%$) al trabajar en condiciones de reformado de metano con vapor en ausencia de oxígeno similares a las de este estudio, obteniendo S_{CO} del 89 % y relación H_2/CO de 3,3. Según estos resultados el trabajar en ausencia de oxígeno en el reformado de metano con vapor usando el RLFZ conlleva una disminución importante en la selectividad a CO. Esto se debe a que el reformado de metano con vapor produce gas de síntesis con una alta relación $H_2/CO (>3)$ debido a la reacción lateral de WGS, dando como resultado una baja selectividad de CO (Dong y cols., 2002).

En el caso de la oxidación parcial se obtiene una conversión de metano bastante menor que para el reformado oxidativo. Esto es debido a la desactivación del catalizador a causa de la oxidación del Ni. La fase activa del catalizador es Ni^0 , de modo que si se encuentra en forma oxidada (Ni^{2+}) será menos activo. La selectividad a CO es mayor que en los otros dos procesos, por lo que la mayor parte del metano se consume en la reacción de oxidación parcial, y sólo una pequeña parte se consume en la reacción de combustión dando CO_2 . El valor de la relación H_2/CO en el proceso de oxidación parcial es

aproximadamente 2, que coincide con la relación obtenida a través de la reacción de oxidación parcial (ec. 1.8).

En base a los resultados obtenidos, el proceso de reformado oxidativo es el más adecuado para trabajar en RLFDZ, ya que se consiguen resultados de conversión y selectividades muy cercanos al equilibrio, sin existencia de desactivación; mientras que en los otros dos procesos existe desactivación: por coque (en el caso del reformado) y por oxidación de níquel (en el caso de la oxidación parcial).

3.4.3.6 Efecto de la relación de altura de zonas

Los experimentos llevados a cabo en el reactor de lecho fluidizado de dos zonas mostrados en los apartados anteriores se realizaron introduciendo el metano a mitad de altura del lecho (H) de forma que la cantidad de catalizador en ambas zonas (regeneración y reacción) es la misma. También se realizaron una serie de experimentos introduciendo el metano a otras alturas, de modo que la zona de regeneración y de reacción no tienen la misma masa de catalizador.

En la Figura 3.31 se incluye la gráfica de la influencia de la relación de altura de zonas. Se observa que, a pesar de que cuando la altura de ambas zonas (y por tanto la cantidad de catalizador en ambas) es igual, la conversión obtenida es menor, también es cuando se obtiene mayor selectividad a CO y a H₂. En el caso de trabajar con una altura de la zona de regeneración = H/4 se observó formación de coque y desactivación del catalizador a lo largo del tiempo (Figura 3.32). Esto explica que se obtenga un valor de selectividad a CO tan bajo, debido a que tiene lugar la reacción de Boudouard.

Para el valor usado de relación H₂O/O₂ = 4 se observó en la Figura 3.27 que existía una desactivación en los primeros 90 minutos al trabajar en RLFDZ con introducción del metano a mitad del lecho. Esto se debía a ser una relación bastante pobre en oxígeno por lo que se formaba una cantidad considerable de coque en los primeros minutos que permanecía remanente a lo largo del

experimento, manteniendo la actividad del catalizador más baja que en los experimentos realizados a mayor relación H_2O/O_2 . Teniendo esto en cuenta se entienden los resultados obtenidos en función de la relación de altura de zonas. Cuando se tiene una zona de regeneración una cuarta parte la altura total del lecho no es posible quemar todo el coque que se forma, alcanzándose una conversión no muy alta con muy bajas selectividades a CO e H_2 si se comparan con las obtenidas usando la misma altura de regeneración que de reacción. Sin embargo, cuando se trabaja con mucha altura de regeneración (tres cuartas partes de la altura total del lecho) se consigue evitar la desactivación inicial obteniendo una conversión similar a cuando se trabajaba con relaciones $H_2O/O_2 = 2$; en detrimento de obtener menores selectividades a CO e H_2 . Es de esperar que si se trabajara con una relación H_2O/O_2 más pequeña el hecho de tener un exceso de zona de regeneración sería perjudicial llevando a tener el catalizador muy oxidado y por tanto produciéndose la desactivación del catalizador por oxidación del níquel.

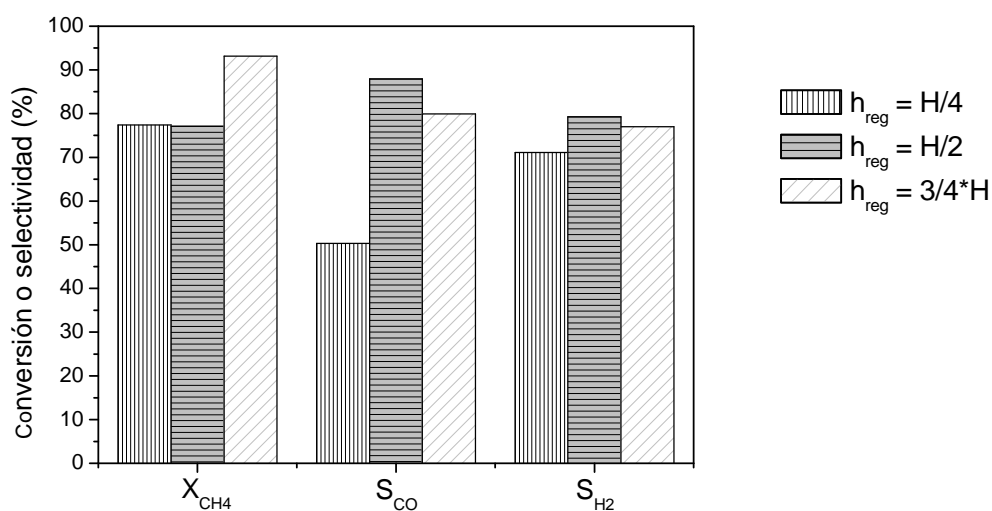


Figura 3.31. Influencia de la relación de alturas de zonas sobre la conversión de CH_4 , la selectividad a CO y la selectividad a H_2 en un RLFDZ con catalizador 2,5%Ni/ Al_2O_3 . Condiciones de operación: $t = 190min$; $T = 850\text{ }^\circ C$; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $W_{cat} = 75\text{ g}$; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/2/0,5$; $H=14\text{ cm}$.

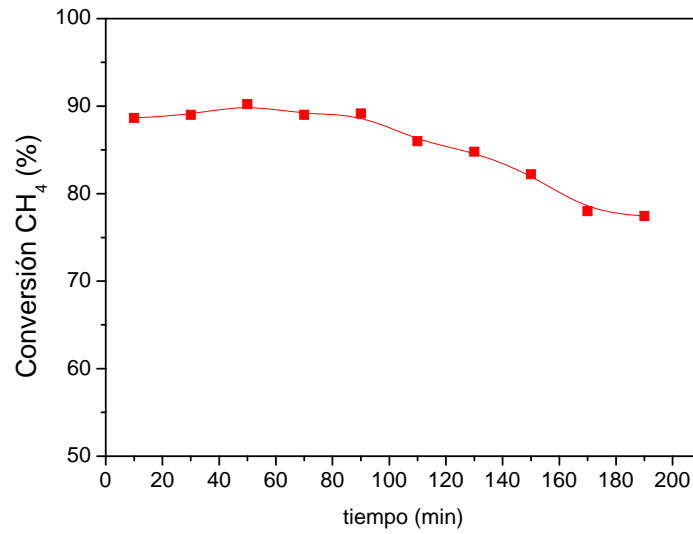


Figura 3.32. Evolución de la conversión de metano en un RLFDZ con catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃ y $h_{reg} = H/4$. Condiciones de operación: $t = 190\text{min}$; $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$; $u_{r1}=2$; $u_{r2} = 3,6$; $W_{cat} = 75\text{ g}$; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/2/0,5$.

3.4.3.7 Comparación de los resultados obtenidos con otros sistemas de reacción

Como conclusión a este apartado, se presenta en la Figura 3.33 una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo para reformado oxidativo de metano en reactores de lecho fluidizado de dos zonas usando el catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃, y otros resultados reportados en literatura con distintos catalizadores y sistemas experimentales. En dicha gráfica se compara el rendimiento a hidrógeno calculado según la ecuación 2.8 en función de la conversión de metano:

$$Y_{H_2/(CH_4+H_2O)}^* = \frac{F_{H_2}^s}{(2 + S/C) \cdot F_{CH_4}^e}$$

Los trabajos de bibliografía incluidos en la gráfica fueron realizados en todos los casos con lecho fijo y con catalizadores basados en níquel soportados, ya que en el presente trabajo con RLFDZ se utilizó un catalizador Ni/Al₂O₃. Li y cols. (2007) utilizaron catalizadores Ni/Al₂O₃ (0,9% y 2,6% de Ni en peso); Nurunnabi y cols. (2007) usaron catalizadores Ni_{0,2}Mg_{0,8}Al₂O₄. Mukainakano y

cols. (2007 y 2008a) usaron catalizadores Ni/Al₂O₃ (0,9% y 2,6% de Ni en peso). Yoshida y cols. (2009) usaron catalizadores de Ni soportados en α -Al₂O₃ (10,6% Ni). Escritori y cols. (2009) estudiaron el reformado autotérmico de metano con catalizadores de níquel soportados en Al₂O₃, Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, CeO₂/Al₂O₃ y Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃. Cai y cols. (2006) usaron catalizadores de Ni soportados en varios óxidos mixtos de Al₂O₃ con óxidos de tierras raras y de metales de transición (Ni/Zr_xCe_{30-x}Al₇₀O₈).

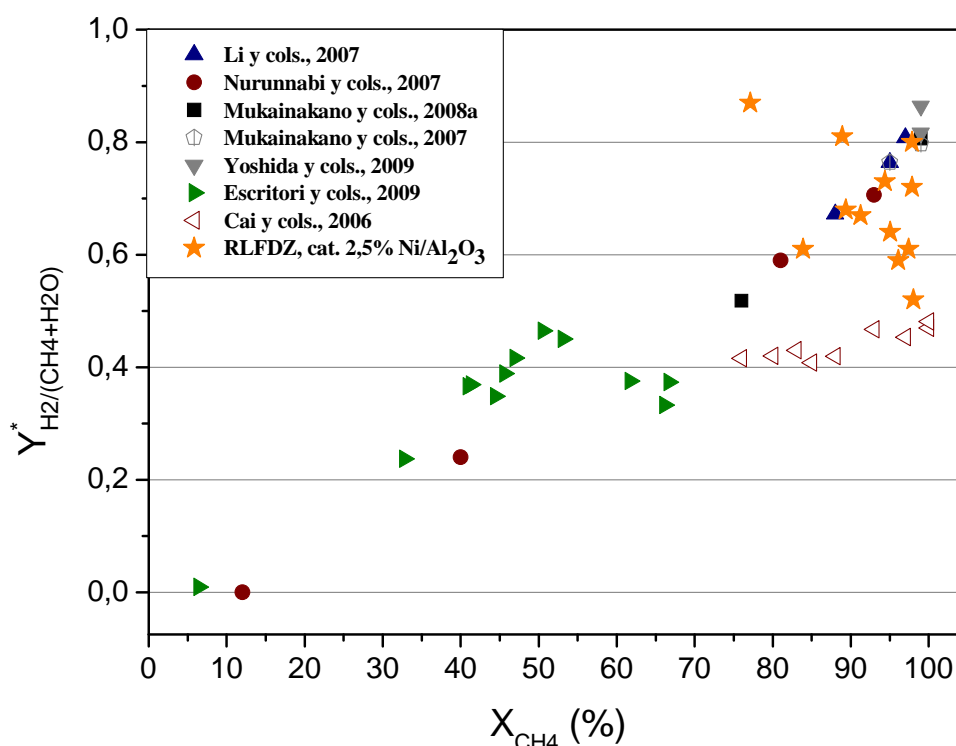


Figura 3.33. Comparación entre los resultados obtenidos en el presente trabajo usando el reactor de lecho fluidizado de dos zonas con catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃ y los resultados de otros autores encontrados en literatura usando catalizadores soportados basados en Ni. Rango de temperaturas = 750 – 850 °C.

Los resultados de los experimentos realizados en RLFDZ se encuentran en una zona de alta conversión de metano y alto rendimiento a hidrógeno, superando a la mayoría de los resultados de bibliografía, en los que además se observaba formación neta de coque (Nurunnabi y cols., 2007) y consiguiente desactivación del catalizador. Yoshida y cols. (2009), cuyos valores de rendimiento a hidrógeno Y* a elevada conversión son ligeramente superiores a

los obtenidos en esta memoria, trabajan con una carga mucho mayor de níquel en el catalizador (10,6%).

Nótese que los altos valores de rendimiento a hidrógeno Y^* en este trabajo corresponden a selectividades a hidrógeno menores a las del equilibrio, tal como se ha ido analizando en los subapartados anteriores. No obstante, las bajas relaciones H_2O/CH_4 utilizadas respecto a las convencionalmente usadas en el resto de trabajos encontrados en bibliografía, proporcionan esos buenos datos de Y^* .

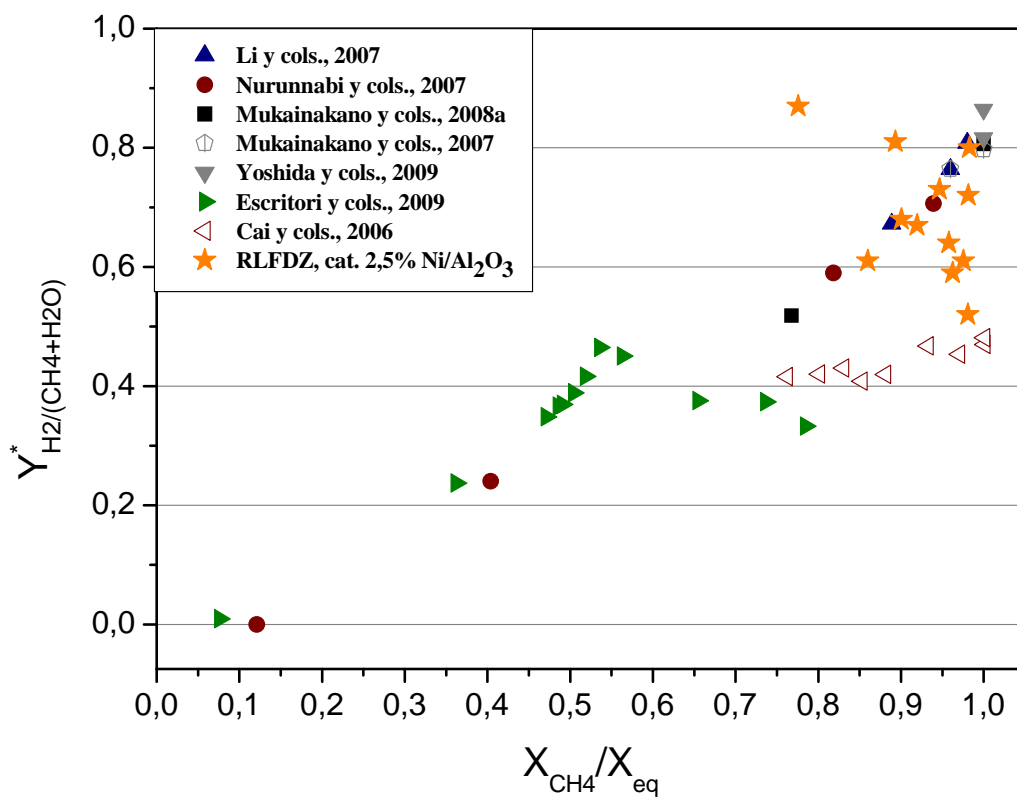


Figura 3.34. Comparación entre los resultados de rendimiento a hidrógeno corregido vs X_{CH_4}/X_{eq} obtenidos en el presente trabajo usando el reactor de lecho fluidizado de dos zonas con catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃ y los resultados de otros autores encontrados en literatura usando catalizadores soportados basados en Ni. Rango de temperaturas = 750 – 850 °C.

En la Figura 3.34 se presenta la gráfica de comparación con la bibliografía pero en este caso en abscisas se tiene el valor de la conversión de metano experimental entre la conversión de equilibrio para esas condiciones. Así se observa que a pesar de que se pudiera pensar que al representar en abscisas X_{CH_4}/X_{eq} los valores tan bajos obtenidos por otros autores serían mayores, se siguen teniendo valores altos de conversión de metano con valores también altos de rendimiento a hidrógeno cuando se trabaja con el reactor de lecho fluidizado de dos zonas.

3.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON AMBOS CATALIZADORES EN RLFZ

Para todos los experimentos realizados los resultados obtenidos con el catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃ han sido notablemente mejores que los del catalizador 1%Ni/Al₂O₃ en lo relativo a conversión. Este aspecto viene determinado por la mayor carga de componente catalíticamente activo y porque en el caso del catalizador 2,5% Ni/Al₂O₃ los ensayos se han realizado con mayor relación W/F. A continuación se muestran la comparación de ambos catalizadores en función de las diferentes variables de operación estudiadas.

3.5.1 Efecto de la temperatura

En cuanto a la influencia de la temperatura se muestran en las Figuras 3.35, 3.36 y 3.37 los resultados obtenidos con ambos catalizadores en función de la temperatura, así como los valores del equilibrio obtenidos con Hysys.

En la Figura 3.35 se observa que cuanto mayor es la temperatura más cercana está la conversión a la conversión de equilibrio para ambos catalizadores utilizados. Lo mismo ocurre con las selectividades a CO e H₂, que cuanto mayor es la temperatura de trabajo más cercano son los valores a los del equilibrio.

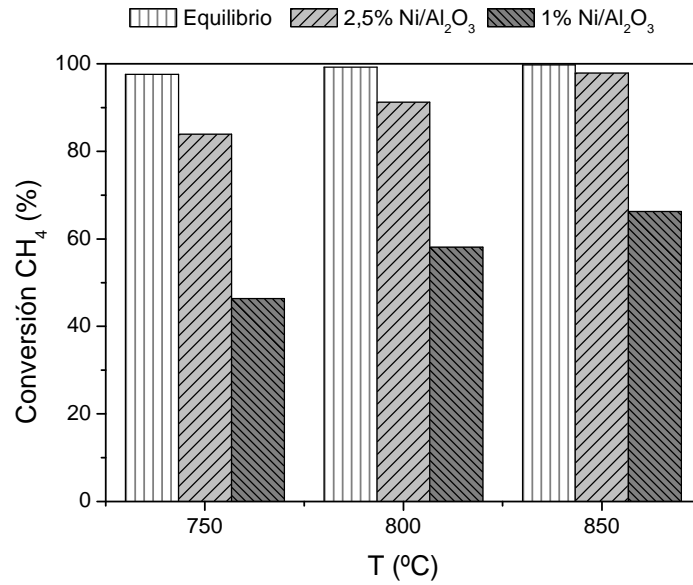


Figura 3.35. Comparación de la conversión de metano para ambos catalizadores en RLFZ y en el equilibrio a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: $t = 190 \text{ min}$; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1,5/1$.

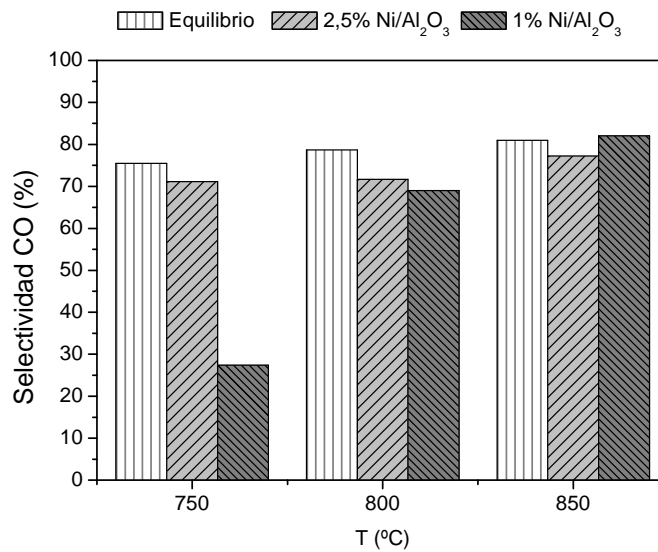


Figura 3.36. Comparación de la selectividad a CO para ambos catalizadores en RLFZ y en el equilibrio a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: $t = 190 \text{ min}$; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1,5/1$.

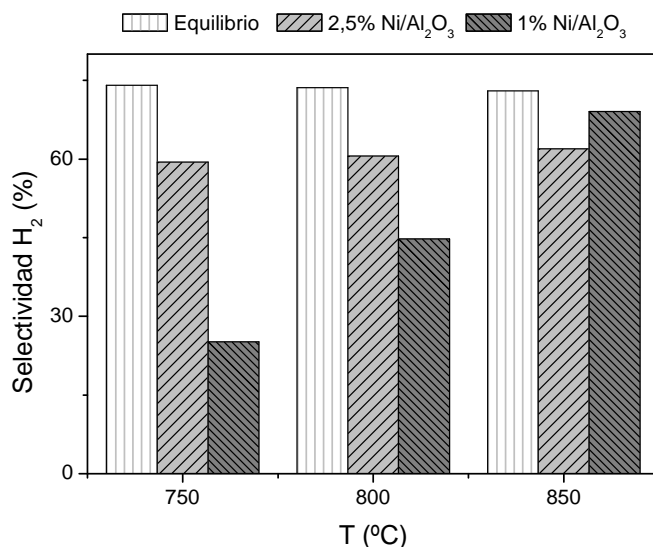


Figura 3.37. Comparación de la selectividad a H₂ para ambos catalizadores en RLFZ y en el equilibrio a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: $t = 190 \text{ min}$; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1,5/1$.

3.5.2 Efecto de la relación H₂O/O₂

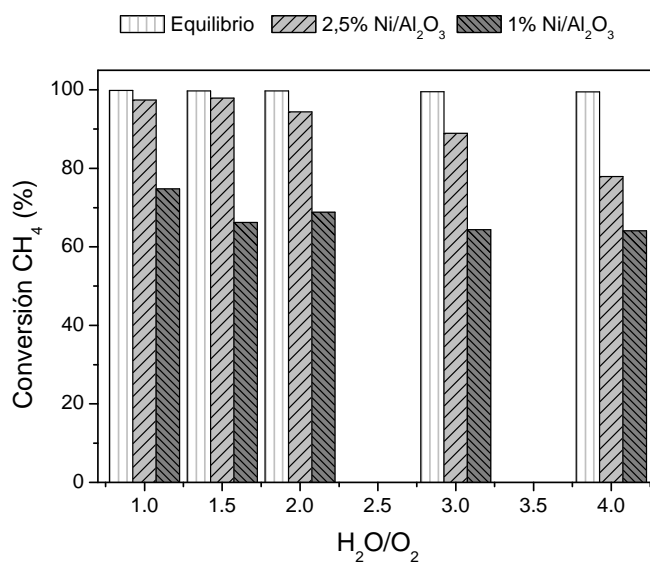


Figura 3.38. Comparación de la conversión de metano para ambos catalizadores en RLFZ y en el equilibrio a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: $t = 190 \text{ min}$; $T = 850 \text{ °C}$; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $CH_4/(H_2O+O_2) = 0,8$.

En cuanto a la influencia de la relación H_2O/O_2 se muestran en las figuras 3.38, 3.39 y 3.40 los resultados obtenidos con ambos catalizadores así como los valores del equilibrio. En este caso cuanto mayor es la relación H_2O/O_2 más se alejan los resultados de la conversión de equilibrio.

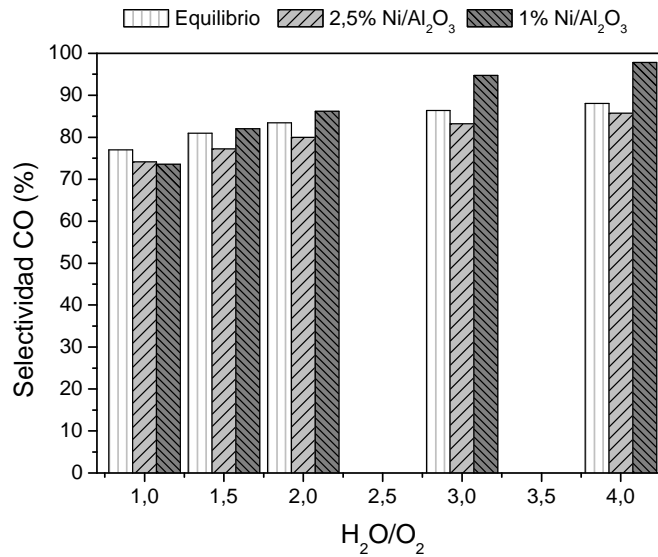


Figura 3.39. Comparación de la selectividad a CO para ambos catalizadores en RLFZ y en el equilibrio a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 850$ °C; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $CH_4/(H_2O+O_2) = 0,8$.

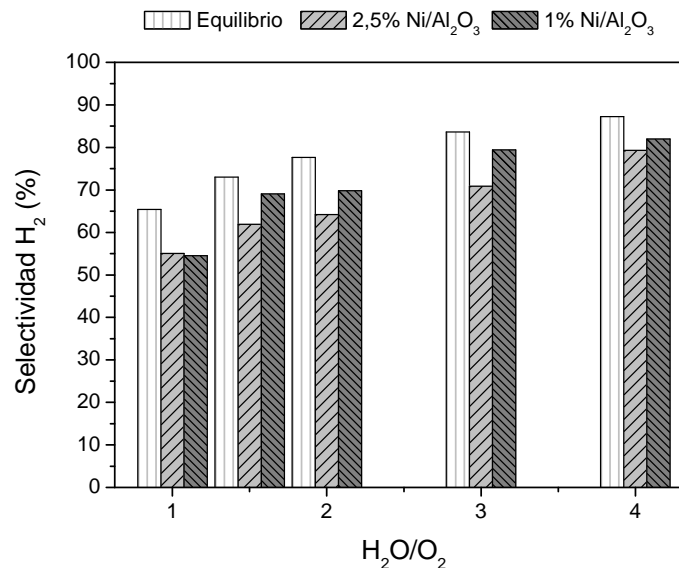


Figura 3.40. Comparación de la selectividad a H₂ para ambos catalizadores en RLFZ y en el equilibrio a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 850$ °C; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $CH_4/(H_2O+O_2) = 0,8$.

3.5.3 Efecto de la relación H_2O/CH_4

En cuanto a la influencia de la relación H_2O/CH_4 se muestran en las figuras 3.41-3.43 los resultados obtenidos con ambos catalizadores así como los valores del equilibrio.

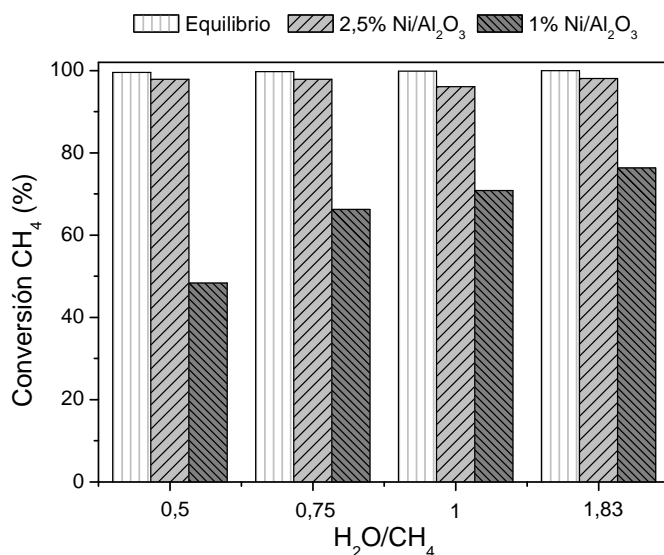


Figura 3.41. Comparación de la conversión de metano para ambos catalizadores en RLFZ y en el equilibrio a diferentes relaciones H_2O/CH_4 . Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 850$ °C $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $CH_4/O_2 = 2$.

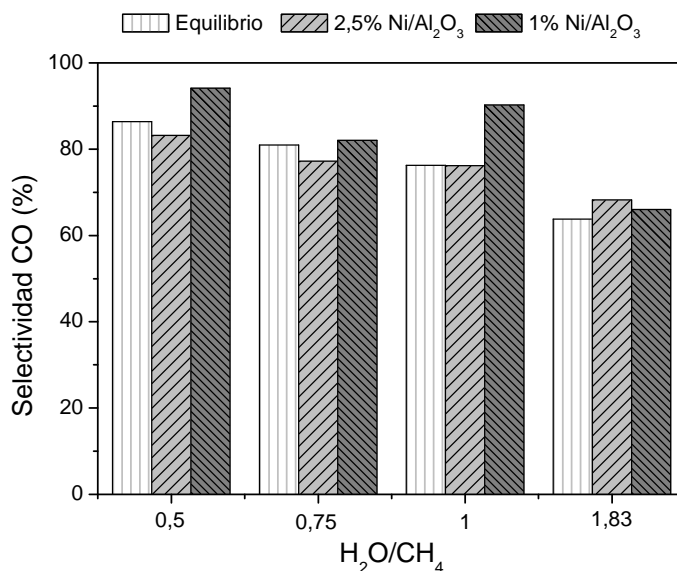


Figura 3.42. Comparación de la selectividad a CO para ambos catalizadores en RLFZ y en el equilibrio a diferentes relaciones H_2O/CH_4 . Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 850$ °C; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $CH_4/O_2 = 2$.

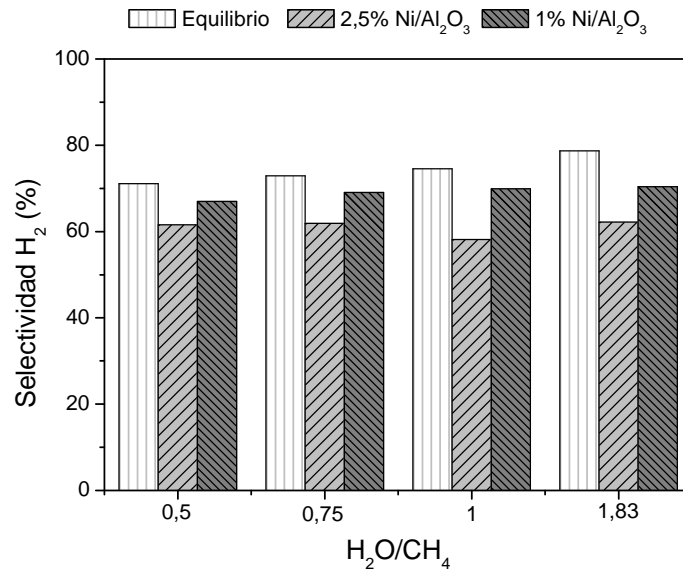


Figura 3.43. Comparación de la selectividad a H₂ para ambos catalizadores en RLFZ y en el equilibrio a diferentes relaciones H₂O/CH₄. Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 850$ °C; $u_{r1} = 2$; $u_{r2} = 3,6$; $CH_4/O_2 = 2$.

3.5.4 Efecto de la velocidad relativa

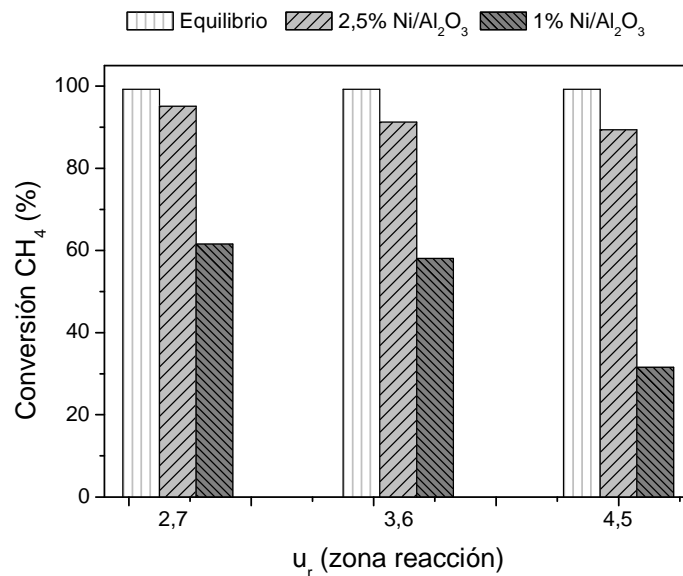


Figura 3.44. Comparación de la conversión de metano para ambos catalizadores en RLFZ y en el equilibrio a diferente velocidad relativa en la zona de reacción (u_{r2}). Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 800$ °C; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1,5/1$.

En cuanto a la influencia de la velocidad relativa se muestran en las figuras 3.44-3.46 los resultados obtenidos con ambos catalizadores, así como los valores del equilibrio.

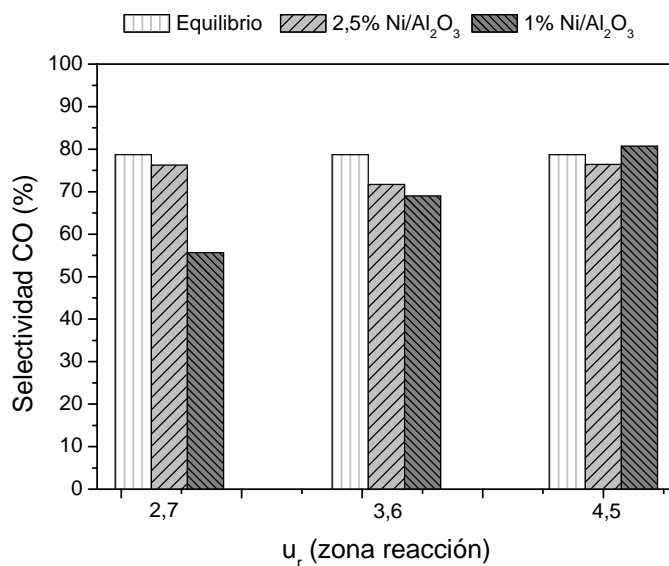


Figura 3.45. Comparación de la selectividad a CO para ambos catalizadores en RLFZ y en el equilibrio a diferente velocidad relativa en la zona de reacción (u_{r2}). Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 800$ °C; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1,5/1$.

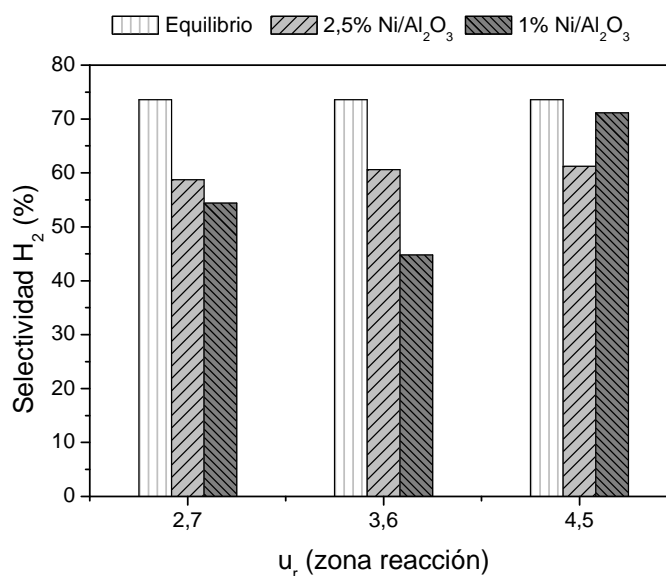


Figura 3.46. Comparación de la selectividad a H₂ para ambos catalizadores en RLFZ y en el equilibrio a diferente velocidad relativa en la zona de reacción (u_{r2}). Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 800$ °C; $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1,5/1$.

3.6 SEGURIDAD DEL SISTEMA

El hecho de que se trabaje con gases inflamables podría originar condiciones explosivas si la mezcla de gases (metano-oxígeno) se coalimenta y se encuentra dentro de los límites de inflamabilidad. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los lecho fluidizados actúan como inhibidores de llama, por lo que es improbable que se produzca una explosión, si bien el riesgo existe.

El límite de inflamabilidad es la temperatura a la cual un líquido desprende vapores suficientes para formar una mezcla combustible con el aire próximo a su superficie. Los límites de inflamabilidad delimitan el campo (suponiendo que exista una mezcla homogénea) en la que la relación combustible/comburente (en %) hace posible la combustión. (Castells, 2005).

Por ello es interesante definir los límites de inflamabilidad de la mezcla metano-aire ó metano-O₂. El conocer los límites de inflamabilidad tiene un interés especialmente práctico para consideraciones sobre seguridad, porque las mezclas de combustible que se encuentran fuera de estos límites pueden ser manejadas sin peligro de ignición. Estos valores pueden modificarse por las condiciones ambientales, de hecho estos límites están afectados por la temperatura, la presión y la adición de gases inertes de forma que:

- un aumento en la temperatura inicial de la mezcla produce un ensanchamiento de la zona inflamable. La dependencia con la temperatura es especialmente importante porque un aumento de ésta amplía el intervalo de inflamabilidad. En la Figura 3.47 se muestra la gráfica de los límites de inflamabilidad para metano calculado a partir de la ecuación de Burgess-Wheeler para la estimación de límites de inflamabilidad de vapores de hidrocarburos a temperaturas alejadas de la temperatura ambiente (Santamaría y Braña, 1998) donde T es la temperatura en °C y $(-\Delta H_{\text{comb}})$ es el calor estándar de combustión expresado en kcal/mol:

$$L.I.I.(T) = L.I.I. (25^{\circ}C)[1-0,75 \cdot (T-25)/(-\Delta H_{comb})]$$

$$L.S.I.(T) = L.S.I. (25^{\circ}C)[1+0,75 \cdot (T-25)/(-\Delta H_{comb})]$$

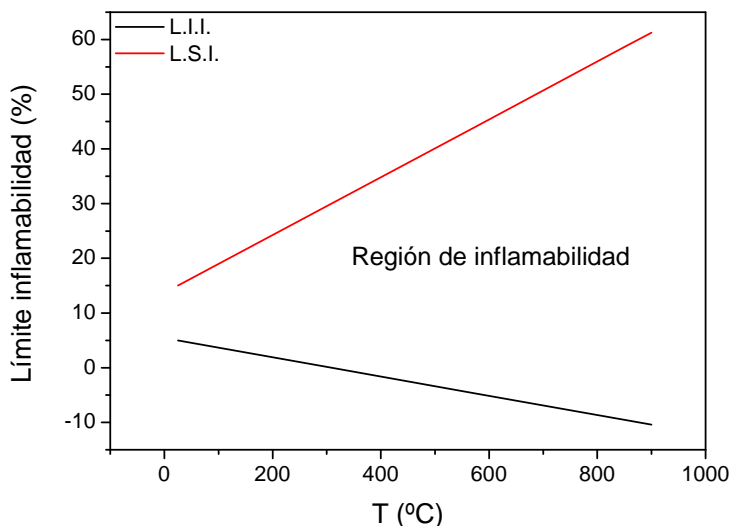


Figura 3.47. Límites de inflamabilidad para metano.

Según esto para las temperaturas del trabajo presentado en esta memoria se estaría dentro de la región de inflamabilidad.

- al aumentar la presión, el límite de inflamabilidad superior (L.S.I.) aumenta de forma lineal aproximadamente hasta unos 50 bares y comienza a estabilizarse a altas presiones, mientras que el límite inferior (L.I.I.) permanece aproximadamente constante.
- la presencia de gases inertes en el aire disminuye el rango de inflamabilidad de la mezcla del combustible puesto que inhibe la reacción. Por ejemplo, el metano no puede ser quemado con aire cuando éste posee una humedad absoluta mayor al 30% en volumen.

En la Tabla 3.6 se recogen los límites de inflamabilidad para mezclas de metano en aire en función de la dirección de propagación de la llama.

Tabla 3.6 Límites de inflamabilidad para mezclas de metano en aire en función de la dirección de propagación de la llama (Castells, 2005).

Mezcla	Propagación	Porcentaje de combustible		Fracción estequiométrica	
		Inferior	Superior	Inferior	Superior
Metano-aire	Ascendente	5,35	14,85	0,54	1,5
Metano-aire	Horizontal	5,40	13,95	0,54	1,4
Metano-aire	Descendente	5,95	13,35	0,60	1,4

Los límites de inflamabilidad para mezclas de metano en aire a temperatura ambiente y presión atmosférica son 5% el L.I.I. y 15 % el L.S.I. (Zabetakis, 1965), valores similares a los mostrados en la tabla anterior.

En la Figura 3.48, se presentan las curvas de inflamabilidad determinadas por varios autores para diferentes mezclas de metano, entre ellas, mezclas metano-aire-agua, siendo C_{st} la composición estequiométrica.

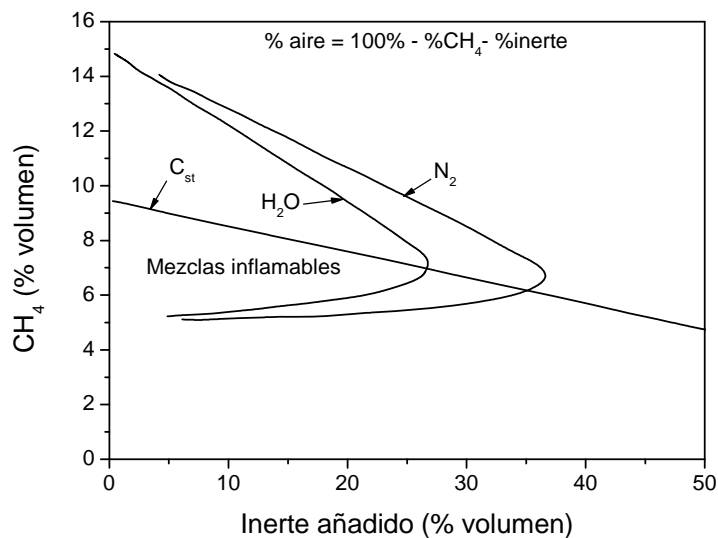


Figura 3.48. Límites de inflamabilidad de varias mezclas metano-inerte a 25 °C y presión atmosférica (Adaptada de Zabetakis, 1965).

En la Figura 3.49, se presenta el diagrama de inflamabilidad para el sistema metano-oxígeno-nitrógeno a 26 °C. A partir de dicho diagrama se obtiene la gráfica de la Figura 3.50 en la que se representa la zona de mezclas inflamables en función del %CH₄ vs %O₂ (siendo el resto N₂) a 26 °C. En dicha figura también se incluyen los puntos correspondientes a las mezclas CH₄-O₂ utilizadas en los experimentos realizados en coalimentación.

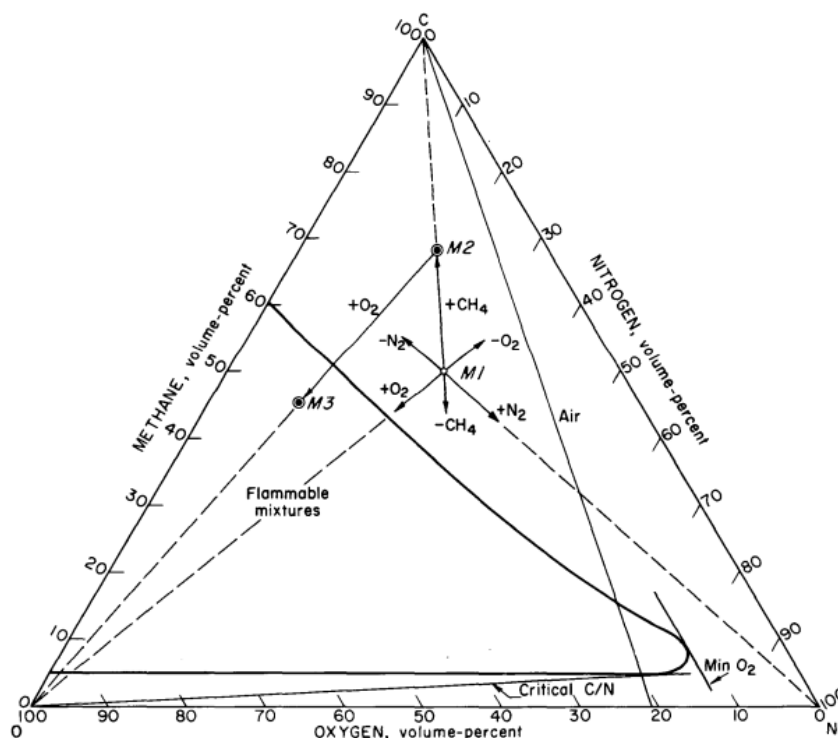


Figura 3.49. Diagrama de inflamabilidad para el sistema metano-oxígeno-nitrógeno a presión atmosférica y 26 °C (Zabetakis, 1965).

Si se tiene en cuenta la Figura 3.47 en la que se veía que los límites de inflamabilidad dependían de la temperatura produciéndose un ensanchamiento de la zona entre el L.I.I. y el L.S.I. al aumentar la temperatura, se puede entender que estos puntos se encontrarían dentro de la zona de mezclas inflamables trabajando en el rango de temperatura que se ha utilizado experimentalmente. En la Figura 3.50 se ha marcado en rojo el punto correspondiente a la barrera de la zona de inflamabilidad que se obtiene a partir de la Figura 3.47 para T = 800 °C Si se tiene en cuenta que los valores situados

a la derecha de ese punto a 800 °C se encontrarían en la zona de inflamabilidad, se llega a la conclusión de que las condiciones experimentales en reactor de lecho fluidizado convencional se encuentran dentro de la zona inflamable. En el caso de trabajar con el RLFZ la concentración de O₂ presente en la zona de reacción será mucho menor a la que poseen las mezclas de coalimentación por lo que la tendencia es a que salgan fuera de la zona de inflamabilidad.

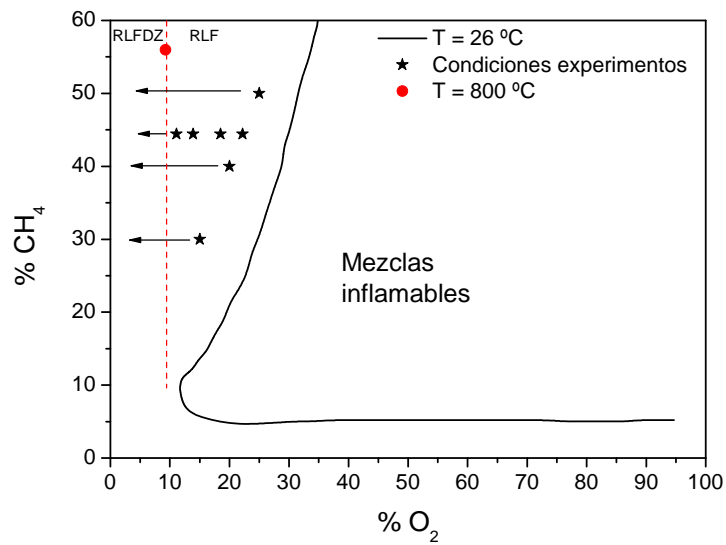


Figura 3.50. Diagrama de inflamabilidad para el sistema (Adaptada de Zabetakis, 1965).

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que la utilización del RLFZ permite la alimentación de corrientes con concentraciones mayores que las habituales cuando se trabaja en condiciones de coalimentación de reactivos, sin renunciar ni a la seguridad ni a la selectividad del sistema.

Capítulo

4

**REFORMADO
OXIDATIVO DE
ETANOL**

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES 157

<i>4.1.1 Catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita</i>	157
4.1.1.1 Adsorción de N ₂	157
4.1.1.2 Difracción de rayos X (XRD)	158
4.1.1.3 Análisis termogravimétrico	160
4.1.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	161
4.1.1.5 Análisis de reducción a temperatura programada (TPR)	162
<i>4.1.2 Catalizador 1%Ni/Al₂O₃</i>	163
4.1.2.1 Adsorción de N ₂	163
4.1.2.2 Difracción de rayos X (XRD)	164
4.1.2.3 Análisis termogravimétrico	166
4.1.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	167
4.1.2.5 Análisis de reducción a temperatura programada (TPR)	169

4.2 SIMULACIÓN DE LA REACCIÓN DE REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL..... 173

<i>4.2.1 Cálculo termodinámico de los depósitos carbonosos</i>	173
4.2.1.1 Efecto de la relación vapor de agua/etanol (S/E)	174
4.2.1.2 Efecto de la relación oxígeno/etanol (O/E).....	175
4.2.1.3 Efecto de la composición de reactantes.....	175
<i>4.2.2 Conversión de equilibrio y selectividades</i>	177
4.2.2.1 Efecto de la temperatura.....	177
4.2.2.2 Efecto de la relación vapor de agua/etanol (S/E)	178
4.2.2.3 Efecto de la relación oxígeno/etanol (O/E).....	179
4.2.2.4 Efecto de la composición de reactantes.....	180

4.3 REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL SOBRE

(Pt/CeO₂-ZrO₂)-BENTONITA 182

4.3.1 Estudio de la estabilidad del sistema..... 182

4.3.2 Estudio en lecho fijo..... 184

4.3.3 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas 185

4.3.3.1 Efecto de la temperatura 186

4.3.3.2 Efecto de la relación vapor de agua/etanol 187

4.3.3.3 Efecto de la relación O₂/etanol 188

4.3.3.4 Experimentos con bentonita calcinada..... 189

4.3.3.5 Conclusiones 190

4.4 REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL SOBRE Ni/Al₂O₃ 191

4.4.1 Estudio de la estabilidad del sistema..... 191

4.4.2 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas 194

4.4.2.1 Efecto de la velocidad relativa en la zona de reacción 195

4.4.2.2 Efecto de la relación O₂/etanol 196

4.4.2.3 Efecto de la temperatura 197

4.4.2.4 Efecto de la relación vapor de agua/etanol 199

*4.4.2.5 Comparación de los resultados obtenidos con otros sistemas de
reacción 201*

4.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON AMBOS CATALIZADORES EN RLFZ 203

4.5.1 Efecto de la temperatura..... 204

4.5.2 Efecto de la relación vapor de agua/etanol..... 205

4.5.3 Efecto de la relación O₂/etanol..... 206

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En la caracterización de los catalizadores empleados en esta reacción, al igual que para los empleados en la reacción de reformado oxidativo de metano, se han utilizado diversas técnicas con el objetivo de determinar sus propiedades químicas y físicas y así establecer su relación con el comportamiento de los catalizadores al ser sometidos a reacción. Para ello, se ha realizado el estudio tanto del catalizador fresco como del catalizador usado en RLFDZ y en RLF. Como ya se ha comentado en el apartado del sistema experimental la toma de muestras se efectuó enfriando previamente el lecho con gas inerte y manteniéndolo mientras fluidizado durante dicho enfriamiento, de forma que las muestras son representativas de la mezcla de sólidos ocasionada por dicha fluidización. Este hecho resulta relevante, en especial, para el caso del RLFDZ.

4.1.1 Catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita

4.1.1.1 Adsorción de N₂

Como puede apreciarse en la Tabla 4.1 el catalizador final tiene un área BET similar a la de la bentonita calcinada.

Tabla 4.1 Resultados de área BET de diferentes sólidos correspondientes a etapas en la preparación del catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita.

Muestra	S_{BET} (m²/g)
Bentonita sin calcinar	38
Bentonita calcinada	12
Pt/CeO ₂ -ZrO ₂	101
(Pt/CeO ₂ -ZrO ₂)-bentonita sin calcinar	45
(Pt/CeO ₂ -ZrO ₂)-bentonita calcinado a 700 °C	15

La tabla 4.2 muestra una disminución de la superficie específica BET en el catalizador usado, que es más notoria para el caso de RLF. Ello podría estar motivado por una sinterización del catalizador o por deposición de coque.

Tabla 4.2 Resultados de área BET del catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita antes y después de reacción en RLFDZ y RLF.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)
(Pt/CeO ₂ -ZrO ₂)-bentonita calcinado a 700 °C	15
(Pt/CeO ₂ -ZrO ₂)-bentonita tras RLFDZ	7,8
(Pt/CeO ₂ -ZrO ₂)-bentonita tras RLF	4,8

4.1.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

No se observó mediante esta técnica la evidencia de fases correspondientes al platino en ninguna de las muestras analizadas cuyos porcentajes en platino son inferiores al 1,2%. Otros autores (Damyanova y cols., 2009 y Pérez-Hernández y cols., 2005) tampoco observaron picos de difracción del óxido de platino debido a la baja carga del metal en el catalizador (1% Pt en ambos casos), aunque también podría ser porque el tamaño de la cristalita del platino esté por debajo del límite de detección de la técnica. Como se visualiza en la Figura 4.1, el catalizador Pt/CeO₂-ZrO₂ de partida presenta los picos correspondientes a la formación de una solución sólida con simetría tetragonal para el soporte Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ a $2\theta = 29,8^\circ$ y $34,5^\circ$ (Passos y cols., 2005). Por otra parte, se puede ver que el espectro del catalizador final calcinado (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita, preparado por aglomeración de los dos materiales de partida presentados en dicha gráfica, se corresponde básicamente con el espectro propio de la bentonita calcinada pero teniendo además la presencia de los picos del óxido de zirconio y cerio a $2\theta = 29,8^\circ$ y $49,86^\circ$ y observándose ligeramente los picos a $59,17^\circ$ y $62,2^\circ$. En la Figura 4.2 se ha realizado una comparación del catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita antes y después de reacción en los dos modos de contacto estudiados, sin observarse diferencias apreciables entre los

difractogramas, lo que hace suponer que no ha habido cambios estructurales apreciables tras la reacción.

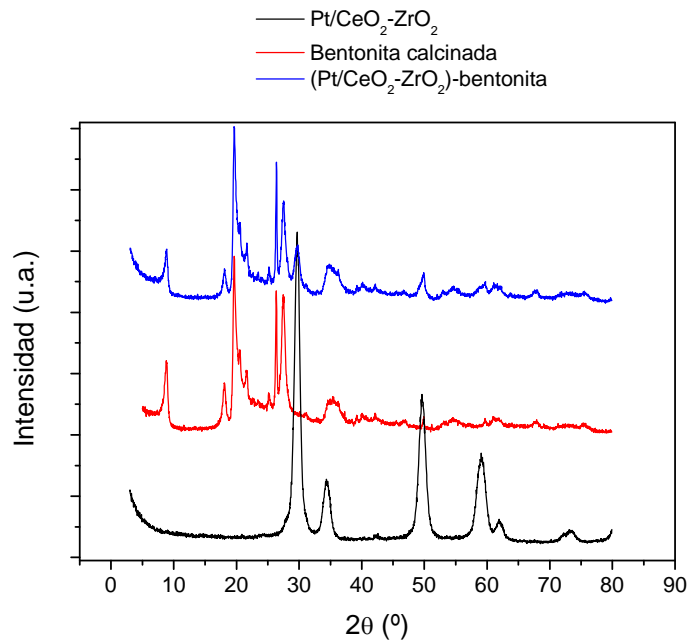


Figura 4.1. Espectros XRD de los productos de partida (bentonita calcinada y catalizador Pt/CeO₂-ZrO₂) y del catalizador final calcinado (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita.

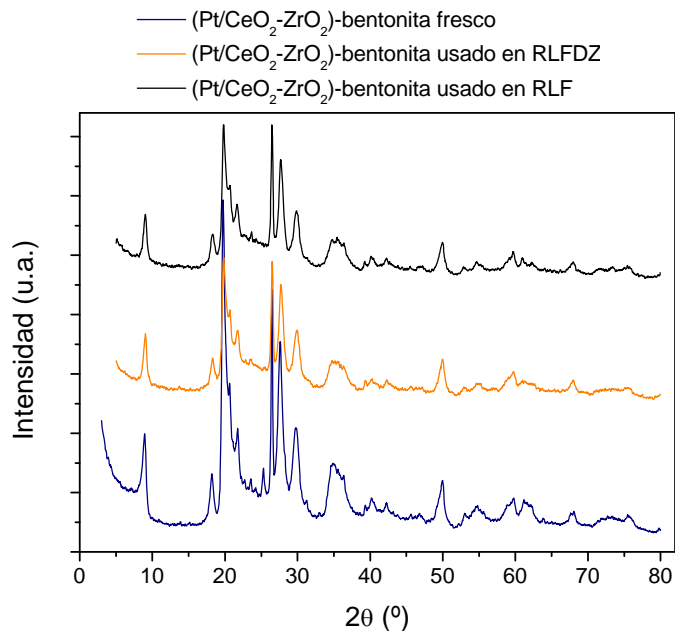


Figura 4.2. Espectros XRD del catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita fresco y del catalizador tras uso en RLFZ y tras uso en RLF.

4.1.1.3 Análisis termogravimétrico

En la Figura 4.3 se recoge la comparación de los resultados de termogravimetría obtenidos con el catalizador fresco y con el catalizador tras reacción en RLFDZ y en RLF. Se observa que en el caso de operación en RLF se produce mayor cantidad de coque (aproximadamente un 2,8% en peso) que en el caso del RLFDZ. Sin embargo la curva de la muestra tras reacción en RLFDZ no es tan semejante a la del catalizador fresco como ocurre en el caso del catalizador del 1%Ni/Al₂O₃ que se presenta en el apartado 4.1.2. Ello puede deberse a que se haya formado cierta cantidad de coque o sustancias adsorbidas en el catalizador usado para RLFDZ y que no ha podido ser regenerado convenientemente. Al terminar el experimento inertizando y manteniendo el lecho fluidizado puede quedar coque sin regenerar en las partículas de la muestra que procedan de la zona de reacción del RLFDZ. De ahí que se observe en la gráfica que la muestra “tras RLFDZ” es una mezcla entre la correspondiente al catalizador “fresco” y la correspondiente al catalizador “tras RLF”.

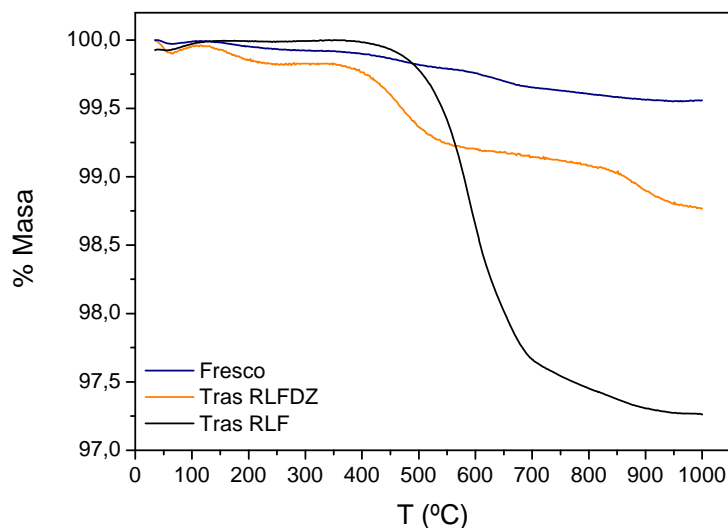


Figura 4.3. Resultados TGA del catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita fresco y después de reacción en RLFDZ y RLF.

4.1.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se han observado tanto las muestras del catalizador fresco calcinado como después de reacción en RLFDZ y en RLF (coalimentación). En el catalizador fresco calcinado se observa que las partículas de Pt se encuentran agrupadas en determinadas zonas de la estructura de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ por lo que no se tiene una buena dispersión del metal en el catalizador (Figura 4.4a). El tamaño de las partículas de Pt es aproximadamente 10 nm.

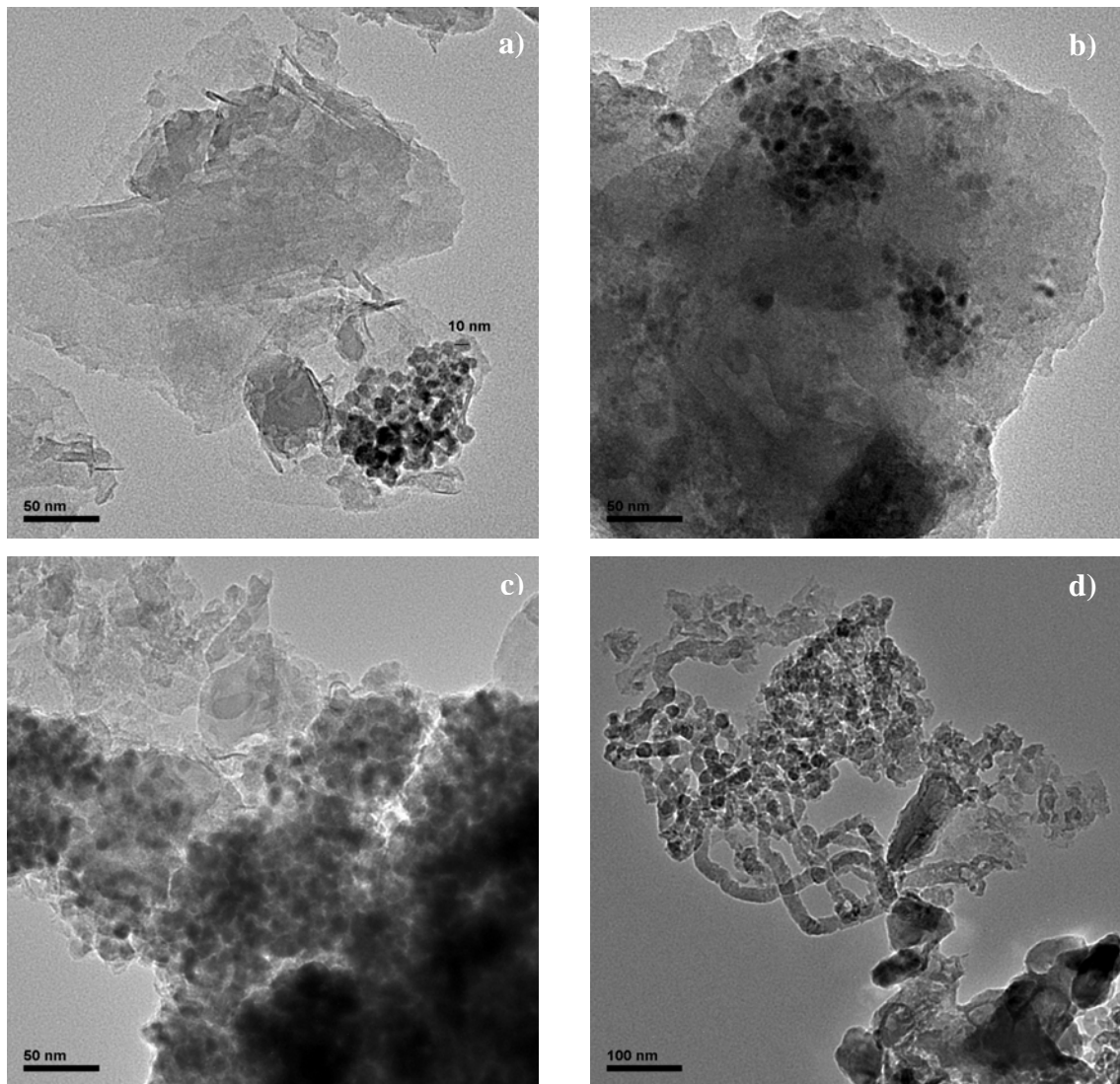


Figura 4.4. Micrografías TEM del catalizador ($\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-bentonita}$) a) fresco, b) tras operación en RLFDZ, c y d) tras operación en RLF.

En el caso del catalizador tras reacción en RLFDZ se observa también la misma mala dispersión del Pt, pareciendo que las partículas de Pt se han aglomerado más. No se observan evidencias de la presencia de coque en forma de nanofibras aunque se observa una ligera presencia de coque en forma de aglomerados (Figura 4.4b).

En cambio, en el catalizador tras reacción en RLF (coalimentación) se puede observar gran presencia de coque principalmente en forma de aglomerado (Figura 4.4c) aunque también se ha encontrado evidencia de alguna nanofibra (Figura 4.4d).

La gran diferencia entre las muestras tras reacción en ambos modos de contacto es que en el caso del catalizador tras operación en RLF se observa la presencia de nanofibras que no se observan en el de tras RLFDZ. Las nanofibras son una forma de coque más evolucionada, lo que indica que en el caso del RLF el coque se habría formado primeramente en forma de aglomerados y luego habría evolucionado hasta nanofibras.

4.1.1.5 Análisis de reducción a temperatura programada (TPR)

El análisis TPR de una muestra de catalizador fresco tras calcinación se muestra en la Figura 4.5. En ella se puede observar un pico a 300 °C, que puede ser atribuido a la reducción del óxido de platino (PtO_2) y del óxido mixto ceria-zirconia promovido por el platino como ya publicaron otros autores para catalizadores $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, con 1,5% de Pt en peso (Passos y cols., 2005; Mattos y Noronha, 2005). En ese pico a baja temperatura, aparte de la reducción del platino, también estaría enmascarada la reducción de Ce^{+4} a Ce^{+3} . También se observan en el presente estudio TPR otros picos, uno alrededor de 530 °C, otro aproximadamente a 650 °C y, por último, otro pico a 776 °C. Passos y cols. (2005) obtuvieron un pico a 221 °C y un hombro a 327 °C para un catalizador $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$, ambos a temperaturas inferiores a los dos picos de mayor temperatura que se obtienen en el presente caso. Esto se debe a que la adición de Pt promueve la reducción de la zirconia, de la ceria y del soporte ceria-

zirconia. Este efecto es debido al spillover de hidrógeno a partir de las partículas del metal en el soporte (Mattos y Noronha, 2005). Otros investigadores (Fornasiero y cols., 1996) obtuvieron dos picos en el TPR del soporte $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, a 607 °C y 737 °C.

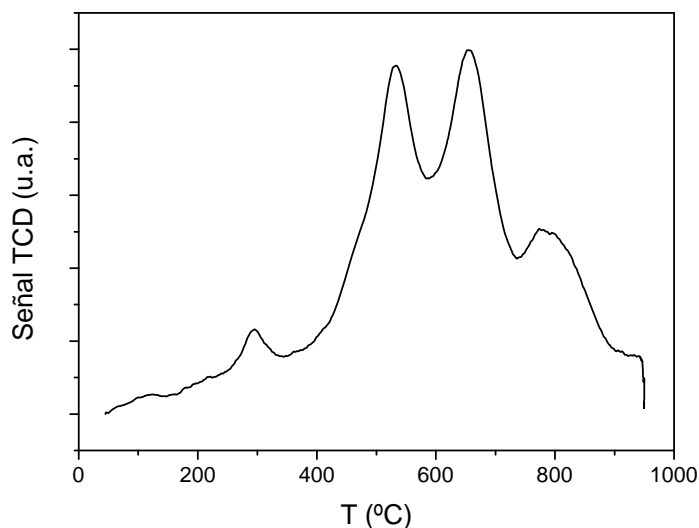


Figura 4.5. Reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita fresco.

4.1.2 Catalizador 1%Ni/Al₂O₃

4.1.2.1 Adsorción de N₂

En la Tabla 4.3 se presentan resultados de superficie específica en muestras de catalizador antes de reacción y después de reacción en RLFDZ o RLF. Mientras que el área BET del catalizador tras 100 h de reacción en RLFDZ es muy similar al área del catalizador fresco calcinado, lo que hace suponer que no se producen cambios estructurales importantes durante la reacción en la configuración de RLFDZ; en el caso del catalizador tras ser usado en RLF durante 40 h se observa un descenso significativo en el área BET, lo que puede ser debido a la deposición de coque en el catalizador.

Tabla 4.3 Resultados de área BET del catalizador 1%Ni/Al₂O₃ antes de reacción y después de reacción en RLFDZ y RLF.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	% pérdida S _{BET}
Catalizador 1%Ni/Al ₂ O ₃ calcinado a 750 °C durante 15 h	133	
Catalizador 1%Ni/Al ₂ O ₃ tras uso en RLFDZ (≈100 h)	127	4,3
Catalizador 1%Ni/Al ₂ O ₃ tras uso en RLF (≈ 40 h)	93	29,7

4.1.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

Se han comparado los espectros con los patrones de difracción de la base de datos cristalográfica "JCPDS-International Centre for Diffraction Data-2000" lo que ha permitido identificar las fases cristalinas presentes en cada una de las muestras.

En la Figura 4.6 se hace una comparación de los difractogramas de la muestra de alúmina sin calcinar y de la alúmina tras su calcinación a 950 °C observándose un cambio parcial de la fase γ -Al₂O₃ inicial a la fase α -Al₂O₃. Así, la muestra tras calcinarla presenta los picos propios de la γ -Al₂O₃ a valores $2\theta = 19,60^\circ; 31,96^\circ; 37,64^\circ; 39,52^\circ; 45,83^\circ; 60,51^\circ$ y $66,82^\circ$ (JCPDS 29-0063); pero además aparecen algunos de los picos correspondientes a la α -Al₂O₃ como el pico a $2\theta = 52,5^\circ$ y otros ($35,18^\circ; 37,81^\circ; 43,39^\circ$ y $66,58^\circ$) que se solapan con los de la γ -Al₂O₃.

En la Figura 4.7 se compara la alúmina calcinada y el catalizador calcinado. Ambas curvas son básicamente iguales; sólo se aprecian los picos relativos a la alúmina y no se distinguen los compuestos relativos al níquel (NiO, Ni y NiAl₂O₄) debido a la baja carga de éste en el catalizador (1%). Como se puede ver en la gráfica, los picos correspondientes a la fase NiAl₂O₄ ($2\theta = 37,04^\circ; 45,04^\circ$ y $65,60^\circ$) se solapan con los de la alúmina. Lo mismo sucede con los de la fase Ni ($2\theta = 44,55^\circ; 51,89^\circ$ y $76,45^\circ$; JCPDS 04-0850); de hecho el pico a aproximadamente $2\theta = 52^\circ$ se podría pensar que corresponde a la fase Ni pero está también presente en la alúmina calcinada, por lo que es propio de la

alúmina. Con la fase NiO ocurre lo mismo ya que también se solapan los picos ($2\theta = 37,28^\circ; 43,31^\circ$ y $62,94^\circ$; JCPDS 47-1049) con los de la alúmina.

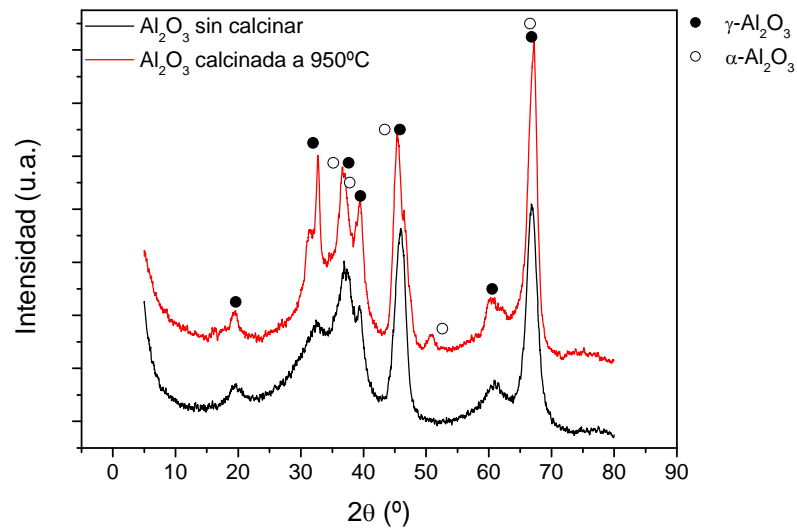


Figura 4.6. Espectros XRD de la alúmina sin calcinar y de la alúmina tras su calcinación a 950 °C.

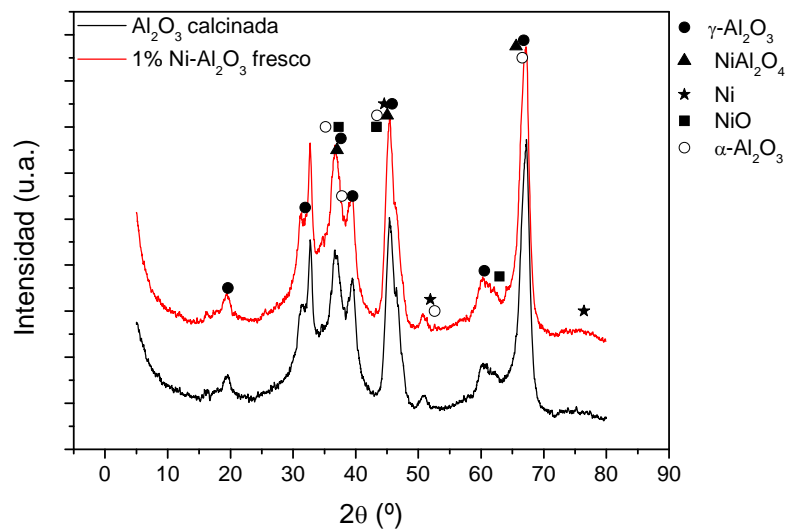


Figura 4.7. Espectros XRD de la Al₂O₃ calcinada y del catalizador 1%Ni/Al₂O₃ fresco.

En la Figura 4.8 se compara el catalizador 1%Ni/Al₂O₃ antes y después de reacción. No se observan diferencias apreciables entre los difractogramas del catalizador fresco calcinado y el catalizador tras su uso durante 100 h en RLFZ lo que hace suponer que no ha habido cambios apreciables en la estructura tras este modo de reacción. En el caso del catalizador tras 40 h de reacción en la configuración de coalimentación (RLF) se observa la aparición del pico correspondiente al carbono ($2\theta = 26,63^\circ$) debido a la deposición de carbono durante la operación con este modo de contacto.

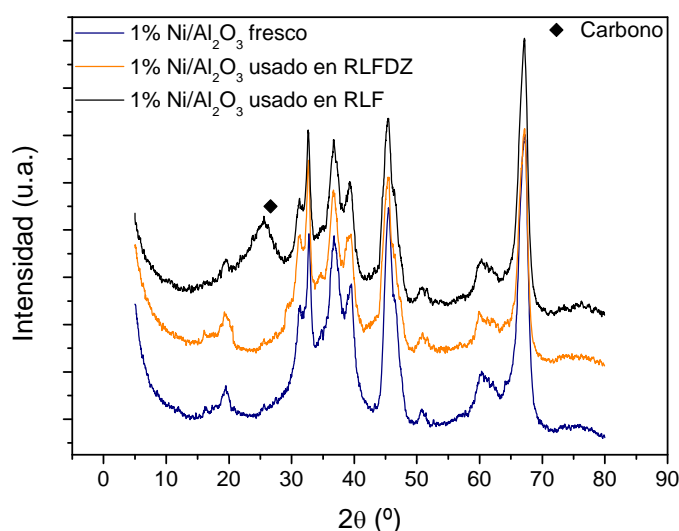


Figura 4.8. Espectros XRD del catalizador 1%Ni/Al₂O₃ fresco y del catalizador tras reacción en RLFZ y tras reacción en RLF.

4.1.2.3 Análisis termogravimétrico

En la Figura 4.9 se recoge la comparación de los resultados de termogravimetría obtenidos con el catalizador fresco calcinado y con el catalizador tras 12 h de reacción en RLFZ y en RLF. Se observa que en el caso de operación en RLF se produce mayor cantidad de coque (aproximadamente un 25% en peso) que en el caso del RLFZ cuya curva es aproximadamente igual que la del catalizador fresco por lo que el porcentaje de coque neto formado en el RLFZ es prácticamente nulo. Este resultado corrobora los resultados obtenidos de BET donde se observaba un descenso en

el área BET que se atribuía a la deposición de coque en el catalizador; y en el XRD donde se distinguía el pico correspondiente al carbono en el caso del catalizador usado en RLF.

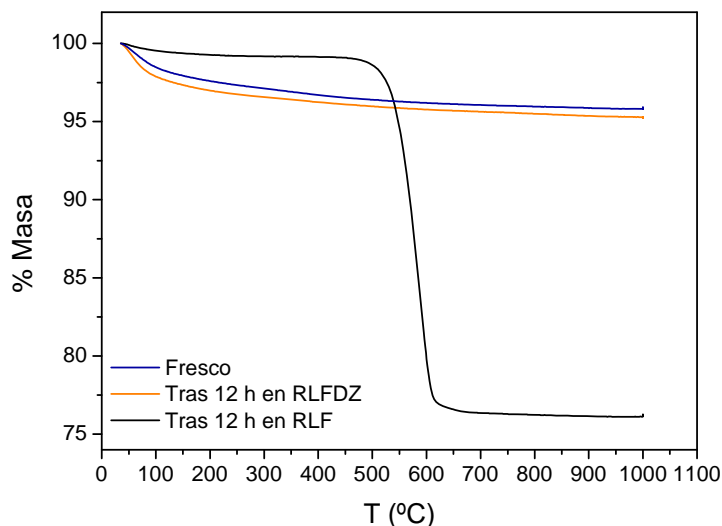


Figura 4.9. Resultados TGA del catalizador 1%Ni/Al₂O₃ fresco y después de 12 h de reacción en RLFDZ y RLF.

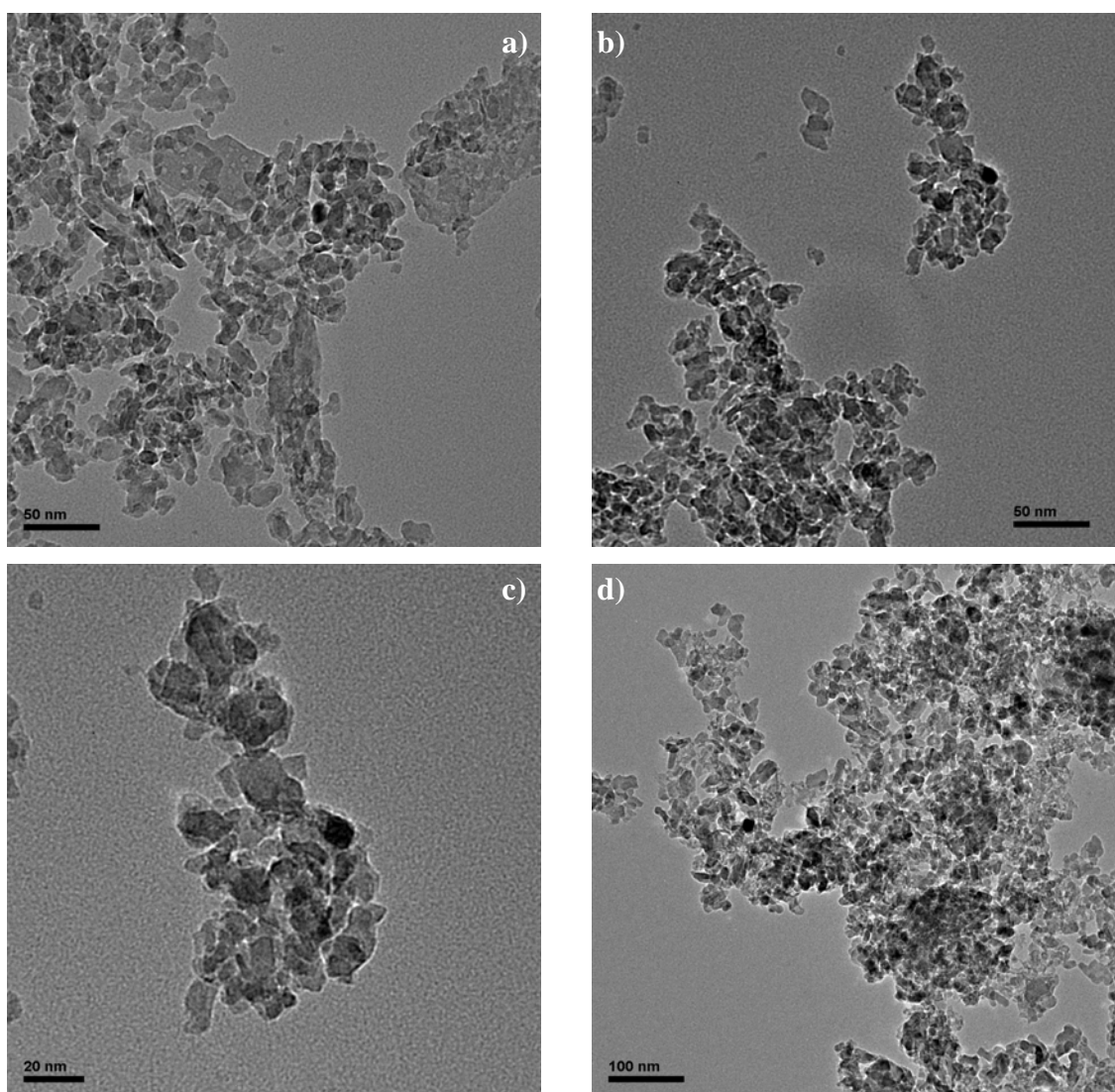
4.1.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se han estudiado las muestras del catalizador fresco y usado tras reacción tanto en RLFDZ como en RLF.

En el catalizador fresco calcinado se observa la estructura propia de la alúmina (Figura 4.10a) y alguna partícula de níquel dispersa en ella (Figura 4.10b y 4.10c), al igual que en el catalizador 1%Ni/Al₂O₃ que se utilizó para el reformado de metano.

En el catalizador tras RLFDZ se mantiene esta estructura propia de la alúmina y no se observa la presencia de coque ni en forma de nanofibras ni en aglomerado. La apariencia es muy similar a la del catalizador antes de reacción, lo que corrobora que no ha habido cambios significativos al utilizar este modo de contacto (Figura 4.10d).

Por el contrario, en el caso del catalizador tras coalimentación, se observa una gran formación de coque tanto en forma de nanofibras como en aglomerados aunque predominando la formación de nanofibras como se puede visualizar en la Figura 4.10e. En las figuras 4.10f, 4.10g y 4.10h se observan diferentes micrografías de este mismo catalizador. En el caso de las Figuras 4.10g y 4.10h se pueden apreciar las láminas del coque formado en forma de aglomerado. Esta gran formación de coque está en consonancia con los resultados de TGA obtenidos, explicando también la alta disminución en la superficie específica BET en el catalizador tras ser usado en RLF.



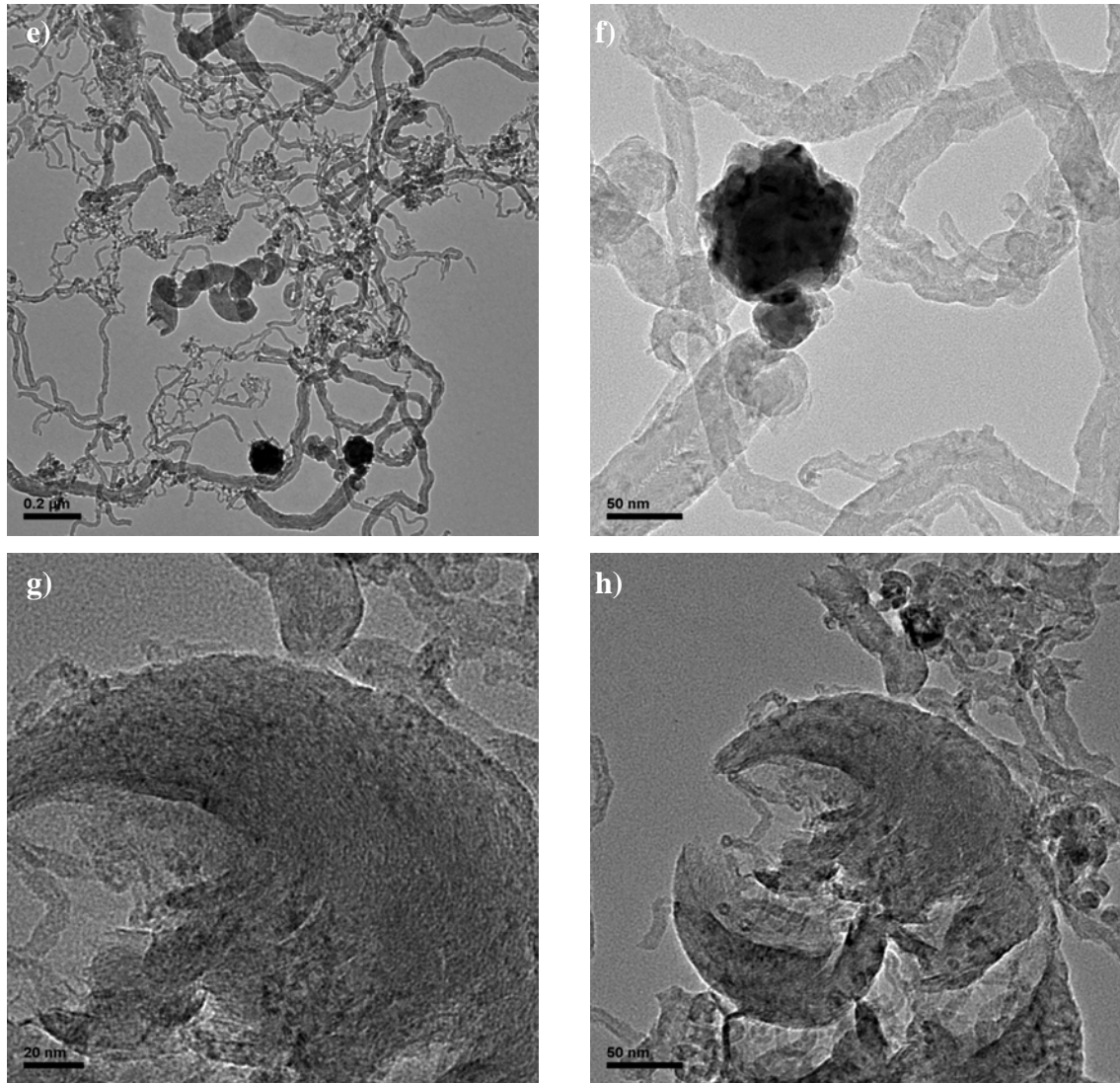


Figura 4.10. Micrografías TEM del catalizador 1%Ni/Al₂O₃ a-c) fresco, d) tras operación en RLFDZ, e - h) tras operación en RLF.

4.1.2.5 Análisis de reducción a temperatura programada (TPR)

El análisis TPR de una muestra de catalizador fresco tras calcinación se muestra en la Figura 4.11. En ella se puede observar un pico muy pronunciado a 917 °C correspondiente a la reducción de la fase espinela NiAl₂O₄. Muchos autores, trabajando con catalizadores Ni/Al₂O₃, han atribuido el pico obtenido a mayor temperatura a la formación de dicha fase, aunque dependiendo de la temperatura de calcinación y de la carga de níquel en el catalizador la temperatura a la cual aparece dicho pico puede diferir notablemente. Villacampa y cols. (2003), trabajando con un catalizador 30%Ni/Al₂O₃, obtuvieron en el

análisis TPR un pico a 785 °C que atribuyeron a la reducción de la fase NiAl_2O_4 . La temperatura de calcinación juega un papel importante en la interacción del soporte con el óxido metálico lo cual afecta fuertemente al grado de reducción (Natesakhawat y cols., 2005). Estos autores observaron que un incremento en la temperatura de calcinación desde 450 °C a 600 °C trasladaba el pico del máximo a una temperatura superior (de 550 a 680 °C). Sus resultados de TPR muestran que la interacción de las especies de níquel con el soporte de alúmina llega a ser más fuerte a mayores temperaturas de calcinación, pudiendo ser indicativo de la formación de una espinela de aluminato de níquel a temperaturas de calcinación mayores. En el presente caso, la temperatura de calcinación del catalizador es aún mayor que para estos autores (750 °C), de ahí que el pico de reducción salga a una mayor temperatura. Otros autores (Hao y cols., 2009) observaron que la temperatura del pico máximo de reducción disminuye con el incremento de la carga de Ni, de 909 a 857 °C cuando la carga de níquel aumenta de 2,5 a 15% en peso, siendo la temperatura de calcinación de los catalizadores de 650 °C. Otros investigadores (Alberton y cols., 2007) trabajando con catalizadores $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ también obtuvieron un pico a alta temperatura (740 °C para el catalizador con 16%Ni y 850 °C para el catalizador con 8% Ni) atribuido a la fase espinela NiAl_2O_4 . Todos estos resultados avalan el atribuir el pico obtenido en el análisis TPR de nuestro catalizador 1%Ni/ Al_2O_3 a la fase espinela.

Además de ese pico también se puede ver un pico muy ancho desde 200 a 600 °C de mucha menor intensidad y que correspondería a la reducción tanto del NiO libre que está altamente disperso en el soporte como al NiO que interacciona fuertemente con el soporte (Jiang y cols., 2007). Las partículas de óxido de níquel del “*bulk*” que interaccionan débilmente con el soporte se reducen alrededor de 350-400 °C. Sin embargo, cuando el níquel está altamente disperso en la alúmina, la interacción metal-soporte disminuye la reducibilidad del Ni^{2+} a Ni^0 y su pico de reducción aparece por encima de 500 °C (Li y cols., 2010). Otros autores que trabajaron con catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Natesakhawat y cols., 2005) también apreciaron un pico de reducción a baja temperatura

alrededor de 400 °C que podría asignarse a la reducción de cantidades traza de clusters de NiO; y por otro lado un pico por encima de 500 °C que podría deberse a la reducción de la fase NiO bien disperso y posiblemente amorfo que interacciona fuertemente con el soporte de alúmina. Wang y Lu (1998) que sintetizaron un catalizador 7,67%Ni/ γ -Al₂O₃ mediante un método de impregnación a partir del nitrato de níquel también obtuvieron un pico entre 250-350 °C que atribuyeron a la reducción del NiO.

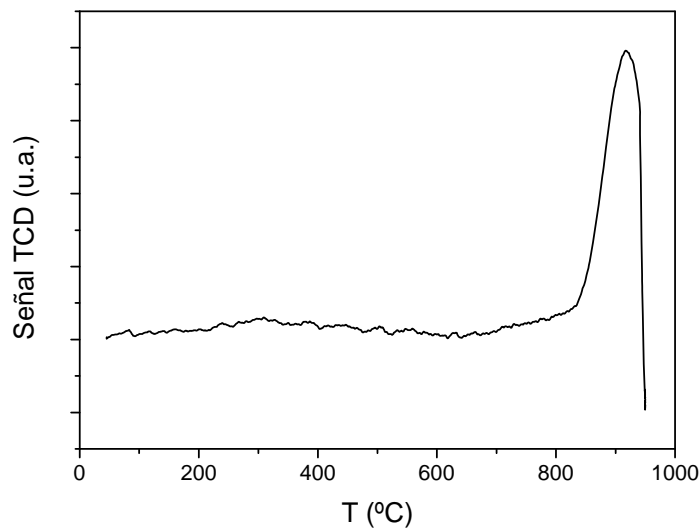


Figura 4.11. Reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador 1%Ni/Al₂O₃ fresco calcinado a 750 °C.

La comparación del análisis TPR de una muestra de catalizador fresco y del catalizador tras reacción en RLFDZ y RLF se muestra en la Figura 4.12. El pico correspondiente a la fase espinela no aparece en ninguno de los catalizadores usados, en los que sí aparece la fase relativa a la reducción del NiO a Ni. El primer pico a alrededor de 250-300 °C que aparece en ambos catalizadores usados correspondería al óxido de níquel del bulk que interacciona débilmente con el soporte. El segundo pico, a alrededor de 500-600 °C, podría deberse al NiO bien dispersado en la Al₂O₃. Esto está de acuerdo con el hecho de que los catalizadores de níquel soportados muestran diferentes comportamientos de reducción dependiendo de la naturaleza de la interacción

níquel-soporte, como se ha comentado anteriormente. La principal diferencia entre los dos catalizadores usados es que la intensidad del segundo pico es mayor en el caso del catalizador usado en RLF. Esto podría significar que el catalizador está más oxidado. Ya que la fase activa en el reformado es el Ni, el catalizador más reducido es el más activo. Se observa que la muestra del RLFDZ es una especie de mezcla de catalizador de la zona de regeneración (equivalente al fresco pero sin espinela) y de la zona de reacción (equivalente al usado en RLF) debido a la forma en la que se tomó la muestra.

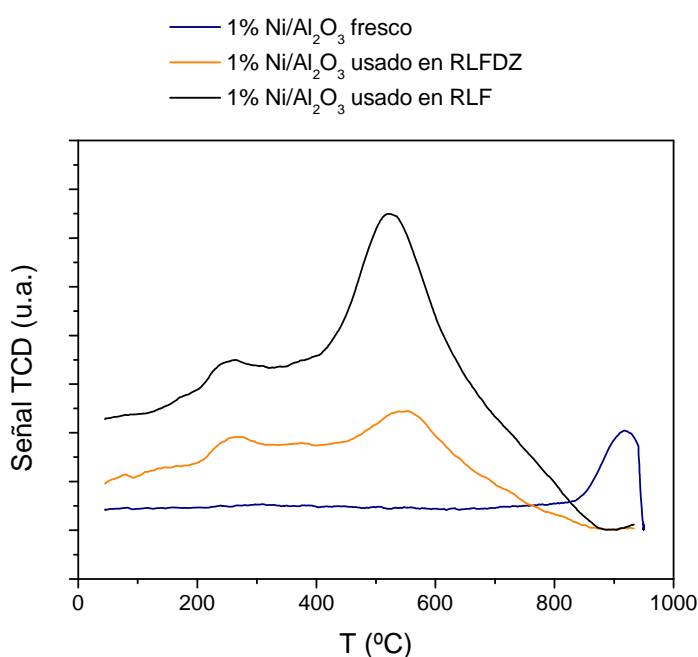


Figura 4.12. Reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador 1%Ni/Al₂O₃ fresco y el catalizador tras ser usado en RLFDZ y en RLF.

4.2 SIMULACIÓN DE LA REACCIÓN DE REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL

El cálculo de la cantidad de depósitos carbonosos que puede formarse es fundamental a la hora de diseñar un proceso catalítico para operar en continuo. Por ello, haciendo uso de la herramienta de cálculo FACT Equilib-Web (2011) se realizó un estudio de la formación teórica de depósitos carbonosos que tiene lugar en las condiciones de operación experimentales.

La termodinámica predice la composición en el equilibrio de reactantes y productos a diferentes temperaturas. En este apartado se muestran los resultados obtenidos al simular en el programa informático Aspen Hysys v7.0 de Aspentech la reacción de reformado oxidativo de etanol para las condiciones que se estudiaron experimentalmente y cuyos resultados se mostrarán posteriormente en los apartados 4.3, 4.4 y 4.5.

4.2.1 Cálculo termodinámico de los depósitos carbonosos

La deposición de carbono es termodinámicamente desfavorable a altas temperaturas y relaciones S/E mayores (Alberton y cols., 2007). Trabajos previos representan la deposición de carbono sólo como formación de grafito, sin embargo Díaz Alvarado y Gracia (2010) describieron la composición del equilibrio para sistemas de reformado incluyendo los depósitos de carbono representados como grafito, nanotubos y carbono amorfo. Los resultados que obtuvieron mostraron formación de especies de carbono con relaciones S/E por debajo de 4. Esta región está dividida en dos zonas donde predomina el grafito por debajo de 400 °C y los nanotubos por encima de 400 °C. Sus resultados indicaron que la desaparición de los depósitos carbonosos cuando la relación O/E aumenta es principalmente debida a la eliminación de los nanotubos a partir de la composición de equilibrio más que por la desaparición de las especies gráficas.

A continuación se muestran los resultados del cálculo de la cantidad de depósitos carbonosos por cantidad de etanol de entrada (C/E) que se formarían termodinámicamente usando la herramienta de cálculo FACT Equilib Web (2011), para las condiciones que se estudiaron experimentalmente. En las figuras 4.13-4.15 se muestran los moles de depósitos carbonosos por mol de etanol obtenidos en el equilibrio termodinámico en función de la relación vapor de agua/etanol (S/E) (Figura 4.13), de la relación oxígeno/etanol (O/E) (Figura 4.14) y de la composición de los reactantes (Figura 4.15) para las tres temperaturas con las que se trabaja experimentalmente.

4.2.1.1 Efecto de la relación vapor de agua/etanol (S/E)

En la Figura 4.13 se observa que cuanto mayor es la relación S/E utilizada menor es el valor de C/E para las tres temperaturas estudiadas. Por otro lado cuanto mayor es la temperatura menor es la cantidad de depósitos de carbono que se forman para la misma relación S/E llegando a ser nula dicha formación para la relación S/E = 1,5 a 700 °C.

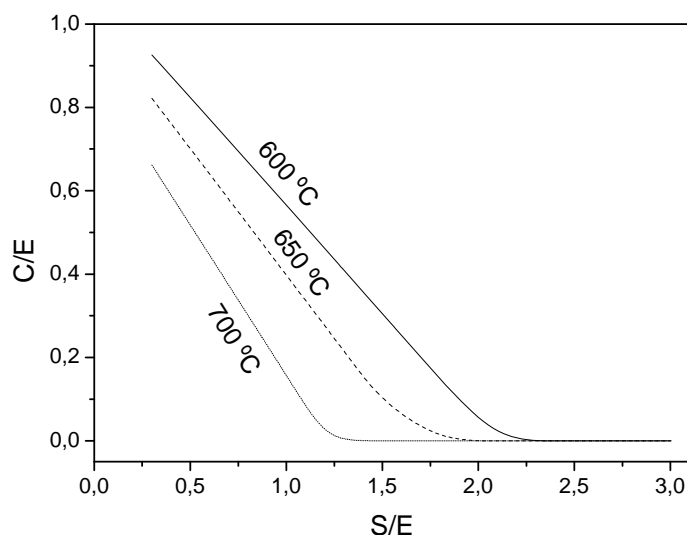


Figura 4.13. Gráfica mol depósitos carbonosos/mol EtOH variando la relación S/E, con relación O/E = 0,2, para las tres temperaturas estudiadas experimentalmente.

4.2.1.2 Efecto de la relación oxígeno/etanol (O/E)

En la Figura 4.14 se observa que cuanto mayor es la relación O/E utilizada menor es la cantidad de depósitos carbonosos formada por mol de etanol para las tres temperaturas estudiadas. Al igual que ocurría en el caso de la influencia de la relación S/E, al aumentar la temperatura disminuye el valor de C/E para la misma relación O/E llegando a ser nula a 700 °C para las relaciones O/E por encima de 0,05.

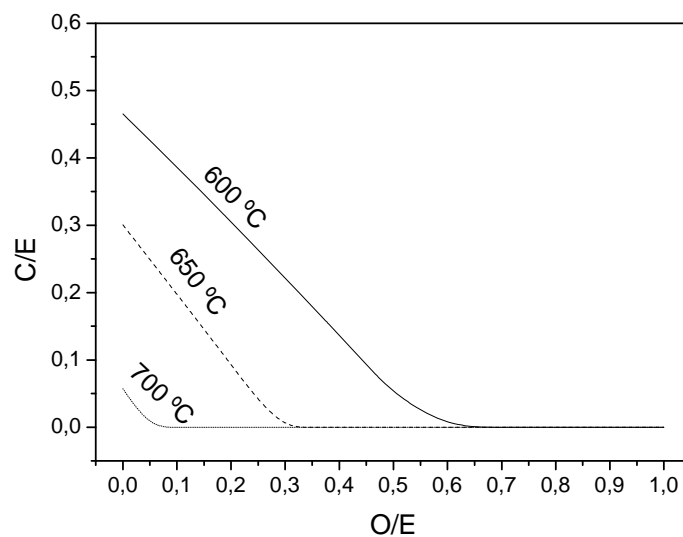


Figura 4.14. Gráfica mol depósitos carbonosos/mol EtOH variando la relación O/E, con relación S/E = 1,5, para las tres temperaturas de reacción estudiadas experimentalmente.

4.2.1.3 Efecto de la composición de reactantes

Con el objeto de variar experimentalmente la velocidad relativa en la zona de reacción (u_{r2}) sin variar la de la zona de regeneración (u_{r1}) (que se mantuvo en un valor igual a 2, de forma que la suma de caudales de oxígeno, vapor de agua y nitrógeno se mantuvo constante), se realizaron experimentos en los que se varió la composición de los reactantes (etanol/O₂/vapor de agua/N₂ = E/O/S/N₂) pero manteniendo constante la relación S/O = 7,5. Cada una de las relaciones corresponde a una velocidad relativa diferente en la zona de reacción:

$$E/O/S/N_2 = 1/0,2/1,5/0,3 \Rightarrow E/(O+S+N_2) = 0,5 \Rightarrow u_{r2} = 3$$

$$E/O/S/N_2 = 42,86/5,71/42,86/8,57 \Rightarrow E/(O+S+N_2) = 0,75 \Rightarrow u_{r2} = 3,5$$

$$E/O/S/N_2 = 50/5/37,5/7,5 \Rightarrow E/(O+S+N_2) = 1 \Rightarrow u_{r2} = 4$$

En la Figura 4.15 se recoge el efecto de dicha composición de reactantes sobre la formación de depósitos carbonosos por mol de etanol de entrada. En la gráfica se observa que cuanto mayor es el porcentaje de etanol respecto al total de reactantes mayor es el valor de C/E. Al igual que ocurría en los casos de la influencia de la relación S/E y de la relación O/E, al aumentar la temperatura disminuye la formación de depósitos carbonosos para la misma composición de reactantes llegando a ser nula a 700 °C para la relación $E/(O+S+N_2) = 0,5$ que corresponde a trabajar con una velocidad relativa en la zona de reacción igual a 3.

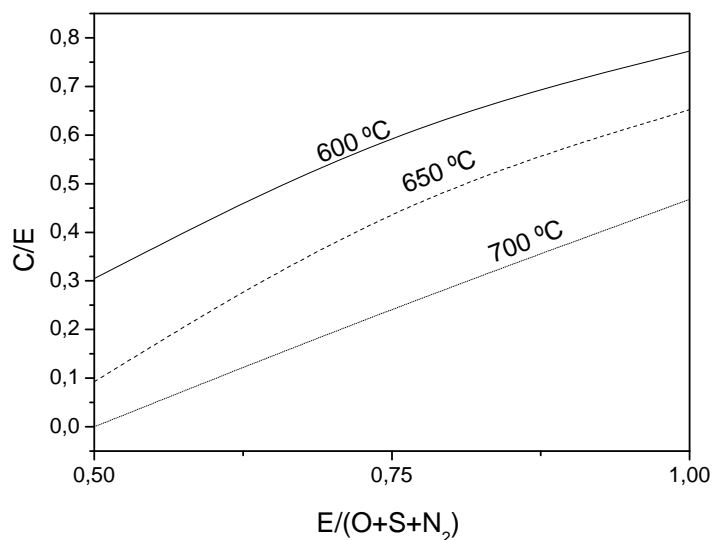


Figura 4.15. Gráfica mol depósitos carbonosos/mol EtOH variando la composición de reactantes para las tres temperaturas de reacción estudiadas experimentalmente.

4.2.2 Conversión de equilibrio y selectividades

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en las simulaciones con el programa informático Hysys para obtener la conversión de equilibrio y las selectividades a los productos de reacción en función de las diferentes variables de operación que luego se estudian experimentalmente (apartados 4.3, 4.4 y 4.5). En las gráficas de conversión de etanol y selectividad a H₂ en el equilibrio se marcan además de la curva de equilibrio obtenida los resultados correspondientes para los casos que se estudian experimentalmente.

En lo referente a la conversión de etanol, Mas y cols. (2006) observaron que la conversión de equilibrio del etanol es alta. De hecho, para temperaturas superiores a 300 °C, a cualquier valor de relación S/E el etanol se convierte totalmente, como también se observa en las figuras de conversión de etanol en el equilibrio incluidas en este apartado obtenidas con la simulación con Hysys.

En cuanto a la distribución de productos en el equilibrio, Mas y cols. (2006) encontraron que altas temperaturas y valores altos de relaciones S/E favorecen la producción de hidrógeno; siendo la tendencia del metano exactamente opuesta a la del hidrógeno. Por otra parte, para minimizar la formación de CO se requieren bajas temperaturas y altas relaciones S/E. Los resultados obtenidos por estos autores son similares a los publicados previamente por García y Laborde (1991), Vasudeva y cols. (1996) y Comas y cols. (2004).

4.2.2.1 Efecto de la temperatura

Tal y como observaron Mas y cols. (2006) altas temperaturas favorecen la producción de hidrógeno (Figura 4.16); produciendo una disminución de la producción de CH₄ y un aumento en la producción de CO (Figura 4.17).

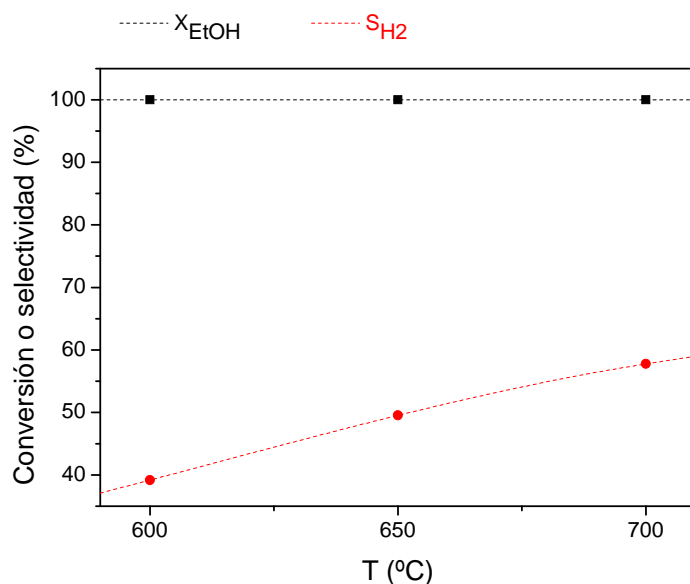


Figura 4.16. Conversión de etanol y selectividad a H₂ en el equilibrio a diferentes temperaturas, para S/E= 1,5; O/E = 0,2; N₂/E = 0,3.

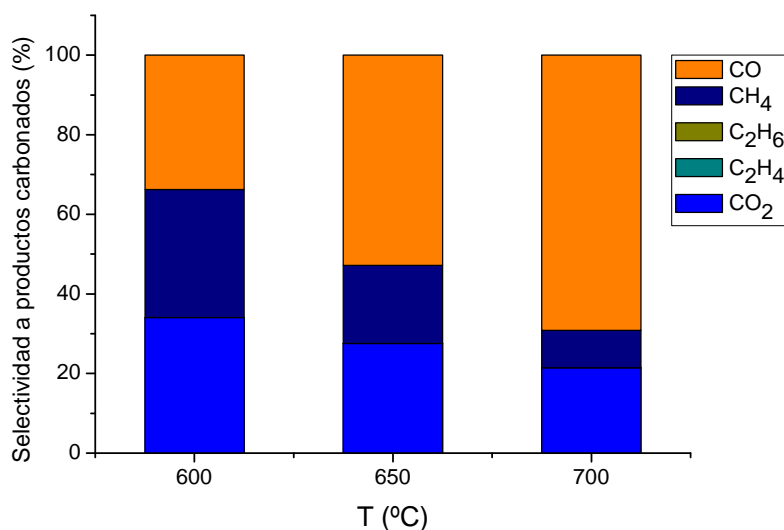


Figura 4.17. Selectividad a productos carbonados en el equilibrio a diferentes temperaturas, para S/E= 1,5; O/E = 0,2; N₂/E = 0,3.

4.2.2.2 Efecto de la relación vapor de agua/etanol (S/E)

Tal y como observaron Mas y cols. (2006) altas relaciones S/E favorecen la producción de hidrógeno (Figura 4.18), con una disminución de la producción de CH₄ y CO (Figura 4.19).

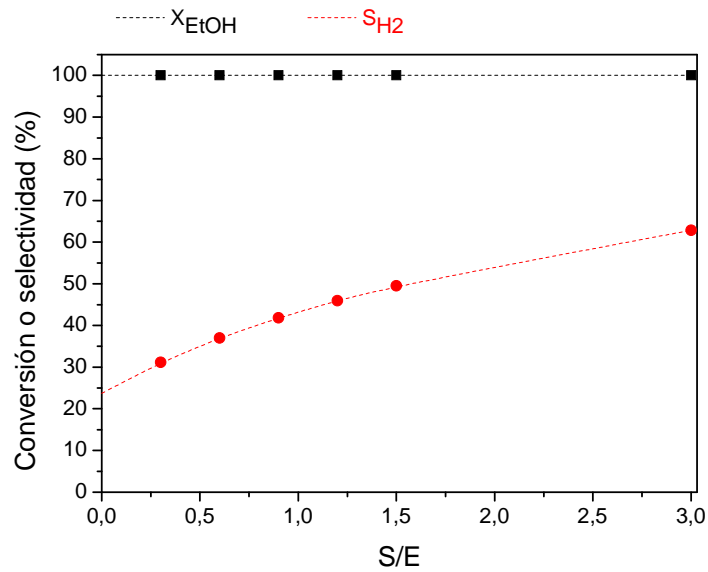


Figura 4.18. Conversión de etanol y selectividad a H₂ en el equilibrio a diferentes S/E, para T = 650 °C; O/E = 0,2, N₂/E = 1,8 - S/E.

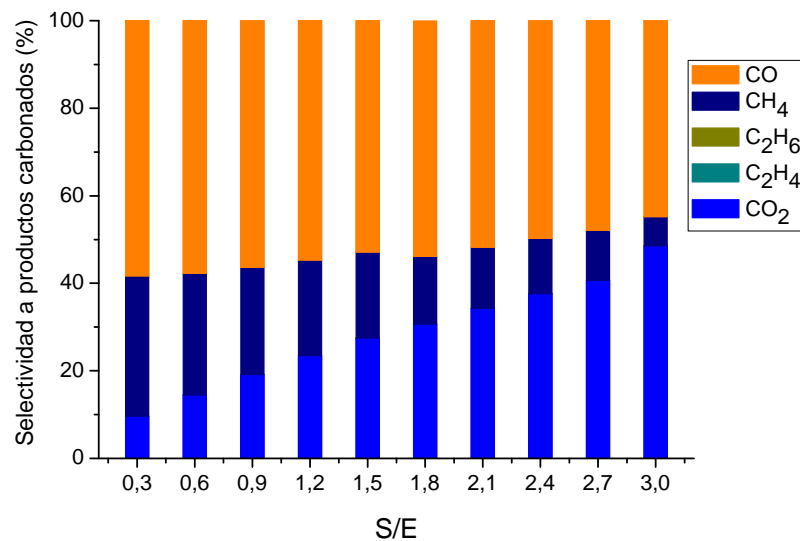


Figura 4.19. Selectividad a productos carbonados en el equilibrio a diferentes S/E, para T = 650 °C; O/E = 0,2; N₂/E = 1,8 - S/E.

4.2.2.3 Efecto de la relación oxígeno/etanol (O/E)

De los efectos estudiados termodinámicamente este es el menos notable en el intervalo de valores usado en la experimentación (O/E entre 0 y 0,3) ya que no se observan grandes variaciones debidas a la variación de la relación O/E ni en cuanto a la selectividad a H₂ ni en la selectividad a productos carbonados.

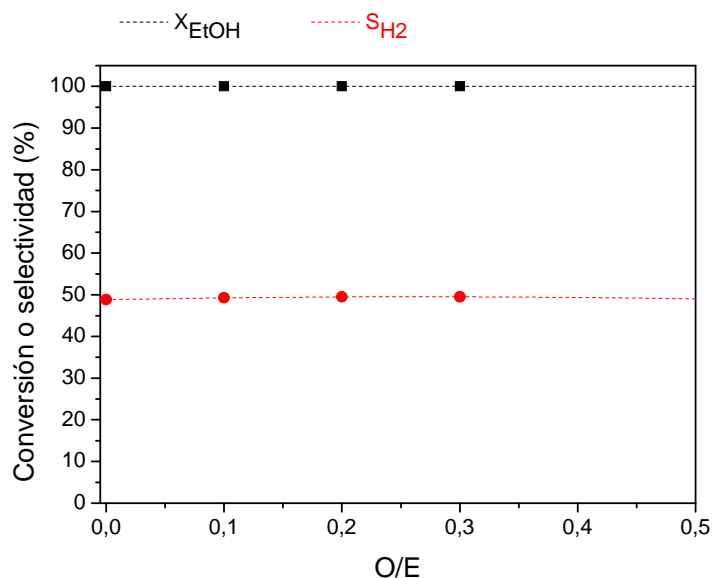


Figura 4.20. Conversión de etanol y selectividad a H₂ en el equilibrio a diferentes O/E, para T = 650 °C, S/E = 1,5, N₂/E = 0,5 - O/E.

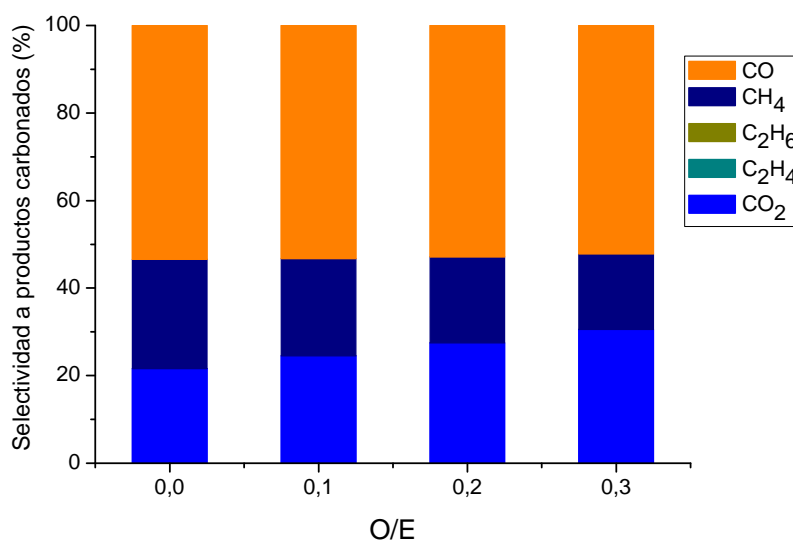


Figura 4.21. Selectividad a productos carbonados en el equilibrio a diferentes O/E, para T = 650 °C, S/E = 1,5, N₂/E = 0,5 - O/E.

4.2.2.4 Efecto de la composición de reactantes

El aumento del porcentaje de etanol en la alimentación provoca una disminución significativa en la selectividad a H₂ (Figura 4.22) y a CO₂ (principales productos de la reacción de reformado), con un aumento de la selectividad a CH₄ (Figura 4.23).

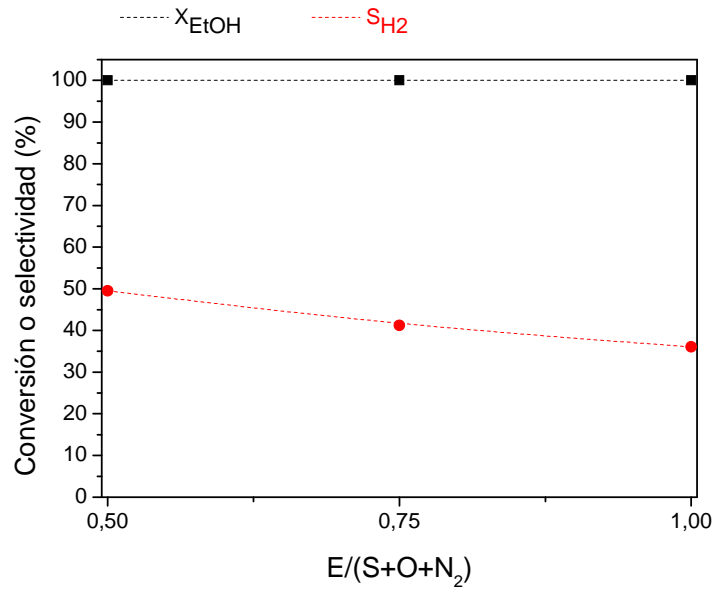


Figura 4.22. Conversión de etanol y selectividad a H₂ en el equilibrio a diferentes composiciones de reactantes, para T = 650 °C.

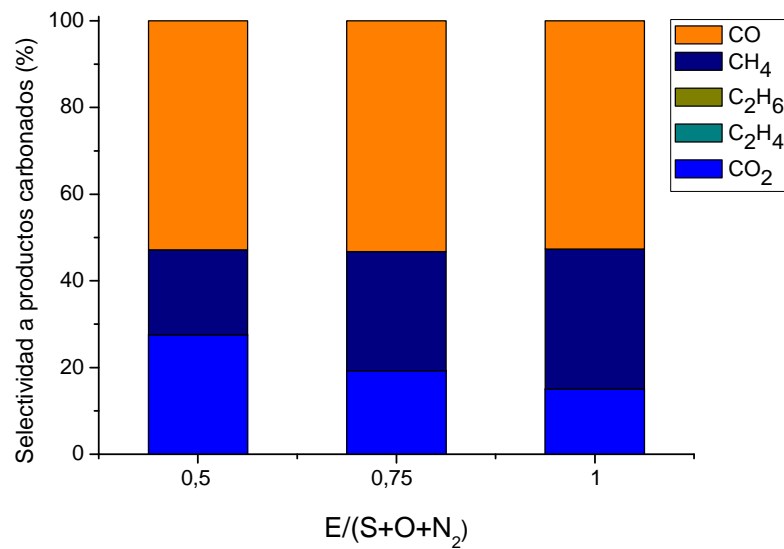


Figura 4.23. Selectividad a productos carbonados en el equilibrio a diferentes composiciones de reactantes, para T = 650 °C.

4.3 REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL SOBRE (Pt/CeO₂-ZrO₂)-BENTONITA

Una vez expuestos tanto el sistema experimental (apartado 2.1, Figura 2.2) como los catalizadores empleados (apartado 2.2.2.2), se presenta en esta sección (4.3) y en la posterior (4.4) la influencia de las variables de operación sobre el proceso de reformado oxidativo de etanol para los dos catalizadores estudiados.

4.3.1 Estudio de la estabilidad del sistema

Se han realizado experimentos de coalimentación en las mismas condiciones que los llevados a cabo en RLFDZ. Para todos los casos estudiados se comprobó la viabilidad de trabajar en un régimen estable en el RLFDZ, frente a la pérdida constante de actividad en reactor de lecho fluidizado convencional (coalimentación de reactivos). A modo de ejemplo se muestra en la Figura 4.24 el caso de uno de los experimentos realizados, reproduciéndose el comportamiento estable en RLFDZ para diferentes valores de S/E. En dicha figura se aprecia que no había pérdida de actividad del catalizador en el RLFDZ, frente a la paulatina disminución de la conversión en RLF convencional a pesar de trabajar con una relación S/E=0,6 muy baja (20% de la estequiométrica para ESR que es igual a 3), y también con baja proporción de oxígeno (O/E=0,2). En el caso de coalimentación, la desactivación del catalizador debida a la formación de coque se corroboró mediante análisis de muestras de sólidos por termogravimetría (TGA). Además el análisis de la superficie específica BET (Tabla 4.2) mostró menor valor en el experimento tras coalimentación que en el de RLFDZ. En ninguno de los experimentos realizados en RLFDZ se observó formación neta de coque en el RLFDZ (a excepción de cuando se trabajó con relación O/E = 0), esto a pesar de que en la mayoría de los experimentos realizados se estaba en condiciones en las que la formación de coque estaba favorecida termodinámicamente, según lo estudiado

en el apartado 4.2.1. Esto corrobora que el empleo del sistema de reactor de lecho fluidizado de dos zonas es adecuado para la eliminación continua e ‘in situ’ del coque formado durante la reacción de reformado oxidativo de etanol.

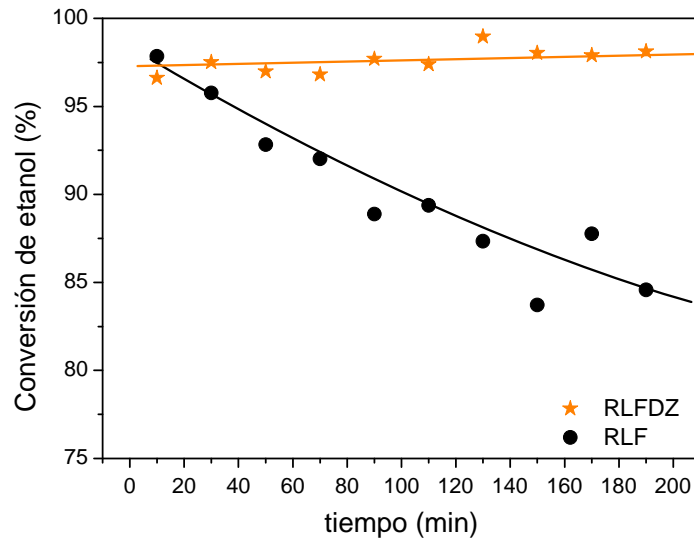


Figura 4.24. Evolución de la conversión de etanol con el tiempo para un RLF y para el RLFZ con catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita. Condiciones de operación: T= 650 °C, $u_{r2} = 3$, $W_{cat} = 20\text{g/zona}$. O/E= 0,2. S/E=0,6. N₂/E= 1,2. W/F = 1,30 g·min/mmol.

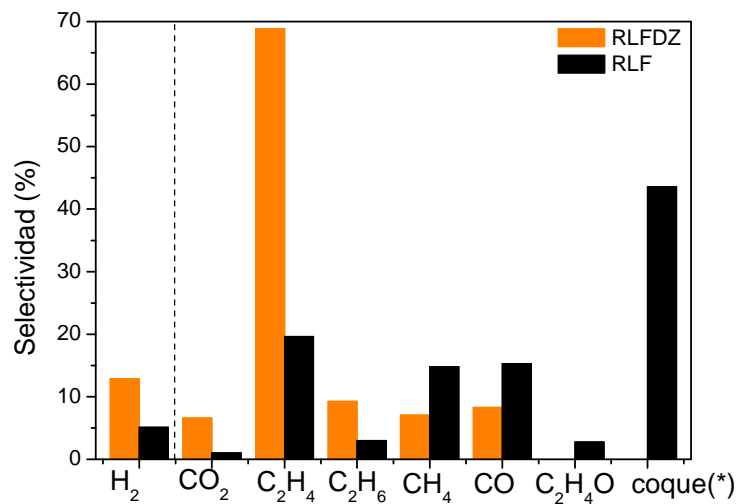


Figura 4.25. Distribución de productos para ambos tipos de reactores con catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita. Condiciones de operación: T= 650 °C, $u_{r2} = 3$, $W_{cat} = 20\text{g/zona}$. O/E= 0,2. S/E=0,6. N₂/E= 1,2. W/F = 1,30 g·min/mmol.

(*) El coque se ha calculado por diferencia de carbono

En lo referente a la distribución de productos (Figura 4.25), en el caso del reactor de lecho fluidizado convencional se tiene una selectividad a coque muy alta, debido a la polimerización del etileno que acarrea formación de coque. Por el contrario, el valor de selectividad a etileno es mucho menor en el caso del RLF comparado con el del RLFDZ.

En todos los casos la conversión de etanol a las tres horas de reacción en los ensayos con coalimentación es inferior a la del estado estacionario del RLFDZ, tal y como se puede observar en la Figura 4.26.

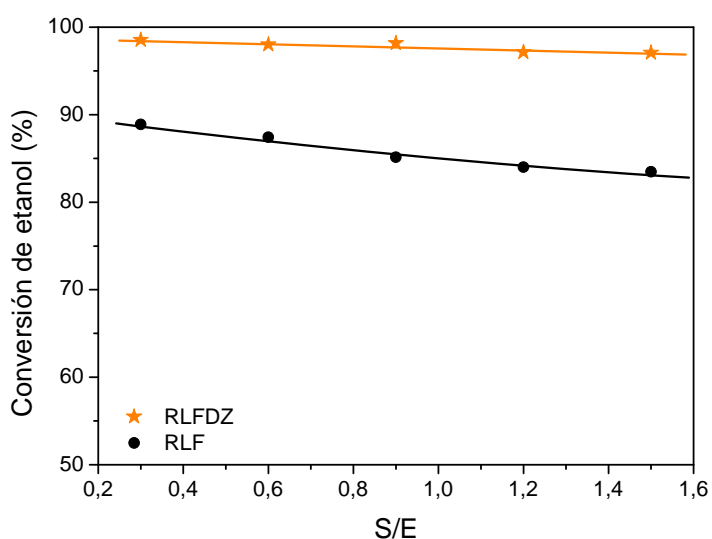


Figura 4.26. Comparación de la conversión de etanol a $t = 3h$ para RLFDZ y para RLF a diferentes S/E con catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita. Condiciones de operación: $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $u_{r2} = 3$, $W_{cat} = 20\text{g/zona}$. $O/E = 0,2$. $N_2/E = 1,8 - S/E$. $W/F = 1,30\text{ g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$.

4.3.2 Estudio en lecho fijo

De Lima y cols. (2008) observaron desactivación del catalizador en reformado oxidativo de etanol usando en lecho fijo un catalizador Pt/CeZrO₂, $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/E = 2$ y $O/E = 0,5$; teniendo una disminución en la conversión desde 90% hasta 65% en 6h.

Se han llevado a cabo experimentos de lecho fijo tanto con el catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita como con el aglomerante sólo (bentonita) obteniéndose la gráfica recogida en la Figura 4.27 donde se observa que la desactivación inicial del catalizador es menor que la del aglomerante pero llega un momento a aproximadamente 90 min en que los valores de conversión son muy similares en ambos casos. Es decir, el catalizador inicialmente es más activo pero a medida que se desactiva por coque su comportamiento es igual al de la bentonita sola. Esto indica que la actividad del catalizador es mínima en comparación con el aglomerante.

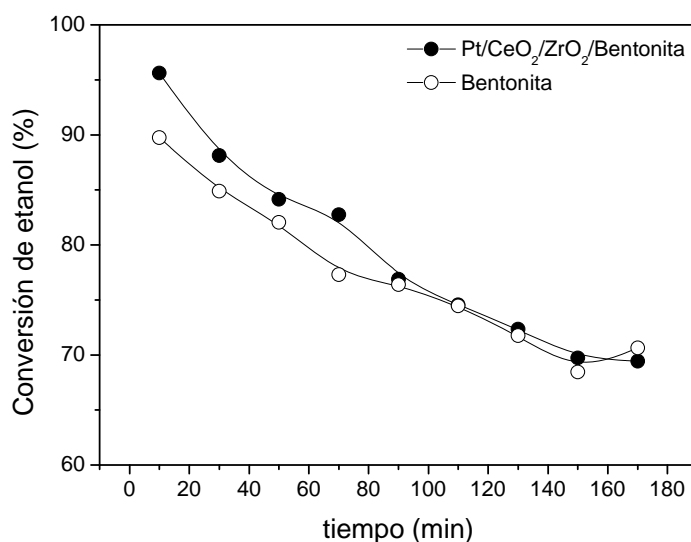


Figura 4.27. Comparación de la evolución de la conversión de etanol con el tiempo en lecho fijo usando catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita y usando bentonita. Condiciones de operación: $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W/F = 0,3\text{ g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$; $WHSV = 8,3\text{ g EtOH}/(\text{g catalizador}\cdot\text{h})$; 90% etanol/10 % N₂; $W_{cat} = 0,6\text{ g}$.

4.3.3 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas

Se estudió la influencia de diferentes variables de operación en la reacción de reformado oxidativo de etanol sobre catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita usando el reactor de lecho fluidizado de dos zonas: temperatura, relación vapor de agua/etanol (S/E) y relación O₂/etanol (O/E) en los rangos

indicados en la tabla 4.4, manteniendo fija la velocidad relativa; trabajando con una velocidad espacial $WHSV = 0,7 \text{ g EtOH}/(\text{g catalizador}\cdot\text{h})$.

Tabla 4.4 Intervalo de estudio de las diferentes variables de operación en el reformado oxidativo de etanol sobre $(\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2)$ -bentonita en RLFDZ.

Temperatura (°C)	W_{cat} (g)	W/F (g·min/mmol)	u_{r1}	u_{r2}	S/E	O/E
600-700	40	1,30	2	3	0,3-1,5	0,1-0,2

4.3.3.1 Efecto de la temperatura

De las tres variables estudiadas, la mayor influencia en cuanto a conversión y a distribución de productos se debe a la temperatura, ya que la variación de la conversión de etanol y de las selectividades a los diferentes productos estudiados es mayor en ese caso.

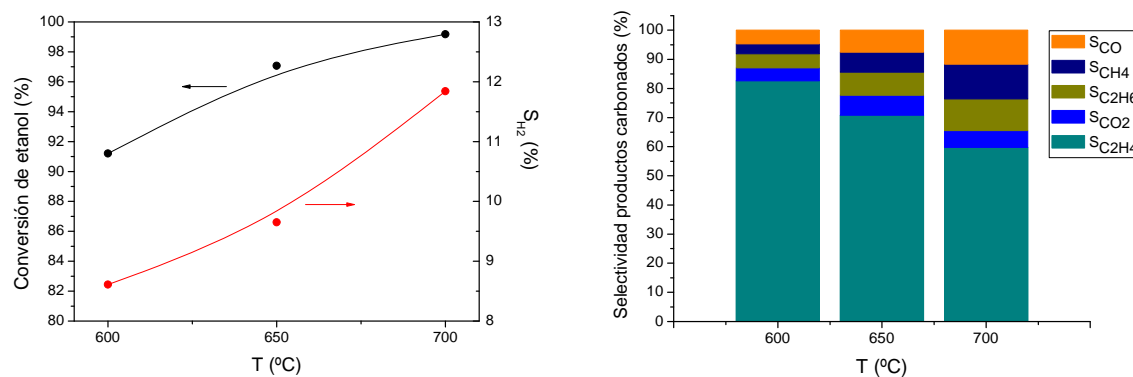


Figura 4.28. Influencia de la temperatura sobre la conversión de etanol y la selectividad a los principales productos de reacción en un RLFDZ con catalizador $(\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2)$ -bentonita. Condiciones de operación: $t = 190 \text{ min}$; $u_{r2} = 3$, $W_{cat} = 20 \text{ g/zona}$. $O/E = 0,2$. $S/E = 1,5$. $N_2/E = 0,3$.

A una temperatura de 600 °C la conversión de etanol alcanza el 91,2 % mientras que aumentando hasta 650 °C se incrementa la conversión hasta el 97 % y con otro aumento de 50 °C hasta 700 °C ya se alcanza un valor de conversión (99,2%) muy cercano al valor del equilibrio (100%). En cuanto a la distribución de productos el mayoritario es el etileno oscilando entre 63 y 82 %, siendo mayor la presencia de este compuesto cuanto menor es la temperatura de trabajo.

Se observa que al aumentar la temperatura aumenta la conversión de etanol tal y como era de esperar desde el punto de vista termodinámico. Por otro lado aumentan las selectividades a hidrógeno y CO mientras que disminuye la selectividad a etileno. En base a estos resultados se deduce que una disminución de la temperatura favorece la reacción de deshidratación de etanol en detrimento de las otras reacciones implicadas en el proceso. Para las tres temperaturas estudiadas el producto principal de reacción es el etileno lo que indica que la reacción prioritaria es la deshidratación de etanol, minimizándose la reacción de reformado de etanol que es la que da como productos H₂ y CO₂, ya que se ha visto que los valores de selectividad de estos dos productos son mucho más bajos que los obtenidos en el equilibrio termodinámico.

4.3.3.2 Efecto de la relación vapor de agua/etanol

La variación de esta variable en el estrecho rango estudiado (valores bajos, con S/E $\leq 1,5$) no afecta tanto a la conversión como en el caso de la temperatura. Al aumentar la relación S/E el valor de la conversión varía de 98,5 a 97 %. Se observa una leve disminución de la conversión de etanol con el aumento de la relación S/E, habiendo también un descenso en la selectividad a hidrógeno en contra de lo que se espera desde un punto de vista termodinámico. El producto principal de reacción es el etileno lo que indica que la reacción prioritaria es nuevamente la deshidratación de etanol.

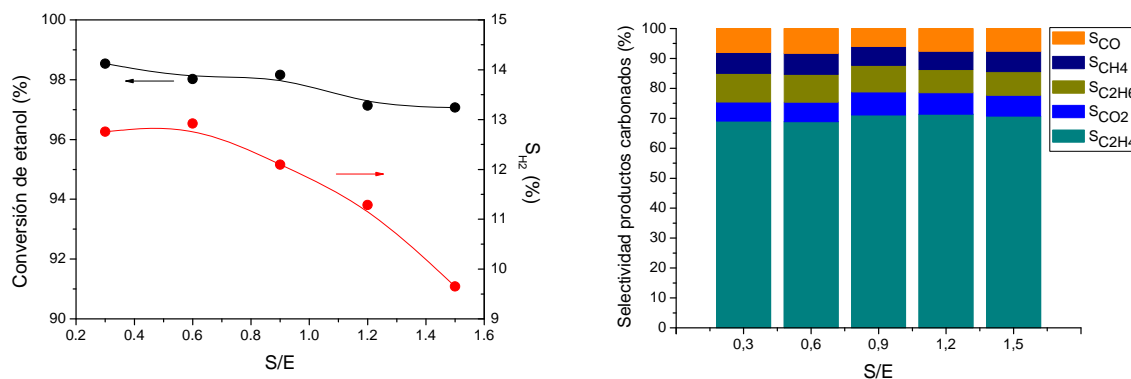


Figura 4.29. Influencia de la relación vapor de agua/etanol sobre la conversión de etanol y la selectividad a los principales productos de reacción en un RLFZ con catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita. Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 650$ °C; $u_{r,2} = 3$, $W_{cat} = 20$ g/zona. $O/E = 0,2$. $N_2/E = 1,8 - S/E$.

4.3.3.3 Efecto de la relación O₂/etanol

Se observa un mayor valor de conversión de etanol cuanto mayor es la relación O/E, obteniéndose también un descenso en la selectividad a hidrógeno y un aumento en la selectividad a CO₂. Esto está en concordancia con los resultados publicados por De Lima y cols. (2008) usando también un catalizador Pt/CeZrO₂ al observarse que coalimentando oxígeno en lecho fijo, se mejoraba la estabilidad del catalizador desde el punto de vista de la conversión pero que la selectividad a hidrógeno se veía afectada ya que una fracción del hidrógeno formado se oxida a agua. Nuevamente y al igual que ocurría en el caso de variación de temperatura y variación de S/E, el producto principal de reacción es el etileno lo que indica que la reacción prioritaria es la deshidratación de etanol.

La mayor influencia respecto a la selectividad de los productos se ha encontrado para esta variable ya que al aumentar ligeramente dicha relación O/E (de 0,1 a 0,2) hay una leve disminución de la selectividad a etileno y demás productos carbonados y también un descenso de la selectividad a hidrógeno, debido a que el oxígeno introducido en exceso se emplea en quemar parte de estas sustancias producto.

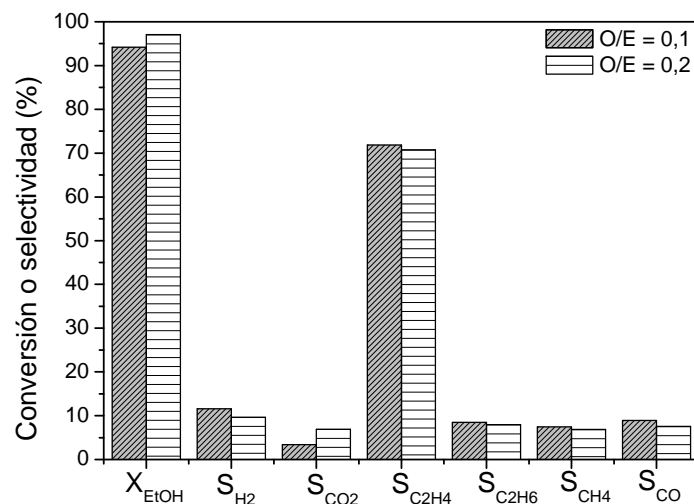


Figura 4.30. Influencia de la relación O_2 /etanol sobre la conversión de etanol y la selectividad a los principales productos de reacción en un RLFDZ con catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita. Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 650$ °C; $u_{r,2} = 3$, $W_{cat} = 20$ g/zona. $S/E = 1,5$. $N_2/E = 0,5$ -O/E.

4.3.3.4 Experimentos con bentonita calcinada

Se han realizado experimentos en RLFDZ con bentonita calcinada, en las mismas condiciones que los realizados con el catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita. En la Figura 4.31 se muestra la comparación de los resultados obtenidos con ambos sólidos para diferentes relaciones vapor de agua/etanol. De aquí se deduce que la bentonita tiene aproximadamente la misma actividad que el catalizador sintetizado por aglomeración. Se observa una evolución similar en ambos casos si bien el catalizador presenta algo más de actividad que la bentonita. El catalizador también da mayor selectividad a hidrógeno que la bentonita. Según este resultado, la mayor actividad del catalizador puede deberse a que la reacción de reformado de etanol tiene lugar en paralelo a la reacción dominante que es la deshidratación de etanol.

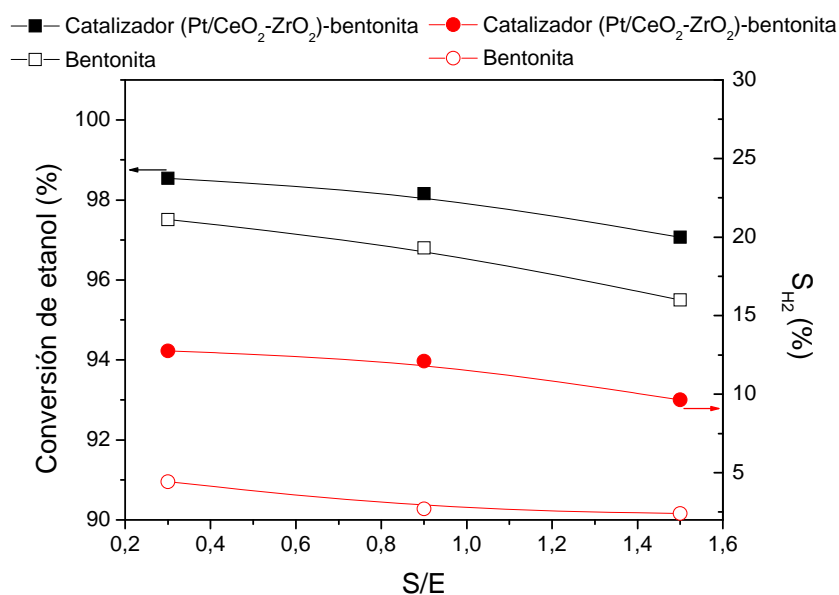


Figura 4.31. Comparación de la conversión de etanol y de la selectividad a hidrógeno usando catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita y usando bentonita para distintas relaciones S/E en un RLFDZ. Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 650$ °C; $u_{r2} = 3$; $W_{cat} = 20$ g/zona. $O/E = 0,2$. $N_2/E = 1,8 - S/E$.

4.3.3.5 Conclusiones

El comportamiento estable en RLFDZ se consigue para todas las condiciones experimentales estudiadas. No obstante, se aprecia que en todos los casos el proceso está muy desplazado a la deshidratación del etanol originando alta selectividad a etileno y selectividades a hidrógeno bajas comparadas con las obtenidas en el equilibrio termodinámico. Navarro y cols. (2005) al estudiar el reformado oxidativo de etanol sobre catalizadores de Pt soportados en alúmina modificados con Ce y La obtuvieron acetaldehído y etileno en los productos, lo que sugería que la reacción del etanol tenía lugar a través de la deshidrogenación y la deshidratación; tal y como ha sucedido en el presente estudio.

En cualquier caso, se abre una línea de optimización de las condiciones de operación con catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita (aumento de S/E y disminución de T) para mejorar la selectividad a hidrógeno, estando la estabilidad garantizada con la configuración de RLFDZ.

4.4 REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL SOBRE Ni/Al₂O₃

4.4.1 Estudio de la estabilidad del sistema

Una de las cuestiones más importantes, desde el punto de vista industrial, a la hora de llevar a cabo un proceso químico es si el catalizador utilizado presenta adecuada estabilidad o si la desactivación con el tiempo no es excesiva. Al igual que ocurría en el caso del reformado oxidativo de metano, el catalizador Ni/Al₂O₃ sufre desactivación debida a la formación de coque sobre su superficie. En el apartado 4.2.1 se ha corroborado la deposición de carbono desde el punto de vista termodinámico en las condiciones de trabajo del proceso. En este contexto, el uso de un RLFDZ podría presentar diversas ventajas respecto a la forma de trabajo habitual en coalimentación de los reactivos (RLF).

Se han realizado experimentos de coalimentación en las mismas condiciones que los llevados a cabo en RLFDZ. Para todos los casos estudiados al igual que ocurría para el catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita, se comprobó la viabilidad de alcanzar operación estable en el RLFDZ, frente a la pérdida constante de actividad en reactor de lecho fluidizado convencional (coalimentación de reactivos). Esto indica que se alcanza el equilibrio entre la formación de coque (en la zona superior del reactor) y la combustión (en la zona inferior del reactor) en la configuración de RLFDZ. A modo de ejemplo se muestra en la Figura 4.32 la comparación de los resultados obtenidos en un reactor de lecho fluidizado convencional (RLF), alimentando la mezcla vapor de agua/etanol/N₂/O₂ por la parte inferior del reactor; y un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ), en el que se alimenta la mezcla vapor de agua/N₂/O₂ por la parte inferior del reactor y el etanol en un punto intermedio del lecho para uno de los casos estudiados [650 °C; u_{r2} = 3; W_{cat} = 20 g/zona; O/E= 0,2; S/E= 1,5; N₂/E= 0,3]. En este ensayo se comprobó la viabilidad de alcanzar operación estable en el RLFDZ frente a la pérdida constante de actividad en coalimentación a pesar de trabajar con una relación S/E=1,5 (50%

de la estequiométrica para ESR), y también con baja proporción de oxígeno ($O/E=0,2$). En el caso de coalimentación, la desactivación del catalizador debida a la formación de coque se corroboró mediante análisis de muestras de sólidos por termogravimetría (TGA); observándose además un descenso significativo en el área BET en el catalizador usado en RLF respecto al usado en RLFDZ (Tabla 4.3).

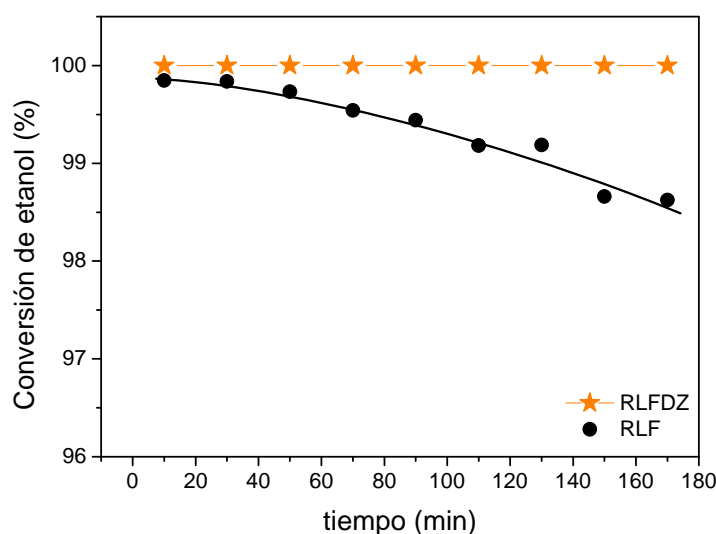


Figura 4.32. Evolución de la conversión de etanol con el tiempo para un RLF y para el RLFDZ con catalizador $1\%Ni/Al_2O_3$. Condiciones de operación: $T= 650\text{ }^\circ\text{C}$, $u_{r2} = 3$, $W_{cat} = 20\text{ g/zona}$. $O/E = 0,2$. $S/E=1,5$. $N_2/E = 0,3$. $W/F = 2,21\text{ g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$.

En cuanto a la distribución de productos también se ve muy influenciada por el tipo de configuración del reactor. La selectividad a H_2 obtenida en el caso de RLFDZ es mucho mayor que en RLF. Esto se explica porque en la configuración de RLFDZ el oxígeno se consume en la parte inferior del reactor para quemar el coque. Por consiguiente, como el etanol es alimentado a mitad del lecho, el hidrógeno obtenido como producto en esta zona no está en contacto con el oxidante en fase gas. Además en coalimentación, la reacción paralela de deshidratación de etanol está más favorecida, probablemente debido a la baja actividad del catalizador que se desactiva por coque en coalimentación, mientras que el RLFDZ permite mantener todo el tiempo una buena actividad y

selectividad. Como ejemplo se incluye en la Figura 4.33 la selectividad a productos para ambos tipos de reactores a 650 °C, $u_{r2} = 3$; relación E/O/S/N₂ = 1/0,2/1,5/0,3. Los valores para el RLFDZ se han tomado al alcanzarse el estado estacionario mientras que los del RLF se han tomado a las 3 h de reacción ya que no se obtenía un comportamiento estable debido a la desactivación del catalizador.

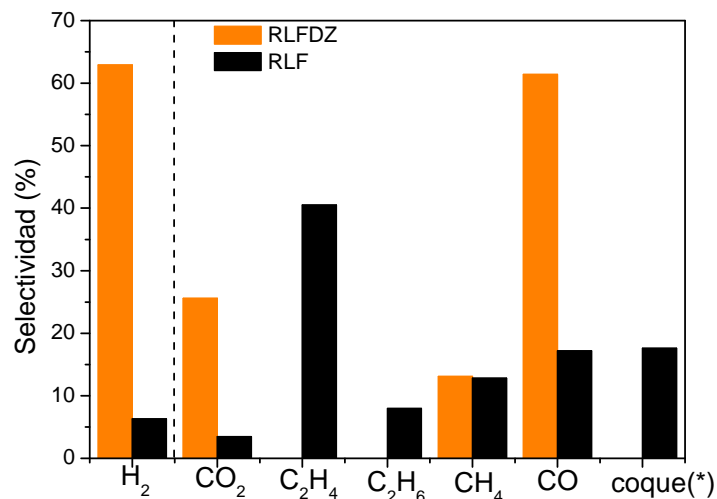


Figura 4.33. Distribución de productos para ambos tipos de reactores con catalizador 1%Ni/Al₂O₃. Condiciones de operación: $T = 650$ °C, $u_{r2} = 3$, $W_{cat} = 20$ g/zona. O/E = 0,2. S/E = 1,5. N₂/E = 0,3. $W/F = 2,21$ g·min/mmol.

(*) El coque se ha calculado por diferencia de carbono

Al hacer la alimentación separada del oxígeno y el etanol usando el RLFDZ, se consigue la obtención de hidrógeno (como en ESR) pero de manera estable, incluso a bajas relaciones S/E, por regeneración del catalizador en la zona oxidante del reactor.

4.4.2 Reactor de lecho fluidizado de dos zonas

Con la finalidad de estudiar el proceso de reformado oxidativo de etanol en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas, se realizaron una serie de experimentos para conocer cómo afectaban a la conversión de etanol y a las selectividades las principales variables de operación: temperatura, velocidad relativa en la zona de reacción (u_{r2}), relación vapor de agua/etanol (S/E) y relación O_2 /etanol (O/E) en los rangos indicados en la tabla 4.5; trabajando con WHSV entre 0,2 y 0,8 g EtOH/(g catalizador·h) en función de la velocidad relativa.

Tabla 4.5 Intervalo de estudio de las diferentes variables de operación en el reformado oxidativo de etanol sobre 1% Ni/Al₂O₃ en RLFDZ.

Temperatura (°C)	W_{cat} (g)	u_{r1}	u_{r2}	S/E	O/E
600-700	40	2	2,5-4	0,3-3	0-0,3

En todos los casos, se ha conseguido operación estable en aproximadamente 30 minutos de reacción trabajando con conversión total del etanol alimentado al igual que obtienen otros autores en rangos similares de trabajo (Fierro y cols., 2005; Srisiriwat y cols., 2009). Peela y Kunzru (2011) observaron que la conversión de etanol aumentaba con la temperatura y a partir de 500 °C se mantenía conversión total, mientras que Benito y cols. (2005) obtuvieron una conversión del 100% a temperaturas superiores a 600 °C. Precisamente el 100% es el valor que predice el equilibrio termodinámico para el rango de temperatura estudiado. Los resultados que se recogen a continuación corresponden a los valores obtenidos tras alcanzarse el estado estacionario. Como ya se ha comentado, para todos los casos la conversión de etanol fue del 100%, por lo que no se incluye la influencia de las diferentes variables sobre este parámetro en las gráficas mostradas a continuación.

4.4.2.1 Efecto de la velocidad relativa en la zona de reacción

En la Figura 4.34 se muestra la influencia de la velocidad relativa en la zona de reacción a 650 °C y $u_{r1} = 2$. La selectividad a hidrógeno (y CO) aumenta con el tiempo de contacto (menores valores de velocidad espacial en la zona de reacción), resultado que se corresponde con una menor selectividad a etileno, que se mostraría como un producto intermedio producido por la deshidratación de etanol. En vista de estos resultados se decidió trabajar en los estudios de las demás variables con un valor de velocidad relativa en la zona de reacción de 3; es decir, la máxima a la cual las selectividades $S_{C_2H_4}$ y $S_{C_2H_6}$ son nulas.

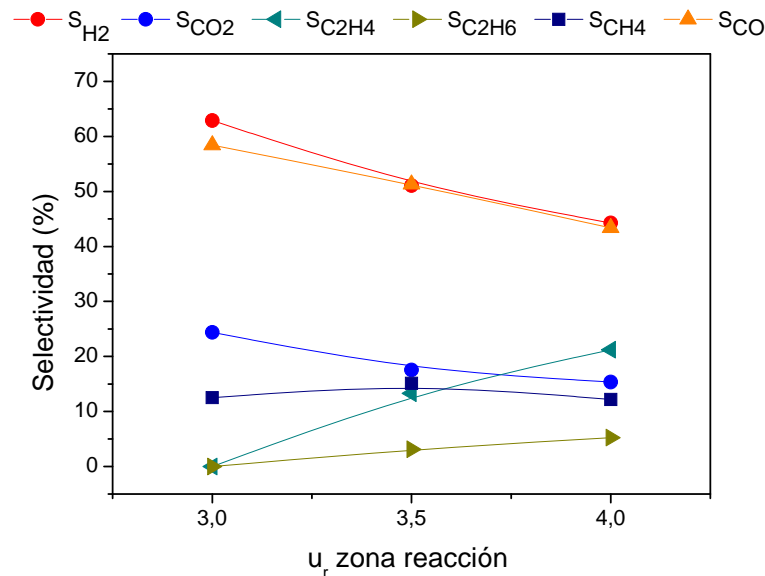


Figura 4.34. Influencia de la velocidad relativa en la zona de reacción sobre la selectividad a los principales productos de reacción en un RLFZ con catalizador 1%Ni/Al₂O₃. Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 650$ °C, $u_{r1} = 2$, $W_{cat} = 20$ g/zona.

A la vista de los resultados obtenidos al aumentar la velocidad relativa la reacción de deshidratación de etanol adquiere importancia como reacción consumidora de etanol, en detrimento de las reacciones de descomposición de etanol y de reformado de etanol en las que también se consume el etanol, en este caso para formar los productos de interés en el proceso de reformado oxidativo

de etanol, es decir, H₂, CO₂, y además CO y CH₄, cuya selectividad disminuye precisamente con el aumento de la velocidad relativa.

4.4.2.2 Efecto de la relación O₂/etanol

En la Figura 4.35 se muestra la influencia de la relación O₂/etanol observándose un mayor valor de selectividad a H₂ en el caso de trabajar sin O₂, pero en ese caso la S_{coque} = 18 %, mientras que en el resto de los experimentos no hay producción de coque. Por otro lado, al trabajar con una relación O/E de 0,1 además de tenerse una menor selectividad a H₂, está favorecida la reacción de producción de etileno y etano a costa de una menor producción de CO₂. Cuando se aumenta un poco más la relación O/E hasta 0,2 ya no se ve favorecida la reacción de deshidratación de etanol, de hecho ya no se produce etileno, teniendo una selectividad alta a H₂ y también a CO₂ si se compara con los dos casos anteriores. En cambio, si se sigue aumentando la relación O₂/etanol hasta 0,3, se produce una ligera disminución de la selectividad a H₂ comparada con el caso de 0,2. En este sentido, parece que si se introduce más oxígeno del necesario para la regeneración en la zona inferior del lecho éste termina consumiendo parte del hidrógeno producido en la reacción. Si se hace una comparación de los dos casos que mejores resultados han dado (O/E = 0,2 y 0,3) se observan selectividades a CO₂, CH₄ y CO muy similares entre sí con una selectividad a hidrógeno ligeramente mayor en el caso de 0,2 por lo que se eligió este valor de relación O₂/etanol para estudiar la influencia de las restantes variables en RLFDZ.

Otros autores (Peela y Kunzru, 2011) observaron también para reformado oxidativo de etanol un descenso de la selectividad a H₂, CO y CH₄ al aumentar la relación O/E debido a las reacciones de oxidación de estos productos para formar CO₂ y H₂O, al igual que ocurre en el caso del RLFDZ con el catalizador 1%Ni/Al₂O₃. Con el aumento en la relación O/E, la selectividad a productos indeseados disminuye pero la selectividad a hidrógeno se ve fuertemente afectada. En su caso estudiaron un rango más amplio de relaciones O/E (0-1,5)

de ahí que se vea más acusado el descenso de la selectividad a hidrógeno en su caso.

Biswas y Kunzru (2008) indicaron que a bajas concentraciones de O_2 , las reacciones de consumo de CO son más rápidas que las reacciones de formación de CO. A mayores relaciones O/E, la reacción de oxidación de CO está favorecida generando mayores cantidades de CO_2 , tal y como se observa en la gráfica de influencia de la relación O/E sobre la selectividad.

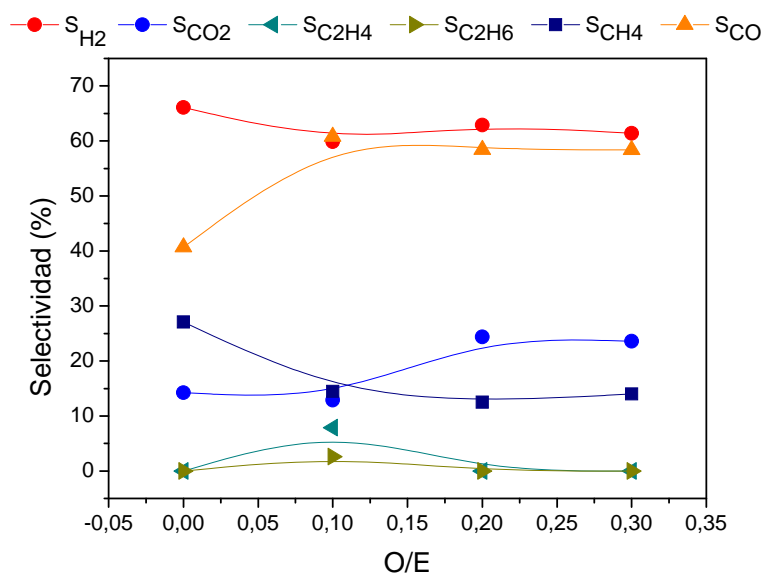


Figura 4.35. Influencia de la relación O_2 /etanol sobre la selectividad a los principales productos de reacción en un RLFZ con catalizador 1%Ni/ Al_2O_3 . Condiciones de operación: $t = 190$ min; $u_{r2} = 3$, $T = 650$ °C; $W_{cat} = 20$ g/zona. $S/E = 1,5$. $N_2/E = 0,5$ - O/E . $W/F = 2,21$ g·min/mmol.

4.4.2.3 Efecto de la temperatura

En cuanto a la influencia de la temperatura se observa en la Figura 4.36 que a la temperatura más baja estudiada (600 °C) está favorecida la reacción de deshidratación de etanol para formar etileno, subproducto de la reacción cuya selectividad a esta temperatura es de 30 %, en detrimento de la producción de H_2 y CO. Al aumentar la temperatura hasta 650 °C se produce una modificación sustancial de la distribución de productos, desapareciendo la producción de

etileno y etano, aumentando con ello la selectividad a CO y CH₄ así como la selectividad al producto de interés de la reacción que es el hidrógeno. Al aumentar hasta 700 °C la temperatura, la selectividad a CO₂ disminuye considerablemente en favor del aumento de la selectividad a CO manteniéndose la selectividad a hidrógeno que se tenía a 650 °C. En los demás experimentos se trabaja mayoritariamente a 650 °C porque se ha visto que la selectividad a hidrógeno es similar para 650 °C y 700 °C obteniéndose a 650 °C mayor selectividad a CO₂ y menor a CO.

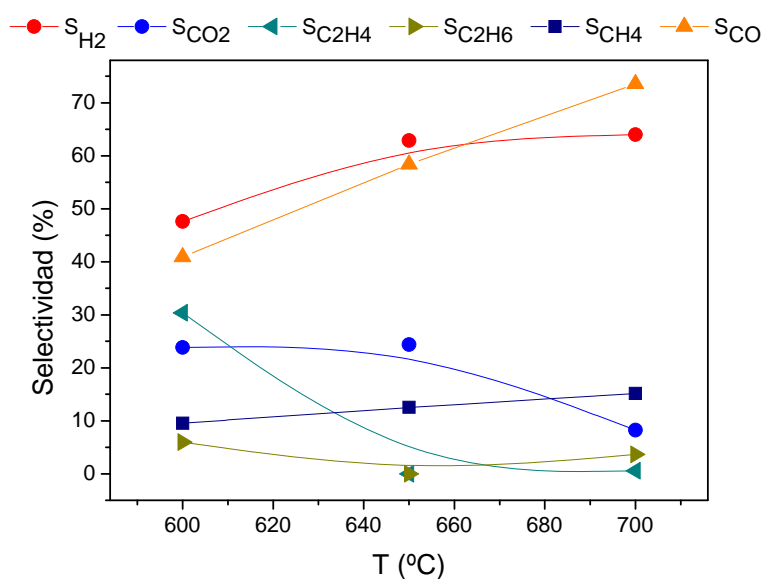


Figura 4.36. Influencia de la temperatura sobre la selectividad a los principales productos de reacción en un RLFDZ con catalizador 1%Ni/Al₂O₃. Condiciones de operación: $t = 190$ min; $u_{r2} = 3$, $W_{cat} = 20$ g/zona. $O/E = 0,2$. $S/E = 1,5$. $N_2/E = 0,3$. $W/F = 2,21$ g·min/mmol.

El aumento de la temperatura de reacción mejora la selectividad a H₂ y CO, lo que sugiere que las dos principales reacciones a temperaturas más elevadas son la descomposición y reformado de etanol. El etileno sólo fue detectado a la temperatura de reacción más baja, cuando la deshidratación de etanol es preferente sobre las reacciones de descomposición y de reformado. Esto es, el etanol se convierte igual al 100% en las tres temperaturas pero la reacción que consume el etanol es distinta en función de la temperatura. El

aumento de temperatura conlleva un aumento en la selectividad a CO y una disminución en la selectividad a CO₂ lo que sugiere que a temperaturas superiores adquiere mayor importancia la reacción endotérmica de water gas shift inversa (RWGS) ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), es decir, que el CO₂ formado en la reacción de reformado de etanol reacciona con parte del hidrógeno formado en esta reacción y en la de descomposición de etanol, para formar CO, de ahí que no haya un mayor aumento de la selectividad a H₂, ya que aunque se produzca más por estar favorecidas esas dos reacciones en lugar de la de deshidratación, también se consume más por la reacción de RWGS.

4.4.2.4 Efecto de la relación vapor de agua/etanol

El efecto de la relación S/E constituye un aspecto muy importante para el proceso objeto de estudio ya que los esfuerzos en el proceso de reformado oxidativo de etanol pueden orientarse hacia un proceso adecuado que inhiba la formación de coque y la producción de CO trabajando a valores de S/E tan bajos como sea posible. En la Figura 4.37 se muestra la influencia de la relación vapor de agua/etanol observándose que un aumento de la relación S/E favorece los productos del reformado de etanol (H₂ y CO₂), disminuyendo el etileno y el etano, manteniéndose estos dos últimos productos en cero para relaciones iguales o superiores a 1,2. En este aumento de la relación vapor/etanol, se aprecia que a partir de S/E = 1,5 se produce una disminución de la selectividad a CO y a CH₄. Se han estudiado relaciones aún con todo iguales o inferiores a la estequiométrica para reformado de etanol con vapor. Comas y cols. (2004) también observaron que la selectividad a hidrógeno se incrementaba con el aumento de la relación S/E. En su caso necesitaron trabajar a valores de S/E entre 1 y 6 mientras que en el presente caso se ha trabajado entre 0,3 y 3, obteniéndose mejores resultados sin necesidad de trabajar con valores tan altos de S/E. Dichos autores trabajan en lecho fijo y tienen una selectividad a coque del 30% para S/E = 1 y del 15% para S/E = 3,3; mientras que en el presente estudio al trabajar en RLFDZ se evita la formación neta de coque.

Para valores bajos de relación S/E las reacciones de consumo de etanol son la de reformado de etanol y la de descomposición en las que se forman CO, CH₄, H₂ y CO₂, pero también en gran medida la de deshidratación por el alto valor de selectividad a etileno (30%) obtenido para el valor S/E = 0,3. Para valores S/E más altos se favorecen las dos primeras reacciones en detrimento de la de deshidratación, de ahí el descenso en el etileno producido hasta ser nulo para valores de S/E = 1,2. Este descenso del etileno al aumentar la relación S/E se debe a que la reacción por la que se produce el etileno, esto es, la reacción de deshidratación de etanol no está favorecida en presencia de agua (De Lima y cols., 2008). Concretamente a partir de este valor de relación S/E además de la desaparición de los C₂ se observa un descenso en las selectividades de CO y CH₄ manteniéndose la tendencia de aumento de H₂ y CO₂. Este comportamiento es debido a que la reacción de consumo de etanol más importante para esos valores S/E es la de reformado de etanol que produce H₂ y CO₂ en lugar de la de descomposición de etanol; lo que explica el aumento en las selectividades de estos dos productos.

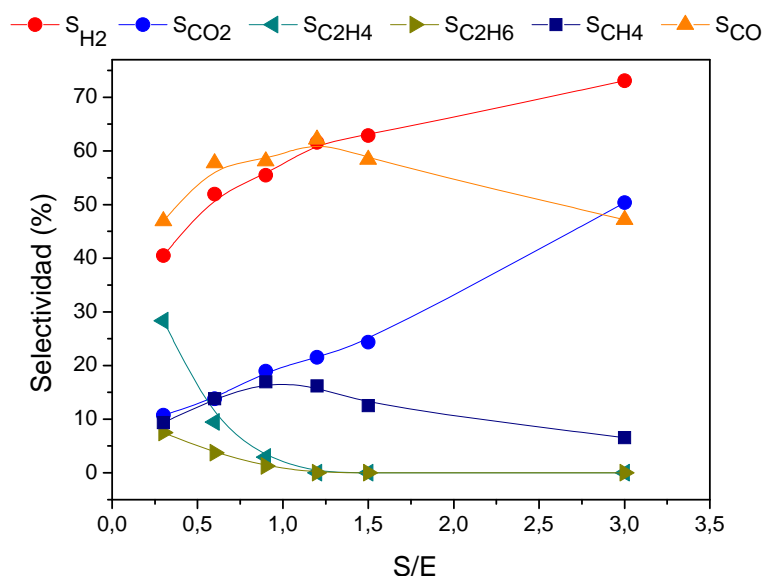


Figura 4.37. Influencia de la relación vapor de agua/etanol sobre la selectividad a los principales productos de reacción en un RLFZ con catalizador 1%Ni/Al₂O₃. Condiciones de operación: $t = 190$ min; $T = 650$ °C; $u_{r,2} = 3$, $W_{cat} = 20$ g/zona. $O/E = 0,2$. $N_2/E = 1,8 - S/E$. $W/F = 2,21$ g·min/mmol.

4.4.2.5 Comparación de los resultados obtenidos con otros sistemas de reacción

Como conclusión a este apartado, se presenta en la Figura 4.38 una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo para reformado oxidativo de etanol en reactores de lecho fluidizado de dos zonas usando el catalizador 1%Ni/Al₂O₃, y otros resultados reportados en literatura con distintos catalizadores y sistemas experimentales. En dicha gráfica se compara el rendimiento a hidrógeno calculado según la ecuación 2.13 en función de la relación O₂/etanol (O/E):

$$Y_{H_2/(EtOH+H_2O)}^* = \frac{F_{H_2}^s}{(3 + S/E) \cdot F_{EtOH}^e}$$

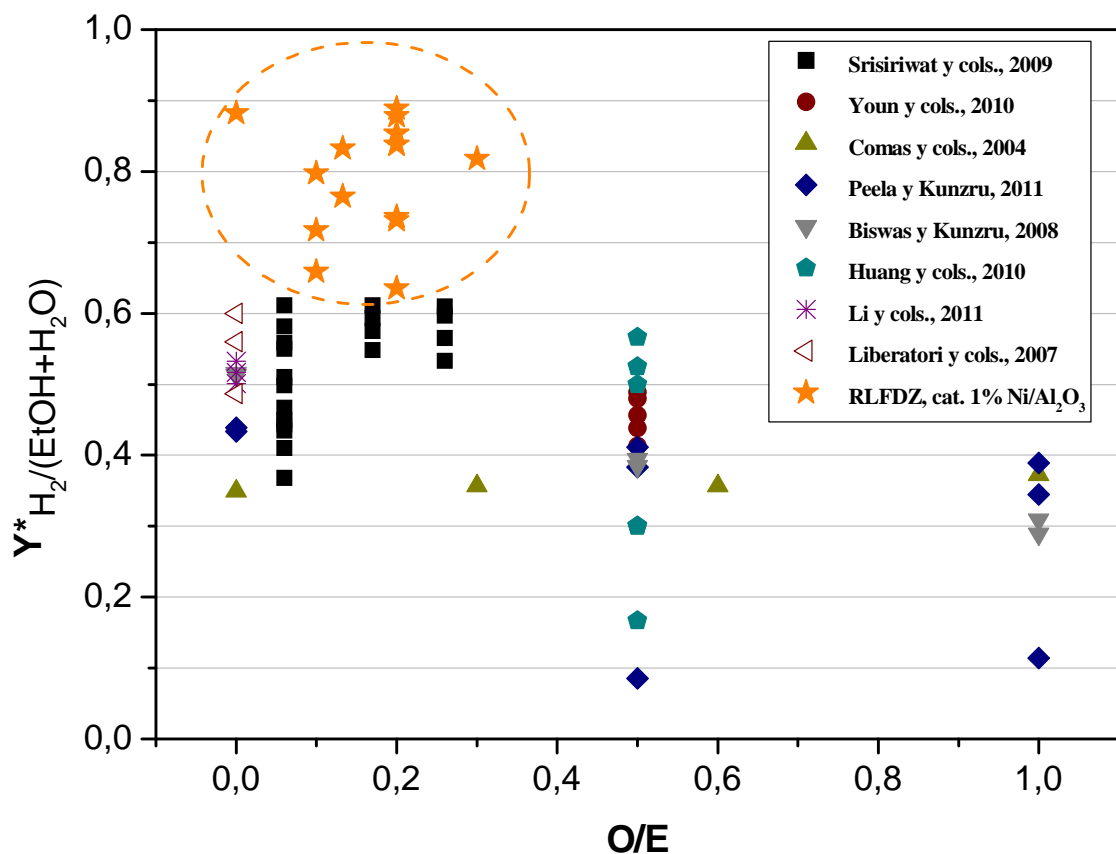


Figura 4.38. Comparación entre los mejores resultados obtenidos en el presente trabajo y los resultados de otros autores encontrados en literatura.

La mayoría de los autores trabajan en lecho fijo con diferentes catalizadores principalmente basados en níquel: Srisiriwat y cols. (2009) utilizan catalizadores de Ni/Al₂O₃ sin y con promotores de CeO₂, ZrO₂ y CeO₂-ZrO₂; Youn y cols. (2010) catalizadores de Ni soportados en óxidos metálicos estabilizados; Comas y cols. (2004) catalizadores Ni/Al₂O₃; Biswas y Kunzru (2008) utilizaron catalizadores Ni-CeO₂-ZrO₂; Li y cols. (2011) catalizadores Ni/ZrO₂; Liberatori y cols. (2007) catalizadores Ni/Al₂O₃ adicionando La o Ag. Otros autores utilizan como sistema un microreactor como Peela y Kunzru (2011) usando catalizadores de Rh, y Huang y cols. (2010) con catalizadores Co/Al₂O₃ y Co/Fe/Al₂O₃ en un microreactor de lecho fijo.

En la mayoría de los casos que se presentan en la Figura 4.38 se ha observado desactivación del catalizador por coque, mientras que en el RLFDZ se consigue un sistema continuo y estable permitiendo al mismo tiempo obtener un alto rendimiento a hidrógeno trabajando con relaciones O/E bajas en comparación con algunas de las encontradas en literatura, y también con relaciones S/E bajas (inferiores en la mayoría de los experimentos a la estequiométrica) como se ha visto en los resultados presentados en este capítulo (0,3-3) mientras que en la mayoría de la literatura encontrada utilizan relaciones S/E iguales o superiores a la estequiométrica (3-8).

Cuanto menor es la relación O/E el sistema es más inestable, no autotérmico y más fácil la formación de coque. Por esa razón se observa, en la comparación realizada en la Figura 4.38, que utilizando el RLFDZ se está consiguiendo operación estable aún trabajando en la zona más propensa a la inestabilidad. Únicamente el punto correspondiente a resultados en RLFDZ con O/E = 0 presenta comportamiento inestable, con una formación neta de 18% de coque en 190 minutos, como se ha indicado en el apartado 4.4.2.2. Además se están obteniendo valores de rendimiento a hidrógeno referido a etanol más agua muy superiores a los que obtienen otros autores en su caso trabajando a relaciones O/E mucho mayores.

4.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON AMBOS CATALIZADORES EN RLFDZ

Para todos los experimentos realizados los resultados obtenidos con el catalizador 1%Ni/Al₂O₃ han sido notablemente mejores que los obtenidos con el catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita, tanto en conversión como en selectividad. Por un lado, la conversión alcanzada con el catalizador 1%Ni/Al₂O₃ ha sido del 100% en todos los casos (que coincide con la conversión de equilibrio), mientras que para el catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita los valores han sido ligeramente inferiores aunque siempre superiores al 90% para todos los casos estudiados. En cualquier caso los resultados obtenidos con este último catalizador se han obtenido trabajando con menor relación W/F. La diferencia más notable entre ambos catalizadores se encuentra en la distribución de productos. Mientras que con el catalizador 1%Ni/Al₂O₃ se obtiene una alta selectividad a hidrógeno y muy baja selectividad a etileno (incluso nula en muchas de las condiciones de reacción estudiadas), con el catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita se obtiene una elevada selectividad a etileno (subproducto de la reacción) y muy baja selectividad a hidrógeno. Además las selectividades de CO₂, CO y CH₄ son superiores cuando se usa el catalizador 1%Ni/Al₂O₃. Los resultados obtenidos indican que la reacción predominante, si se utiliza el catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita, es la de deshidratación de etanol para formar etileno y agua. Mientras que cuando se realiza el proceso de reformado oxidativo sobre el catalizador 1%Ni/Al₂O₃ las reacciones predominantes son las de descomposición de etanol y la reacción de reformado cuyos productos son precisamente H₂, CO, CH₄ y CO₂.

A continuación se muestran las gráficas de comparación de ambos catalizadores en función de las diferentes variables de operación estudiadas.

4.5.1 Efecto de la temperatura

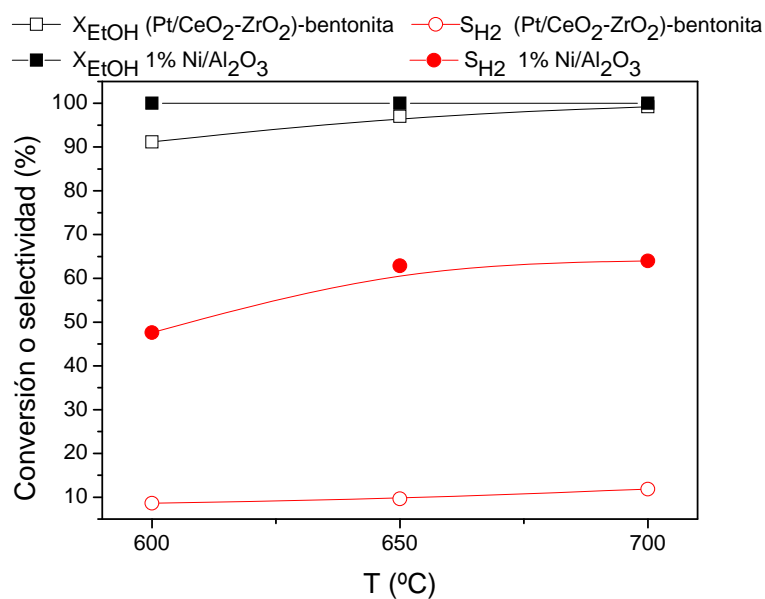


Figura 4.39. Comparación de la conversión de etanol y la selectividad a H₂ para ambos catalizadores en RLFZ a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: $u_{r2} = 3$. $W_{cat} = 20g/zona$. $S/E = 1,5$. $O/E = 0,2$. $N_2/E = 0,3$.

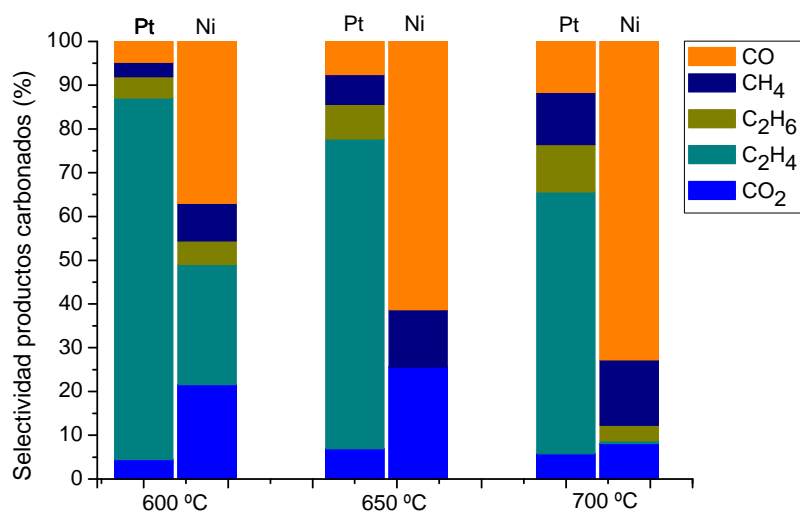


Figura 4.40. Comparación de la selectividad a productos carbonados para ambos catalizadores en RLFZ a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: $u_{r2} = 3$. $W_{cat} = 20g/zona$. $S/E = 1,5$. $O/E = 0,2$. $N_2/E = 0,3$.

En cuanto a la influencia de la temperatura se muestran en las figuras 4.39 y 4.40 los resultados obtenidos con ambos catalizadores en función de la temperatura. Se puede apreciar que el aumento de la temperatura mejora la actividad del catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita. Por el contrario, el catalizador Ni/Al₂O₃ mejora en la selectividad a hidrógeno.

4.5.2 Efecto de la relación vapor de agua/etanol

En las figuras 4.41 y 4.42 se muestran los resultados obtenidos con ambos catalizadores en función de la relación S/E. El aumento de esta variable mejora la selectividad a hidrógeno para el catalizador Ni/Al₂O₃.

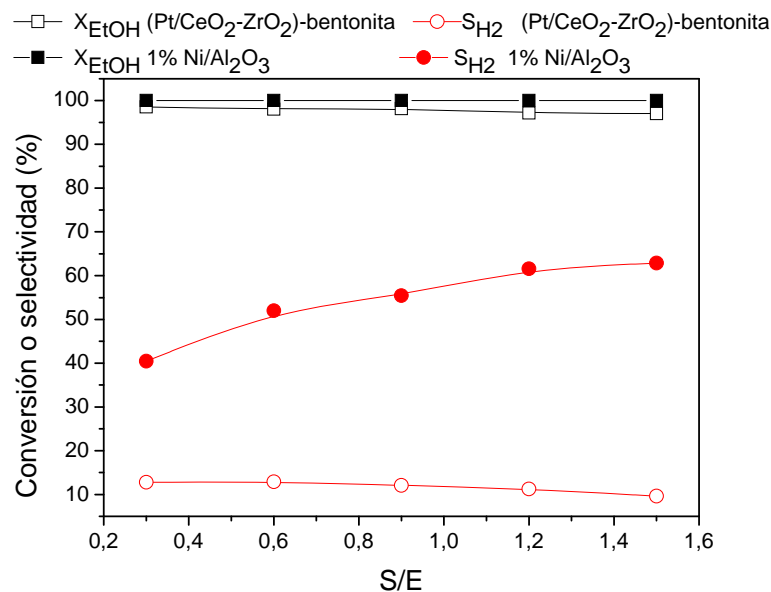


Figura 4.41. Comparación de la conversión de etanol y la selectividad a H₂ para ambos catalizadores en RLFDZ a diferentes S/E. Condiciones de operación: T = 650 °C, u_{r2} = 3. W_{cat} = 20g/zona. O/E = 0,2. N₂/E = 1,8 - S/E.

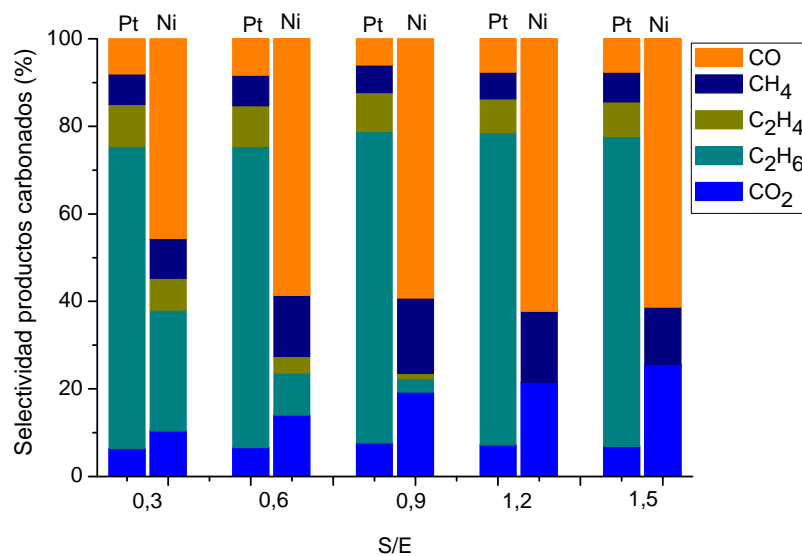


Figura 4.42. Comparación de la selectividad a productos carbonados para ambos catalizadores en RLFDZ a diferentes S/E. Condiciones de operación: $T= 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $u_{r2} = 3$. $W_{cat} = 20\text{g/zona}$. $O/E = 0,2$. $N_2/E = 1,8 - S/E$.

4.5.3 Efecto de la relación O₂/etanol

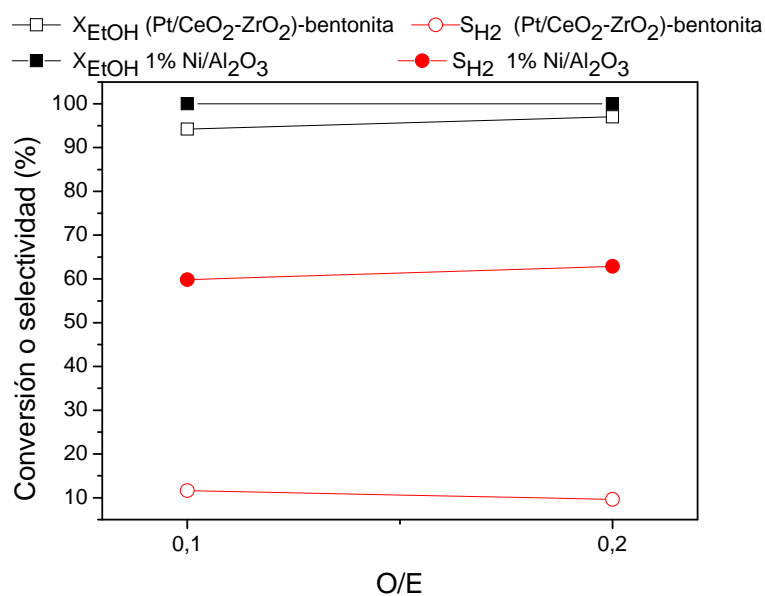


Figura 4.43. Comparación de la conversión de etanol y la selectividad a H₂ para ambos catalizadores en RLFDZ a diferentes O/E. Condiciones de operación: $T= 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $u_{r2} = 3$. $W_{cat} = 20\text{g/zona}$. $S/E = 1,5$. $N_2/E = 0,5 - O/E$.

En cuanto a la influencia de la relación O/E se muestran en las figuras 4.43 y 4.44 los resultados obtenidos con ambos catalizadores. Para el rango que se compara, la influencia es muy baja.

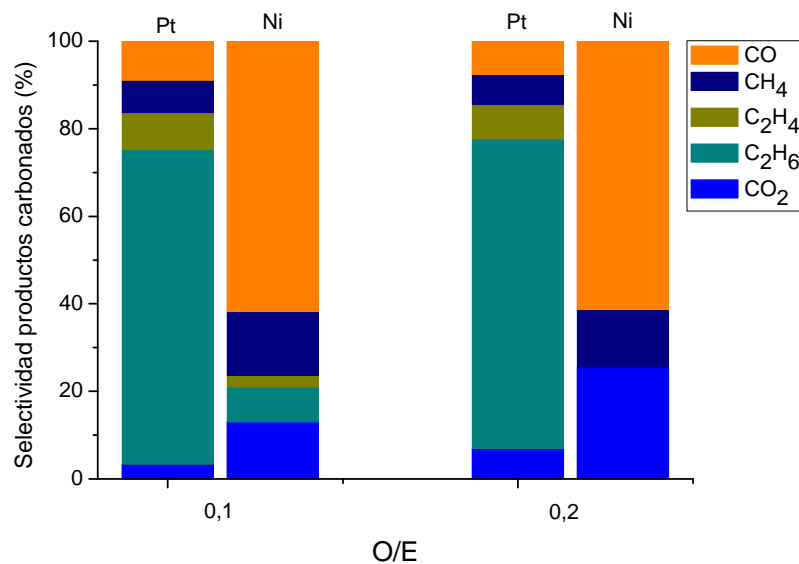


Figura 4.44. Comparación de la selectividad a productos carbonados para ambos catalizadores en RLFDZ a diferentes O/E. Condiciones de operación: $T= 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $u_{r,2} = 3$. $W_{cat} = 20\text{g/zona}$. $S/E= 1,5$. $N_2/E = 0,5 - O/E$.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1 RESUMEN	213
5.2 CONCLUSIONES	215
5.2.1. <i>Reformado oxidativo de metano</i>	<i>216</i>
5.2.2. <i>Reformado oxidativo de etanol</i>	<i>219</i>

5.1 RESUMEN

El trabajo realizado se enmarca dentro de la línea de investigación que tiene como finalidad el desarrollo de nuevos reactores catalíticos más eficaces y seguros en la industria química y se ha desarrollado en el grupo de investigación CREG (Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group), en su sección perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). En concreto, se ha estudiado la viabilidad de producción y purificación de hidrógeno, para su aplicación como vector energético alternativo a los combustibles fósiles tradicionales, mediante reformado en reactores con separación de zonas de regeneración-reacción.

El reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) desarrollado por el grupo CREG posibilita la alimentación de agente reductor (reactivo) y oxidante (regenerador) a diferentes alturas del lecho. En dicho reactor, habitualmente el oxígeno es alimentado junto a un gas inerte por la parte inferior del lecho de forma que oxida el sólido y/o quema el coque presente en esa zona (zona oxidante o de regeneración). Este sólido, debido a su intensa mezcla característica de los lechos fluidizados, es transportado hasta la zona superior (zona reductora o de reacción), donde se alimenta el reactante y el sólido regenerado en la parte inferior es activo para llevar a cabo la reacción, perdiendo actividad a medida que transcurre la misma. El sólido desactivado circulará nuevamente a la parte oxidante, repitiéndose el ciclo y permitiendo una operación continua. En trabajos previos, este reactor se ha mostrado como una alternativa muy interesante en procesos de oxidación selectiva de olefinas (produciéndose un gran aumento en la selectividad a productos deseados) y de deshidrogenación catalítica (regenerándose 'in situ' y de forma continua, en la zona oxidante, el catalizador en el que se deposita coque en la zona de reacción).

A lo largo de este trabajo se ha analizado la viabilidad de la aplicación de los reactores de lecho fluidizado de dos zonas a los procesos de reformado: reformado oxidativo de metano con vapor y reformado oxidativo de etanol con vapor.

Para conseguir el correcto funcionamiento del sistema es necesario que el catalizador, además de tener buena actividad y selectividad para la reacción estudiada, presente un adecuado comportamiento fluidodinámico. Con este fin, se han sintetizado, para llevar a cabo las reacciones citadas diversos catalizadores. Dichos catalizadores están principalmente basados en níquel, ya que son los más económicos aunque también los que presentan más problemas de desactivación por coque en las reacciones objeto de estudio. El uso del RLFDZ puede resultar por ello más ventajoso que un reactor de lecho fluidizado convencional (RLF) donde se coalimenta oxígeno y reactante por la parte inferior. Un catalizador 1%Ni/Al₂O₃ y un catalizador 2,5% Ni/Al₂O₃, sintetizados ambos a través de un método de impregnación a humedad incipiente, se utilizaron para el reformado oxidativo de metano. Un catalizador 1%Ni/Al₂O₃ sintetizado por el mismo método se utilizó también para el reformado oxidativo de etanol. Por su parte, otro catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita se preparó mediante un proceso de aglomeración del catalizador precursor Pt(1,2%)/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ con una arcilla (bentonita), para así disponer de un sólido con un adecuado tamaño de partícula y resistencia mecánica apto para el trabajo en reactor de lecho fluidizado. Este catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita se utilizó para el reformado oxidativo de etanol.

Con objeto de obtener información sobre la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados en este estudio, éstos se han caracterizado empleando diversas técnicas: adsorción de nitrógeno para determinación de la superficie específica BET, análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), reducción a temperatura programada (TPR).

Para una mejor comprensión del proceso se ha realizado un estudio paramétrico para evaluar la influencia de las principales variables de operación: temperatura, velocidad relativa respecto a la de mínima fluidización y relación entre caudales alimentados de los reactantes ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ en el reformado oxidativo de metano; y vapor de agua/etanol (S/E) y oxígeno/etanol (O/E) en el reformado oxidativo de etanol).

Se ha llevado a cabo un estudio de la estabilidad del sistema para ambos procesos realizando experimentos de coalimentación en RLF en las mismas condiciones que los realizados en RLFDZ, con el fin de comprobar si el catalizador pierde actividad al trabajar en ambos modos de contacto.

Se ha realizado la simulación de equilibrio termodinámico de cada una de las reacciones estudiadas usando el programa Hysys para conocer las conversiones y las selectividades de equilibrio para las condiciones que se estudiaron experimentalmente. También se ha realizado el cálculo de los depósitos carbonosos que se forman en condiciones de equilibrio termodinámico para cada uno de los dos procesos considerados en condiciones iguales a las experimentales.

Finalmente, se han comparado los resultados obtenidos en las distintas reacciones usando el RLFDZ con los obtenidos por otros autores en distintos sistemas de reacción utilizando catalizadores similares a los de este estudio en cada caso.

5.2 CONCLUSIONES

Como resumen de los resultados de esta memoria y, a modo de síntesis, se citan en este apartado las principales conclusiones extraídas para los dos procesos estudiados.

5.2.1. Reformado oxidativo de metano

- Los dos catalizadores empleados en esta reacción poseen propiedades adecuadas para la fluidización y la circulación del sólido, tras seleccionar el intervalo adecuado de tamaño de partícula, así como una buena resistencia mecánica.
- El catalizador 1%Ni/Al₂O₃ ha mostrado estabilidad durante la operación en RLFDZ pero también una baja actividad, que se ha atribuido a la baja carga de níquel. Por ello se requiere aumentar la masa de componente activo catalíticamente por unidad de caudal de reactivo procesado (W/F). Para esto se preparó un catalizador con mayor carga de níquel para realizar experimentos en RLFDZ y comprobar su eficacia en el proceso de reformado oxidativo de metano.
- El catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃ se ha comportado de forma estable en RLFDZ y, en el intervalo de las condiciones de estudio no presenta desactivación ni sinterización; obteniendo, en la mayoría de los casos, valores de conversión de metano no muy alejados de la conversión de equilibrio.
- Para los dos catalizadores utilizados se observó, mediante análisis TEM, formación neta de coque en el catalizador al trabajar en RLF, mientras que con el RLFDZ el coque neto formado fue prácticamente nulo. Esta evidencia permite explicar el proceso de desactivación del catalizador cuando se opera en un RLF. No se observaron evidencias de la presencia de coque en las muestras de catalizador tras ser usado en RLFDZ pero sí en las muestras tras ser usado en RLF, predominando la formación de coque en forma de aglomerado en lugar de en forma de nanofibras.
- Se ha verificado la operación estable en el RLFDZ, frente a la pérdida constante de actividad en el RLF para todos los casos estudiados. La distribución de productos también se vió influenciada por el tipo de configuración del reactor; obteniéndose una mayor selectividad a H₂ en

el caso de RLFDZ. Este resultado se debe a que el hidrógeno obtenido como producto en la zona de reacción no está en contacto con el oxidante en fase gas, o si llega oxígeno a la parte superior es siempre menor que en el experimento homólogo de coalimentación. Trabajando con el RLF se tiene en todos los casos una selectividad a coque distinta de cero, mientras que usando el RLFDZ no se observó formación neta de coque. La selectividad a CO obtenida con el modo de coalimentación fue inferior a la obtenida con el RLFDZ mientras que para el CO₂ ocurre lo contrario, debido a que tiene lugar en mayor extensión la reacción de Boudouard y la reacción de combustión del metano.

- La conversión de metano se ha visto muy influenciada por la temperatura. De hecho aumentando esta variable 100 °C (de 750 a 850 °C) se observó un aumento pronunciado de la conversión desde el 84% hasta el 98%. Además consiguiendo un aumento en las selectividades a H₂ y CO. Teniendo en cuenta los mejores resultados obtenidos trabajando a 850 °C se realizó el estudio del efecto de las relaciones de reactantes (H₂O/O₂ y H₂O/CH₄) a 850 °C.
- La conversión de metano también se ha visto muy influenciada por la relación H₂O/O₂. Se apreció una brusca disminución al aumentar esta variable, pasando de un valor de 97,4 % para baja relación H₂O/O₂ (= 1) a 77% para alta relación H₂O/O₂ (= 4), acompañada de un aumento considerable en las selectividades a CO e H₂. Al observar la variación de la conversión de metano con el tiempo para las cinco relaciones estudiadas se constató una pérdida de conversión en los primeros minutos de reacción, que en el caso de las relaciones más bajas fue prácticamente nula, pero que al trabajar con una relación H₂O/O₂ =4 fue muy acusada, tanto en cantidad como en el tiempo de duración siendo a lo largo de los primeros 90 minutos. Posteriormente a ese primer intervalo de tiempo se observó estabilidad para todas las relaciones estudiadas.

- En los experimentos realizados en RLFDZ con el catalizador 2,5%Ni/Al₂O₃ se ha trabajado en un rango de relaciones H₂O/CH₄ muy bajo (0,5-1,83) sin formación de coque y con valores de conversión por encima del 95%. Cabe destacar que aún con una relación H₂O/CH₄ muy baja (0,5), el sistema es capaz de ser estable y mantener la conversión de metano cercana al equilibrio.
- La selectividad a H₂ se ve muy influenciada por la relación H₂O/O₂ aumentando desde un valor de 55% hasta 79% en el rango estudiado. El resto de variables han afectado muy poco a la selectividad a H₂.
- La selectividad a CO se ha visto especialmente influenciada por la relación H₂O/CH₄ mostrando una brusca disminución desde un valor de 81% hasta 68% debido a que tiene lugar en mayor extensión la reacción WGS.
- La variable que menos influencia ha presentado en los intervalos estudiados ha sido la velocidad relativa, siendo reseñable la disminución de la conversión de metano con el aumento de la velocidad como cabía esperar, debido al descenso de W/F y al aumento del tamaño de las burbujas con el caudal.
- Los resultados de los experimentos realizados en RLFDZ se encuentran en una zona de alta conversión de metano y alto rendimiento a hidrógeno, superando a la mayoría de los resultados de bibliografía en los que se usaban catalizadores de níquel. Se han obtenido al trabajar en dos zonas, valores de $Y_{H_2/(CH_4+H_2O)}^*$ entre 0,52 y 0,87 para valores de X_{CH_4}/X_{eq} superiores a 0,85 para la mayoría de los casos.
- Los altos valores de rendimiento a hidrógeno $Y_{H_2/(CH_4+H_2O)}^*$ en este trabajo corresponden a selectividades a hidrógeno menores a las del equilibrio. Sin embargo, las bajas relaciones H₂O/CH₄ utilizadas respecto a las convencionalmente usadas en el resto de trabajos encontrados en bibliografía llevan a esos buenos resultados de $Y_{H_2/(CH_4+H_2O)}^*$.

- Se han estudiado los procesos de reformado convencional y oxidación parcial en RLFDZ para comparar con el reformado oxidativo de metano. Se ha observado que el proceso de reformado oxidativo es el más adecuado con este modo de contacto ya que se consiguen resultados de conversión y selectividades muy cercanos al equilibrio, sin desactivación neta aparente. Por el contrario, en los otros dos procesos aparte de obtenerse valores de conversión y selectividades inferiores existe también desactivación: por coque (en el caso del reformado) y por oxidación del níquel (en el caso de la oxidación parcial).
- Dado que el oxígeno y el hidrocarburo al trabajar con el RLFDZ se alimentan en zonas diferentes, se reduce el riesgo de caer en condiciones de formación de atmósferas explosivas.
- La reacción y la regeneración del catalizador tienen lugar en el mismo recipiente, pudiendo trabajar de forma más compacta y operando en modo continuo.

5.2.2. Reformado oxidativo de etanol

- Los dos catalizadores empleados en esta reacción poseen propiedades adecuadas para la fluidización y la circulación del sólido, tras seleccionar el intervalo de tamaño de partícula, así como una buena resistencia mecánica.
- Para ambos catalizadores estudiados el comportamiento estable en RLFDZ se reproduce para todas las condiciones experimentales estudiadas. No obstante usando el catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita, se aprecia en todos los casos que el proceso está muy desplazado hacia la deshidratación del etanol originando alta selectividad a etileno y baja selectividad a hidrógeno.

- Usando el catalizador 1%Ni/Al₂O₃ en RLFDZ se ha obtenido conversión de etanol del 100% para todos los casos estudiados.
- Se han conseguido resultados estables con los valores de vapor de agua/etanol (S/E) estudiados y operación continua sin desactivación neta del catalizador en RLFDZ, mostrando la viabilidad de esta configuración de reactor para llevar a cabo este proceso; mientras que en RLF se produce desactivación con el tiempo.
- Para los dos catalizadores utilizados se observó por termogravimetría (TGA) formación neta de coque al trabajar en RLF, mientras que en el RLFDZ el coque neto formado es prácticamente nulo. Esta evidencia permite explicar el proceso de desactivación del catalizador cuando se opera en un RLF. La misma conclusión pudo obtenerse al realizarse un estudio de TEM al catalizador tras su uso en reacción, donde no se observaron evidencias de la presencia de coque en las muestras de catalizador tras ser usado en RLFDZ pero sí en las muestras tras ser usado en RLF. En el caso del catalizador 1%Ni/Al₂O₃ predomina la formación de nanofibras mientras que en el catalizador (Pt/CeO₂-ZrO₂)-bentonita predomina la formación de coque en forma de aglomerado.
- Para ambos catalizadores se apreció también una caída significativa en la superficie BET en el catalizador tras su uso en RLF comparado con el usado en RLFDZ, explicable por la gran formación de coque observada en TGA y TEM.
- Usando el catalizador 1%Ni/Al₂O₃ en RLFDZ se han obtenido mejores resultados que los encontrados en bibliografía, trabajando con relaciones S/E menores que la estequiométrica y menores que las usadas habitualmente, y teniendo además una mayor formación de productos del reformado (H₂ y CO₂) sin formación de subproductos (etileno y etano). Se ha alcanzado una operación estable sin deposición neta de coque a pesar de trabajar en la zona termodinámicamente favorable a la formación de coque. De hecho, los valores del rendimiento a hidrógeno

global $Y_{H_2/(EtOH+H_2O)}^*$ obtenidos con el RLFDZ se encuentran en el rango entre 0,6 y 0,9. Se han llegado a obtener valores de rendimiento a hidrógeno en base a etanol más agua de 0,89 ($T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$; $S/E=0,6$; $O/E=0,2$).

- La selectividad a H_2 se ve claramente afectada por las condiciones de operación. Una velocidad relativa mayor que 2 produce un descenso en la selectividad. La temperatura óptima se encontró en el intervalo entre 650-700 $^\circ\text{C}$. El incremento en la relación S/E favorece los productos de reformado de etanol con vapor (H_2 y CO_2), disminuyendo etileno y etano. Se han usado relaciones S/E menores que la estequiométrica para el reformado de etanol con vapor, obteniendo una selectividad a H_2 de hasta 73% y una selectividad a CO_2 del 50%.
- Se hace necesario el uso de oxígeno aunque sea una pequeña cantidad (se ha trabajado con relaciones oxígeno/etanol muy bajas), para evitar la formación de coque, ya que en ensayos realizados sin oxígeno se formaba coque ($S_{\text{coque}} \approx 18\%$, para un $t= 190\text{min}$, calculado por balance de carbono).
- La utilización del RLFDZ, con alimentación de oxígeno en la parte inferior del lecho para regenerar “in situ” el catalizador quemando el coque depositado sobre él, supone una importante diferencia respecto al reformado oxidativo convencional en el que se quema reactivo. Así se ha conseguido obtener un proceso continuo con funcionamiento estable (incluso trabajando con relaciones S/E menores a las habituales) y elevada selectividad a hidrógeno.

REFERENCIAS

Akande, A.J., Idem, R.O., Dalai, A.K. *Synthesis, characterization and performance evaluation Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production.* Appl. Catal. A: Gen., 287 (2005) 159–175.

Alberton, A.L., Souza, M.M.V.M., Schmal, M. *Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts.* Catal. Today, 123 (2007) 257-264.

Alvarez-Galvan, M.C., Mota, N., Ojeda, M., Rojas, S., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G. *Direct methane conversion routes to chemicals and fuels.* Catal. Today, 171 (2011) 15-23.

Aarmor, J.N. *The multiple roles for catalysis in the production of H₂.* Appl. Catal. A: Gen., 176 (1999) 159-176.

Balat, M., Balat, M. *Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen.* Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 3589-3603.

Ball, M., Wietschel, M. *The future of hydrogen-opportunities and challenges.* Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 615-627.

Balta, M.T., Dincer, I., Hepbasli, A. *Thermodynamic assessment of geothermal energy use in hydrogen production.* Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 2925-2939.

Barroso, M.N., Gomez, M.F., Arrua, L.A., Abello, M.C. *Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts* Appl. Catal. A: Gen., 304 (2006) 116–123.

Bartholomew, C.H. *Sintering kinetics of supported metals: new perspectives from a unifying GPLE treatment*. Appl. Catal., 107 (1993) 1-57.

Batista, M.S., Santos, R.K.S., Assaf, E.M., Assaf, J.M., Ticinanelli, E.A. *High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts*. J. Power Sources, 134 (2004) 27-32.

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

Bion, N., Epron, F., Duprez, D. *Bioethanol reforming for H₂ production. A comparison with hydrocarbon reforming*. Catalysis (Spivey JJ, Dooley KM, editors), 22 (2010) 1-55.

Biswas, P., Kunzru, D. *Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst*. Chem. Eng. J., 136 (2008) 41-49.

Bobrova, I.I., Bobrov, N.N., Chesnokov, V.V., Parmon, V.N. *Catalytic steam reforming of methane: new data on the contribution of homogeneous radical reactions in the gas phase: II. A ruthenium catalyst*. Kinet. Katal. (Kinetics and Catalysis), 42 (2001) 805-812.

Cai, X., Dong, X., Lin, W. *Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported on CuO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃*. J. Nat. Gas Chem., 15 (2006) 122-126.

Callejas, C., Soler, J., Herguido, J., Menéndez, M., Santamaría, J. *Catalytic dehydrogenation of n-butane in a fluidized bed reactor with separate coking and regeneration zones*. Stud. Surf. Sci. Catal., 130 (2000) 2717-2722.

Castells, X.E., *Tratamiento y valorización energética de residuos*. Ediciones Díaz de Santos, (2005).

Cheekatamarla, P.K., Epling, W.S., Lane, A.M. *Selective low temperature removal of carbon monoxide from hydrogen rich fuels over Cu-Ce-Al catalysts*. J. Power Sources, 147 (2005) 178-183.

Chen, Z., Yan, Y., Elnashaie, S.S.E.H. *Novel circulating fast fluidized-bed membrane reformer for efficient production of hydrogen from steam reforming of methane*. Chem. Eng. Sci., 58 (2003) 4335-4349.

Comas, J., Mariño, F., Laborde, M., Amadeo, N. *Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst*. Chem. Eng. J., 98 (2004) 61-68.

Cortright, R.D., Davda, R.R., Dumesic, J.A. *Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water*. Nature, 418 (2002) 964-967.

Damyanova, S., Pawelec, B., Arishtirova, K., Martinez Huerta, M. V., Fierro, J. L. G. *The effect of CeO₂ on the surface and catalytic properties of Pt/CeO₂ – ZrO₂ catalysts for methane dry reforming.* Appl. Catal. B: Environ., 89 (2009) 149-159.

De Lima, S.M., Da Cruz, I.V., Jacobs, G., Davis, B.H., Mattos, L.V., Noronha, F.B. *Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst.* J. Catal., 257 (2008) 356-368.

De Lima, S.M., Silva, M.A., Graham, U.M., Jacobs, G., Davis, B.H., Mattos, L.V., Noronha, F.B. *Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ catalyst: Reaction mechanism and deactivation.* Appl. Catal. A: Gen., 352 (2009) 95-113.

Deluga, C., Salge, J., Schmidt, L., Verykos, X. *Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming.* Science, 303 (2004) 993–997.

De Souza, A.E.Á.M., Maciel, L.J.L., Lima Filho, N.M., Abreu, C.A.M. *Catalytic activity evaluation for hydrogen production via autothermal reforming of methane.* Catal. Today, 149 (2010) 413-417.

Dias, J.A.C., Assaf, J.M. *Autothermal reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals.* J. Power Sources, 130 (2004) 106-110.

Díaz Alvarado, F., Gracia, F. *Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation.* Chem. Eng. J., 165 (2010) 649-657.

DOE Hydrogen Program. *FY2004 Annual Progress Report, Hydrogen storage sub-program overview*. U.S. Department of Energy. Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program (2004).

Dolgykh, L., Stolyarchuk, I., Deynega, I., Strizhak, P. *The use of industrial dehydrogenation catalysts for hydrogen production from bioethanol*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1607 – 1610.

Dong, W-S., Roh, H-S., Jun, K-W, Park, S-E., Oh, Y-S. *Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content*. *Appl. Catal. A: Gen.*, 226 (2002) 63-72.

Dunn, S. *Hydrogen futures: toward a sustainable energy system*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 235-264.

Escritori, J. C., Dantas, S.C., Soares, R.R., Hori, C.E. *Methane autothermal reforming on nickel–ceria–zirconia based catalysts*. *Catal. Commun.*, 10 (2009) 1090–1094.

FACT Equilib-Web (Consultada en 2011)

<http://www.crct.polymtl.ca/equiweb.php?file=c:\webserve\equi421.bad>

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

Fierro, V., Akdim, O., Mirodatos, C. *On-board hydrogen production in a hybrid electric vehicle by bio-ethanol oxidative steam reforming over Ni and noble metal based catalysts*. Green Chem., 5 (2003) 20-24.

Fierro, V., Akdim, O., Provendier, H., Mirodatos, C. *Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts*. J. Power Sources, 145 (2005) 659-666.

Fornasiero, P., Balducci, G., Di Monte, R., Kašpar, J., Sergo, V., Gubitosa, G., Ferrero, A., Graziani, M. *Modification of the redox behaviour of CeO₂ induced by structural doping with ZrO₂*. J. Catal., 164 (1996) 173-183.

Freni, S., Calogero, G., Cavallaro, S. *Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions*. J. Power Sources, 87 (2000) 28-38.

Freni, S., Cavallaro, S., Mondello, N., Spadaro, L., Frusteri, F. *Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts*. Catal. Commun., 4 (2003) 259–268

Frusteri, F., Freni, S., Spadaro, L., Chiodo, V., Bonura, G., Donato, S., Cavallaro, S. *H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts*. Catal. Commun., 5 (2004) 611-615.

Frusteri, F., Freni, S., Chiodo, V., Donato, S., Bonura, G., Cavallaro, S. *Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts*. Int. J. Hydrogen Energy, 31 (2006) 2193–2199.

Gallucci, F., Van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M. *Pure hydrogen production via autothermal reforming of ethanol in a fluidized bed membrane reactor: A simulation study*. Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 1659-1668.

García, E.Y., Laborde, M.A. *Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis*. Int. J. Hydrogen Energy, 16 (1991) 307-312.

Gascón, J., Téllez, C., Herguido, J., Menéndez, M. *A two-zone fluidized bed reactor for catalytic propane dehydrogenation*. Chem. Eng. J., 106 (2005a) 91-96.

Gascón, J., Téllez, C., Herguido, J., Menéndez, M. *Fluidized bed reactors with two-zones for maleic anhydride production: Different configurations and effect of scale*. Ind. Eng. Chem. Res., 44 (2005b) 8945-8951.

Gascón J., *Nuevos reactores de lecho fluidizado de dos zonas para valorización de hidrocarburos*. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza (2006).

Gimeno M.P., *Ensayo y mejoras del reactor de lecho fluidizado de dos zonas en procesos de deshidrogenación y oxidación catalítica selectiva*. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, (2009).

Ginsburg, J.M., Piña, J., El Sohl, T., de Lasa, H. I. *Coke formation over a nickel catalyst under methane dry reforming conditions: thermodynamic and kinetic models*. Ind. Eng. Chem. Res., 44 (2005) 4846-4854.

Goula, M.A., Kontau, S.K., Zhou, W., Qin, X., Tsiakaras, P.E. *Hydrogen production over a commercial Pd/Al₂O₃ catalyst for fuel cell utilization*. Ionics, 9 (2003) 248-252.

Goula, M.A., Kontau, S.K., Tsiakaras, P.E. *Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst*. Appl. Catal. B: Environ., 49 (2004) 135-144.

Haga, F., Nakajima, T., Yamashita, K., Mishima, S. *Effect of crystallite size on the catalysis of alumina-supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol*. React. Kinet. Catal. Lett., 63 (1998) 253-259.

Hao, Z., Zhu, Q., Jiang, Z., Hou, B., Li, H. *Characterization of aerogel Ni/Al₂O₃ catalysts and investigation on their stability for CH₄ -CO₂ reforming in a fluidized bed*. Fuel Process. Technol., 90 (2009) 113 – 121.

Hegarty, M.E.S., O'Connor, A.M., Ross, J.R.H. *Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals*. Catal. Today, 42 (1998) 225-232.

Herguido, J., Menéndez, M., Santamaría, J. *On the use of fluidized bed catalytic reactors where reduction and oxidation zones are present simultaneously*. Catal. Today, 100 (2005) 181-189.

Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wang, Y. *An overview of hydrogen production technologies*. Catal. Today, 139 (2009) 244-260.

Hou, K., Hugues, R. *The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O catalyst*. Chem. Eng. J., 82 (2001) 311-328.

Huang, L., Chen, R., Chu, D., Hsu, A.T. *Hydrogen production through auto-thermal reforming of bio-ethanol over Co-based catalysts: effect of iron in Co/Al₂O₃ catalysts*. Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 1138-1146.

Huber, G., Shabaker, J., Dumesic, J. *Raney Ni-Sn Catalyst for H₂ Production from Biomass-Derived Hydrocarbons*. Science, 300 (2003) 2075–2077.

Hupp, S.S., Swift H.E., *Oxidative coupling of toluene to stilbene*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 18 (1979) 117-122.

Hydrogen Data Book, Hydrogen Analysis Research Center of the US Department of Energy (datos del documento: “Worldwide and U.S. Total Hydrogen Production”). Consultada en 2011.

[http:// http://hydrogen.pnl.gov/cocoon/morf/hydrogen/article/706](http://hydrogen.pnl.gov/cocoon/morf/hydrogen/article/706)

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

Jiang, H. T., Li, H. Q., Zhang, Y. *Tri-reforming of methane to syngas over Ni/Al₂O₃ - Thermal distribution in the catalyst bed*. J. Fuel Chem. Technol., 35 (2007) 72–78.

Knox, W.R., Montgomery, P.D., Moore. R. N. *Production of stilbene and styrene*. Patente EE.UU. 3965206 (1976).

Laborde, M. A., Abello, M.C., Aguirre, P. Amadeo, N., Bussi, J., Corti, H., González Suárez, E., Gutiérrez Ortiz, M.A., Kafarov, V., Rodríguez, A. *Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible*. 1ª ed. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), (2006). Argentina. ISBN 9789870517955.

Laosiripojana, N., Assabumrungrat, S. *Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst*. Appl. Catal. B: Environ., 66 (2006) 29-39.

Li, B., Maruyama, K., Nurunnabi, M., Kunimori, K., Tomishige, K. *Temperature profiles of alumina-supported noble metal catalysts in autothermal reforming of methane*. Appl. Catal. A: Gen., 275 (2004) 157–172.

Li, B., Watanabe, R., Maruyama, K., Kunimori, K., Tomishige, K. *Thermographical observation of catalyst bed temperature in oxidative steam reforming of methane over Ni supported on α -alumina granules: Effect of Ni precursors*. Catal. Today 104 (2005a) 7-17.

Li, B.T., Maruyama, K., Nurunnabi, M., Kunimori, K., Tomishige, K. *Effect of Ni loading on catalyst bed temperature in oxidative steam reforming of methane over α -Al₂O₃ supported Ni catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res., 44 (2005b) 485-494.

Li, B., Kado, S., Mukainakano, Y., Nurunnabi, M., Miyao, T., Naito, S., Kunimori, K., Tomishige, K. *Temperature profile of catalyst bed during oxidative steam reforming of methane over Pt-Ni bimetallic catalysts*. Appl. Catal. A: Gen., 304 (2006) 62–71.

Li, B., Kado, S., Mukainakano, Y., Miyazawa, T., Miyao, T., Naito, S., Okumura, K., Kunimori, K., Tomishige, K. *Surface modification of Ni catalysts with trace Pt for oxidative steam reforming of methane*. J. Catal., 245 (2007) 144-155.

Li, H., Xu, Y., Gao, C., Zhao, Y. *Structural and textural evolution of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst under hydrothermal conditions*. Catal. Today, 158 (2010) 475–480.

Li, S., Li, M., Zhang, C., Wang, S., Ma, X., Gong, J. *Steam reforming of ethanol over Ni/ZrO₂ catalysts: Effect of support on product distribution*. Int. J. Hydrogen Energy, (2011) in press, corrected proof (doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.009).

Liberatori, J.W.C., Ribeiro, R.U., Zanchet, D., Noronha, F.B., Bueno, J.M.C. *Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts*. Appl. Catal. A: Gen., 327 (2007) 197-204.

Llorca, J., Piscina, P.R., Dalmon, J.A., Sales, J., Homs, N. *CO-free hydrogen from steam reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: effect of the metallic precursor*. Appl. Catal. B: Environ., 43 (2003) 355-369.

Lobera, M.P. Téllez, C., Herguido, J., Menéndez, M. *Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalyst*. Appl. Catal. A: Gen., 349 (2008) 156–164.

Lobera, M.P. *Avances en deshidrogenación catalítica de alcanos y purificación de hidrógeno mediante el uso de reactores de lecho fluidizado de dos zonas*. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, (2009).

Lobera, M.P., Téllez, C., Herguido, J., Menéndez, M. *Pt-Sn/MgAl₂O₄ as n-butane dehydrogenation catalyst in a two-zone fluidized bed reactor*. Ind. Eng. Chem. Res., 48 (2009) 6573-6578.

López Nieto, J. M., Soler, J., Concepción, P., Herguido, J., Menéndez, M., Santamaría, J. *Oxidative dehydrogenation of alkanes over V-based catalysts: influence of redox properties on catalytic performance*. J. Catal., 185 (1999) 324-332.

Lorente, E., Peña, J.A., Herguido, J. *Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: effect of added metals upon hydrogen release and solid stability*. J. Power Sources, 192 (2009) 224-229.

Lucrédio, A.F., Assaf, E. M. *Cobalt catalysts prepared from hydrotalcite precursors and tested in methane steam reforming*. J. Power Sources, 159 (2006) 667-672.

Marino, F., Baronetti, G., Jobbagy, M., Laborde, M. *Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction*. Appl. Catal. A: Gen., 238 (2003) 41-54.

Mas, V., Kipreos, R., Amadeo, N., Laborde, M. *Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method*. Int. J. Hydrogen Energy, 31 (2006) 21-28.

Mattos, L.V., Noronha, F.B. *Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts*. J. Power Sources, 145 (2005) 10-15.

Mukainakano, Y., Li, B., Kado, S., Miyazawa, T., Okumura, K., Miyao, T., Naito, S., Kunimori, K., Tomishige, K. *Surface modification of Ni catalysts with trace Pd and Rh for oxidative steam reforming of methane*. Appl. Catal. A: Gen., 318 (2007) 252–264.

Mukainakano, Y., Yoshida, K., Okumura, K., Kunimori, K., Tomishige, K. *Catalytic performance and QXAFS analysis of Ni catalysts modified with Pd for oxidative steam reforming of methane*. Catal. Today, 132 (2008a) 101-108.

Mukainakano, Y., Yoshida, K., Kado, S., Okumura, K., Kunimori, K., Tomishige, K. *Catalytic performance and characterization of Pt–Ni bimetallic catalysts for oxidative steam reforming of methane*. Chem. Eng. Sci., 63 (2008b) 4891–4901.

Muroyama, H., Nakase, R., Matsui, T., Eguchi, K. *Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide*. Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 1575-1581.

Natesakhawat, S., Oktar, O., Ozkan, U.M. *Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol–gel Ni/Al₂O₃ catalysts in steam reforming of propane*. J. Mol. Catal. A: Chem., 241 (2005) 133–146.

Navarro, R.M., Álvarez-Galván, M.C., Sánchez-Sánchez, M.C., Rosa, F., Fierro, J.L.G. *Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La*. Appl. Catal. B: Environ., 55 (2005) 229-241.

Ni, M., Leung, D.Y.C., Leung, M.K.H. *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*. Int. J. Hydrogen Energy, 32 (2007) 3238-3247.

Nurunnabi, M., Li, B., Kunimori, K., Suzuki, K., Fujimoto, K., Tomishige, K. *Performance of NiO–MgO solid solution-supported Pt catalysts in oxidative steam reforming of methane*. Appl. Catal. A: Gen., 292 (2005) 272-280.

Nurunnabi, M., Mukainakano, Y., Kado, S., Miyazawa, T., Okumura, K., Miyao, T., Naito, S., Suzuki, K., Fujimoto, K.I., Kunimori, K., Tomishige, K. *Oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions over Pd/NiO–MgO solid solution catalysts*. Appl. Catal. A: Gen., 308 (2006) 1- 12.

Nurunnabi, M., Mukainakano, Y., Kado, S., Miyao, T., Naito, S., Okumura, K., Kunimori, K., Tomishige, K. *Catalytic performance and characterization of Pd/Ni_{0.2}Mg_{0.8}Al₂O₄ in oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions*. Appl. Catal. A: Gen., 325 (2007) 154-162.

Olivera, R., Cortés Corberán, V. *Partial oxidation of ethanol to hydrogen on Pt/CeO₂: the role of catalyst*. Europacat IX Book of Abstracts (2009) 485.

Olsbye, U., Moen, O., Slagtern, A., Dahl, I.M. *An investigation of the coking properties of fixed and fluid bed reactors during methane-to-synthesis gas reactions.* Appl. Catal. A: Gen., 228 (2002) 289-303.

Passos, F.B., Oliveira, E. R., Mattos, L. V., Noronha, F.B. *Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts.* Catal. Today, 101 (2005) 23-30.

Pedernera, M.N., Piña, J., Borio, D.O. *Kinetic evaluation of carbon formation in a membrane reactor for methane reforming.* Chem. Eng. J., 134 (2007) 138-144.

Peela, N.R., Kunzru, D. *Oxidative steam reforming of ethanol over Rh based catalysts in a micro-channel reactor.* Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 3384-3396.

Pérez-Hernández, R., Aguilar, F., Gómez-Cortés, A., Díaz, G. *NO reduction with CH₄ or CO on Pt/ZrO₂–CeO₂ catalysts.* Catal. Today, 107–108 (2005) 175–180.

Pompeo, F., Gazzoli, D., Nichio, N.N. *Stability improvements of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts to obtain hydrogen from methane reforming.* Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 2260-2268.

Profeti, L.P.R., Ticianelli, E.A., Assaf, E.M. *Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals.* Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 5049-5060.

Ramos, R., Herguido, J., Menéndez, M., Santamaría, J. *Oxidation of hydrocarbons in an in situ redox fluidized bed reactor*. J. Catal., 163 (1996) 218-221

Rampe, T. Hübner, P., Vogel, B. Heinkel, A. *Hydrogen generation from ethanol by allothermal reforming*. Proc. 1st World Conference Biomass for Energy & Industry, Sevilla, España, Junio 2000, James & James, Science Publishers, (2001) 1889-1892.

Rubio, O., Mallada, R., Herguido, J., Menéndez, M. *Experimental study on the oxidation of butane to maleic anhydride in a two-zone fluidized bed reactor*. Ind. Eng. Chem. Res., 41 (2002) 5181-5186.

Sánchez-Sánchez, M.C., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G. *Ethanol steam reforming over Ni/La-Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading*. Catal. Today, 129 (2007) 336-345.

Santamaría, J.M., Braña, P.A. *Análisis y reducción de riesgos en la industria química*. Fundación Mapfre, (1998).

Santos, D.C.R.M., Madeira, L., Passos, F.B. *The effect of the addition of Y₂O₃ to Ni/ α -Al₂O₃ catalysts on the autothermal reforming of methane*. Catal. Today, 149 (2010) 401-406.

Sidjabat, O., Trimm, D.L. *Nickel–magnesia catalysts for the steam reforming of light hydrocarbons*. Top. Catal., 11 (2000) 279–282.

Souza, M.M.V.M., Schmal, M. *Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts*. Appl. Catal. A: Gen., 281 (2005) 19-24.

Srisiriwat, N., Therdthianwong, S., Therdthianwong, A. *Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ catalysts promoted by CeO₂, ZrO₂ and CeO₂-ZrO₂*. Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 2224-2234.

Sun, J., Qiu, X.P., Wu, F., Zhu, W.T. *H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application*. Int. J. Hydrogen Energy, 30 (2005) 437-445.

Takehira, K., Shishido, T., Shoro, D., Murakami, K., Honda, M., Kawabata, T., Takaki, K. *Preparation of egg-shell type Ni-loaded catalyst by adopting "Memory Effect" of Mg-Al hydrotalcite and its application for CH₄ reforming*. Catal. Commun., 5 (2004a) 209-213.

Takehira, K., Shishido, T., Wang, P., Kosaka, T., Takaki, K. *Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay*. J. Catal., 221 (2004b) 43-54.

Tomishige, K., Kanazawa, S., Suzuki, K., Asadullah, M., Sato, M., Ikushima, K., Kunimori, K. *Effective heat supply from combustion to reforming in methane reforming with CO₂ and O₂: comparison between Ni and Pt catalysts*. Appl. Catal. A: Gen., 233 (2002a) 35-44.

Tomishige, K., Kanazawa, S., Sato, M., Ikushima, K., Kunimori, K. *Catalyst design of Pt-modified Ni/Al₂O₃ catalyst with flat temperature profile in methane reforming with CO₂ and O₂*. Catal. Lett., 84 (2002b) 69-74.

Tomishige, K., Kanazawa, S., Ito, S., Kunimori, K. *Catalyst development for direct heat supply from combustion to reforming in methane reforming with CO₂ and O₂*. Appl. Catal. A: Gen., 244 (2003) 71–82.

Tomishige, K., Nurunnabi, M., Maruyama, K., Kunimori, K. *Effect of oxygen addition to steam and dry reforming of methane on bed temperature profile over Pt and Ni catalysts*. Fuel Process. Technol., 85 (2004) 1103–1120.

Trimm, D.L. *Catalysts for the control of coking during steam reforming*. Catal. Today, 49 (1999) 3-10.

Vaidya, P.D., Rodrigues, A.E. *Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells*. Chem. Eng. J., 117 (2006) 39-49.

Vasudeva, K., Mitra, N., Umasankar, P., Dhingra, S.C. *Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis*. Int. J. Hydrogen Energy, 21 (1996) 13-18.

Villacampa, J.I., Royo, C., Romeo, E., Montoya, J.A., Del Angel, P., Monzón, A. *Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts. Reaction and regeneration studies*. Appl. Catal. A: Gen., 252 (2003) 363–383.

Vizcaíno, A.J., Arena, P., Baronetti, G., Carrero, A., Calles, J.A., Laborde, M.A., Amadeo, N. *Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of Mg addition*. Int J. Hydrogen Energy, 33 (2008) 3489-3492.

Wang, S., Lu, G.Q. *Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor*. Appl. Catal. A: Gen., 169 (1998) 271-280.

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

Yao, B., Chen, J., Liu, D., Fang, D. *Intrinsic kinetics of methane aromatization under non-oxidative conditions over modified Mo/HZSM-5 catalysts*. J. Nat. Gas Chem., 17 (2008) 64-68.

Yoshida, K., Okumura, K., Miyao, T., Naito, S., Ito, S., Kunimori, K., Tomishige, K. *Oxidative steam reforming of methane over Ni/ α -Al₂O₃ modified with trace Pd*. Appl. Catal. A: Gen., 351 (2008) 217–225.

Yoshida, K., Begum, N., Ito, S., Tomishige, K. *Oxidative steam reforming of methane over Ni/ α -Al₂O₃ modified with trace noble metals*. Appl. Catal. A: Gen., 358 (2009) 186-192.

Youn, M. H., Seo, J.G., Song, I.K. *Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalyst supported on metal oxide-stabilized zirconia*. Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 3490-3498.

Zabetakis, M.G. *Flammability characteristics of combustible gases and vapours*. Bulletin 627, U.S. Department of Interior, Bureau of Mines, Washington, DC, (1965).

Zeppieri, M., Villa, P.L., Verdone, N., Scarsella, M., De Filippis, P. *Kinetic of methane steam reforming reaction over nickel-and rhodium-based catalysts.* Appl. Catal. A: Gen., 387 (2010) 147-154.

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

NOMENCLATURA

ATR	Reformado autotérmico
A_{p_i}	Área bajo el pico del componente i
C/E	Cantidad de depósitos carbonosos por cantidad de etanol de entrada [mol depósitos carbonosos/mol etanol]
d_p	Diámetro de partícula [μm]
EPO	Oxidación parcial de etanol
ESR	Reformado de etanol con vapor de agua
F	Flujo molar [mmol/min]
FCC	Craqueo catalítico en lecho fluido
FR_i	Factor de respuesta del componente i , ($y_{i,\text{patrón}}/A_{p_i,\text{patrón}}$)
GHSV	Velocidad espacial (“gas hourly space velocity”) [h^{-1}]
H	Altura total de lecho [cm]
h_{reg}	Altura de la zona de regeneración [cm]
LPG	Gas licuado del petróleo
MTG	Metanol a gasolina
n_i	Número de carbonos del componente i
N_2/E	Relación nitrógeno/etanol
O/E	Relación oxígeno/etanol
OESR	Reformado oxidativo de etanol con vapor de agua
P	Presión
PEM	Pilas de combustible de membrana de intercambio de protones o pilas de membrana polimérica
POM	Oxidación parcial de metano
POX	Oxidación parcial

Q_e	Caudal total de gases de entrada (mL(STP)/min)
Q_s	Caudal total de gases de salida (mL(STP)/min)
RLF	Reactor de lecho fluidizado convencional (coalimentación)
RLFCI	Reactor de lecho fluidizado de circulación interna
RLFDZ	Reactor de lecho fluidizado de dos zonas
RWGS	Reacción de water gas shift inversa
S	Sección del reactor o área transversal del lecho de catalizador [cm ²]
S_{BET}	Superficie específica BET [m ² /g]
S_{CO}	Selectividad a CO
S_{CO_2}	Selectividad a CO ₂
S_{CH_4}	Selectividad a metano
$S_{C_2H_4}$	Selectividad a etileno
$S_{C_2H_6}$	Selectividad a etano
S_{coque}	Selectividad a coque
S_{H_2}	Selectividad a hidrógeno
S/C	Relación vapor de agua/CH ₄ de entrada
S/E	Relación vapor de agua/etanol de entrada
SR	Reformado con vapor de agua
t	Tiempo [min]
T	Temperatura [°C]
u_0	Velocidad del gas [cm ³ (STP)/(cm ² ·min)]
u_{mf}	Velocidad de mínima fluidización [cm ³ (STP)/(cm ² ·min)]

u_{mcf}	Velocidad mínima de fluidización completa [cm ³ (STP)/(cm ² ·min)]
u_r	Velocidad superficial relativa del gas [definida como u_0/u_{mcf}]
u_{r1}	Velocidad superficial relativa del gas en la zona inferior del RLFZ (zona de regeneración)
u_{r2}	Velocidad superficial relativa del gas en la zona superior del RLFZ (zona de reacción)
W_{cat}	Masa total de catalizador [g]
W/F	Masa de catalizador/caudal molar de reactantes [g·min/mmol]
WGS	Water gas shift
WHSV	Velocidad espacial (“weight hourly space velocity”) [h ⁻¹]
X_{CH_4}	Conversión de metano
X_{EtOH}	Conversión de etanol
X_{O_2}	Conversión de oxígeno
Y_{H_2}	Rendimiento a hidrógeno
$Y_{H_2/(CH_4+H_2O)}^*$	Rendimiento a hidrógeno en base a metano más vapor de agua
$Y_{H_2/(EtOH+H_2O)}^*$	Rendimiento a hidrógeno en base a etanol más vapor de agua
y_i	Fracción molar del componente i en los gases analizados

Letras griegas

$(-\Delta H_{comb})$	Calor estándar de combustión [kcal/mol]
ΔH_{298}^0	Entalpía estándar de reacción a 298 K [kJ/mol]
ΔP	Pérdida de carga [kg/m ²]

