

## Resumen

Actualmente la mayor parte del hidrógeno producido industrialmente procede de combustibles fósiles, o sea, de fuentes no renovables. En los últimos años se están estudiando diferentes soluciones para producir hidrógeno y una vía prometedora parece el reformado con vapor de etanol. La peculiaridad del etanol es la posibilidad de ser producido por vía biológica así que nos permitiría cerrar el ciclo de  $\text{CO}_2$ , es decir, el  $\text{CO}_2$  que se emite en el proceso de reformado es equivalente al  $\text{CO}_2$  consumido por la biomasa para mantener así invariado el nivel de este gas en la atmósfera.

El presente proyecto estudia un sistema para la producción de hidrógeno a microescala, a través de un microreactor que lleva en su parte interna un catalizador basado en cobalto adherido sobre una placa de acero inoxidable 316.

El hidrógeno producido, tras un adecuado proceso de purificación, podría ser utilizado en una microcelda de combustible para aplicaciones portátiles.

Este trabajo trata la preparación y adhesión del catalizador sobre placas metálicas, el diseño y montaje del reactor, la elección y puesta a punto de la periferia necesaria para el correcto funcionamiento del sistema y las pruebas catalíticas de reformado de etanol con vapor.

A pesar de los bajos tiempos de residencia, el dispositivo alcanza conversiones prácticamente totales gracias a la elevada área específica de contacto.





# Sumario

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Sumario</b>	<b>3</b>
<b>1. Glosario</b>	<b>5</b>
<b>2. Prefacio</b>	<b>6</b>
<b>3. Introducción</b>	<b>7</b>
3.1. Objetivos del proyecto	7
3.2. Alcance del proyecto	7
<b>4. Fundamentos</b>	<b>8</b>
4.1. Contexto actual	8
4.2. Producción de hidrógeno	10
4.3. Reformado de etanol con vapor	13
4.4. Purificación del hidrógeno	13
4.5. Catalizadores	14
4.6. Microreactores	14
<b>5. Catalizadores</b>	<b>16</b>
5.1. Síntesis catalizador	16
5.2. Caracterización polvo	18
5.2.1. XRD	18
5.2.2. IR	21
5.3. Caracterización placas catalíticas	24
5.3.1. EDX, SEM	24
5.3.2. IR ángulo rasante	33
5.3.3. Vibraciones	34
5.3.4. Ultrasonidos	35
5.3.5. Perfilómetro	38
<b>6. Equipo experimental</b>	<b>41</b>
6.1. Diseño microreactor	41



6.2. Microreactor	42
6.3. Periferia experimental	44
6.3.1. Alimentación	44
6.3.2. Análisis de composición	46
6.3.3. Equipo completo	46
<b>7. Pruebas preliminares</b>	<b>48</b>
7.1. Llama	48
7.2. Fugas	49
7.3. Blancos	50
<b>8. Ensayos de reacción</b>	<b>52</b>
8.1. Generalidades	52
8.2. Ensayo de temperatura en subida	53
8.3. Variación de tiempo de contacto	58
<b>9. Estudio económico</b>	<b>61</b>
<b>10. Impacto medioambiental</b>	<b>63</b>
<b>Conclusiones</b>	<b>64</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>65</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>67</b>
Referencias bibliográficas	67



## 1. Glosario

PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i>
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
PDA	<i>Personal Digital Assistant</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray analysis</i>
WGS	<i>Water Gas Shift</i>
GC	<i>Gas Chromatograph</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
CO-PrOx	<i>CO Preferential Oxidation</i>
EtOH	<i>Etanol</i>
$y_{CO}$	<i>Fracción molar CO en una mezcla gaseosa</i>



## 2. Prefacio

En los últimos años se está hablando mucho de la utilización racional de la energía, en particular el tema se ha enfocado mucho sobre las alternativas renovables.

Hablando de este tema no se puede descartar el tema hidrógeno que cada vez está ganando más confianza y esperanza para su utilización en un futuro bastante próximo. Su uso sería importante para alimentar celdas de combustible en aplicaciones fijas o móviles.

Actualmente el 85% del hidrógeno producido en el mundo proviene del reformado con vapor de metano que es una fuente no renovable.



Hoy en día existe una gran variedad de celdas de combustible, entre las cuales se destacan las de membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane fuel cell – PEMFC) debido a su tamaño compacto, alta densidad de potencia y baja temperatura de trabajo (alrededor de 80 °C). Este tipo de celdas requieren alimentación continua con lo cual se pueden utilizar tanques de almacenamiento de hidrógeno o bien producirlo in-situ bajo demanda, siendo esta última opción preferida para las aplicaciones móviles. De los distintos procesos de generación de hidrógeno factibles en la actualidad, el reformado con vapor de hidrocarburos o alcoholes parece la opción más viable.

De igual manera se están desarrollando reactores de pequeño tamaño o microreactores ya que presentan muchas ventajas: son fácilmente transportables, alcanzan rendimientos y niveles de conversión muy altos respecto a los reactores clásicos, elevada relación área/volumen y alto nivel de seguridad.

Todo esto ha motivado al Instituto de Técnicas Energéticas de la UPC (INTE) a crear un grupo de investigación sobre las tecnologías del hidrógeno en el cual se enmarca este proyecto de fin de carrera.



## **3. Introducción**

### **3.1. Objetivos del proyecto**

El objetivo principal de este proyecto es preparar un catalizador soportado sobre placas metálicas de acero para la producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor de etanol y estudiar su comportamiento catalítico en un microreactor, el cual también ha sido diseñado específicamente en este proyecto.

En la primera parte del trabajo se optimiza el método de preparación del catalizador y se lleva a cabo su caracterización y en la segunda parte se realizan los ensayos de reacción.

### **3.2. Alcance del proyecto**

El proyecto está enmarcado en una de las líneas de investigación del grupo para la producción de hidrógeno del INTE-UPC, más específicamente para el estudio de microreactores y catalizadores soportados sobre placas metálicas.

El proyecto incluye el planteamiento de experimentos, la optimización de las condiciones experimentales para la síntesis del catalizador adherido sobre placas metálicas, el diseño y desarrollo de un microreactor y su prueba práctica.



## 4. Fundamentos

### 4.1. Contexto actual

Las reservas mundiales de combustibles fósiles están acabándose, lo que ocasiona numerosos problemas: los recursos no renovables crean tensiones políticas y es obvio que su creciente consumo por parte de las industrias afecta nuestra atmósfera e incluso puede cambiar el clima. Esto hace que la necesidad de alternativas renovables sea cada vez más urgente. Las energías solar, eólica y la biomasa son recursos renovables prometedores, pero generalmente son intermitentes, dependientes de la ubicación, y por lo tanto, inestables. Por el contrario, el hidrógeno ha sido identificado como un portador de energía ideal para respaldar un desarrollo energético sostenible [Ref. 1], ya que puede ser utilizado en una celda de combustible para generar electricidad con una gran eficiencia, con agua como único desecho o subproducto que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún peligro para el medio ambiente. No obstante, para que una economía del hidrógeno sea sostenible se requieren procesos de producción a partir de fuentes renovables. La celda de combustible es un dispositivo que funciona de forma inversa a la electrolisis del agua, y consiste en una combustión controlada electroquímicamente de un combustible (hidrógeno) y un oxidante (oxígeno o aire), con producción continua de electricidad, agua y calor, de acuerdo con la reacción química siguiente:



Durante varios años, al ser los productos de la conversión de la biomasa sobretodo gases ricos en hidrógeno, éstos han sido utilizados en motores convencionales de combustión interna o en turbinas de gas para generar potencia o calor. Sin embargo, sería más efectivo usar celdas de combustible para convertir la energía del hidrógeno en electricidad de forma eficiente, limpia y silenciosa. Al no estar involucrada la combustión en la operación de las celdas, su eficiencia no queda limitada por el ciclo de Carnot, tal y como ocurre en las máquinas térmicas convencionales. La eficiencia global de conversión de energía en las celdas de combustible es el doble de la obtenida mediante los motores de combustión tradicionales [Ref. 2]. Además, a diferencia de las máquinas térmicas, las celdas de combustible operan a mayor eficiencia en carga parcial que en carga total, lo que las hace muy atractivas para aplicaciones que trabajan a medias cargas. Por otra parte, en contraste



con las baterías, que necesitan ser recargadas, las celdas de combustible pueden producir energía siempre que se les suministre combustible y oxígeno. También hay que destacar que al no contener partes móviles, operan silenciosamente y con un desgaste muy reducido, lo que alarga su vida útil. Además, varias celdas de combustible pueden conectarse para dar mayores densidades de energía, formando así las llamadas pilas de combustible. Las celdas de combustible suelen ser clasificadas en dos grupos según la temperatura de operación: las de baja temperatura y las de alta temperatura. Las primeras a su vez pueden dividirse en dos tipos: las de membrana de intercambio de protones (PEMFC) y las alcalinas (AFC). Se espera que estas celdas de combustible de baja temperatura, especialmente las PEMFC, sustituyan a los motores convencionales de combustión en aplicaciones de transporte. También son las más adecuadas para alimentar dispositivos portátiles de pequeña escala (ej. ordenadores portátiles, PDAs...), debido a sus propicias condiciones de operación y reducido tamaño. Por otro lado, las de alta temperatura también se pueden dividir en tres tipos: las de ácido fosfórico (PAFC), las de óxido sólido (SOFC) y las de carbonato fundido (MCFC). Éstas están siendo utilizadas para aplicaciones de generación de potencia estacionarias [Ref. 1]. Uno de los mayores impedimentos para el éxito de las celdas de combustible es la dificultad de transportar, almacenar y manejar el hidrógeno. Éste presenta una baja densidad volumétrica de energía, es difícil de comprimir y requiere temperaturas extremadamente bajas para la licuación. Para contrarrestar este hecho, se considera una alternativa factible la producción de hidrógeno in-situ a partir de otro combustible, usualmente hidrocarburos o alcoholes. El reformado con vapor de fuentes orgánicas líquidas con la ayuda de un catalizador (especialmente alcoholes: metanol, etanol...) aparece como un proceso prometedor para las aplicaciones portátiles [Ref. 3]. Esto se debe a las bajas temperaturas necesarias para dicho reformado. De esta manera se consiguen evitar cuestiones de seguridad y almacenamiento de combustibles gaseosos.



## 4.2. Producción de hidrógeno

El hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, sino formando parte de compuestos como los hidrocarburos y el agua. Por tanto, el hidrógeno puede ser producido a partir de una de estas materias primas mediante aporte de energía. Posteriormente, durante su consumo para producir energía, se libera en forma de agua, sin producir ninguna otra emisión.

### - *Electrolisis del agua*

Consiste en la ruptura de la molécula de agua, mediante el aporte de una corriente eléctrica, para generar hidrógeno y oxígeno. Este es el proceso más adecuado en términos medioambientales, ya que no produce emisiones de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, dependiendo de la forma de generación de la electricidad necesaria para producir la electrolisis, se podría contribuir al calentamiento global por emisión de CO<sub>2</sub>. Para evitar este hecho, la energía eléctrica debe ser generada a partir de fuentes de energía no fósiles que cumplan las elevadas necesidades energéticas, como la energía solar, eólica, hidráulica o nuclear. En la actualidad estos esquemas no han sido aún introducidos, principalmente debido al pesimismo sobre la energía nuclear y la baja eficacia del proceso de electrolisis. De hecho, la conversión obtenida mediante este proceso es tan sólo del 72% [Ref. 4]. Además, si el hidrógeno va a ser usado para aplicaciones energéticas, la conversión eléctrica y la eficiencia del transporte, sumadas a la eficiencia de la conversión de la electrolisis del agua, hacen que se aproveche menos del 30% del contenido energético de la fuente de energía primaria. Otro de los problemas que presenta es la baja fiabilidad de los diferentes equipos de los que consta una instalación de este tipo y, sobre todo, unos elevados costes energéticos que hacen que sólo sea buen candidato en regiones aisladas donde el suministro eléctrico se encuentre disponible a bajos precios. Por tanto, la reducción de costes será un reto importante en I+D.

### - *Gasificación*

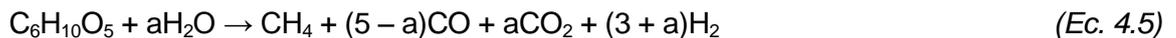
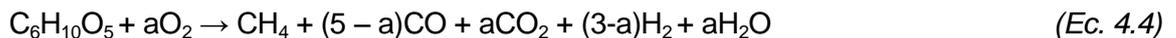
Consiste en un proceso de combustión incompleta a partir de combustibles sólidos, o líquidos para obtener gas de síntesis (40-65 % de CO y 25-37 % de H<sub>2</sub>). En el caso del carbón, éste es tratado con vapor de agua de manera que se obtiene monóxido de carbono e hidrógeno. El problema es que se trata de una reacción muy endotérmica ( $\Delta H = 119$  kJ/mol) y necesita temperaturas muy elevadas para que se produzca, por lo que se añade



una pequeña cantidad de oxígeno de manera que se produce su oxidación parcial que libera energía:



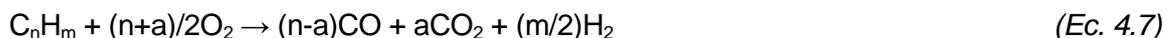
Si se parte de biomasa, por ejemplo celulosa, el proceso de gasificación se encuentra formado por etapas de despolimerización y las reacciones de formación de combustibles y conversión de metano:



Para obtener un buen rendimiento de la mezcla gaseosa resultante, es necesaria una temperatura mínima de 700 °C, por lo que este proceso se suele realizar entre 800 y 1500 °C. Por tanto, se trata un proceso con un elevado consumo energético, aunque no tan elevado como en el caso de la electrolisis. A diferencia de ésta, se producen grandes cantidades de dióxido de carbono que, en el caso del uso de carbón, genera problemas ambientales, aunque si se parte de biomasa, esto no es inconveniente, puesto que la cantidad de CO<sub>2</sub> producida es la misma que la cantidad captada del ambiente para la formación de esa misma biomasa, con lo que, en balance, resulta una contribución nula a la emisión de gases de efecto invernadero. Los rendimientos obtenidos con este procedimiento son relativamente bajos [Ref. 5, Ref. 6].

#### - Oxidación parcial

Se trata de una reacción exotérmica en la que un combustible reacciona con una cantidad de oxígeno inferior a la estequiométrica para que no se produzca la combustión completa del mismo y se obtenga hidrógeno. La reacción global se puede representar como:



Presenta la ventaja de que la tecnología utilizada para este proceso se encuentra muy desarrollada, pero produce CO<sub>2</sub>, lo cual es un problema, puesto que las materias primas de las que se parte suelen ser combustibles fósiles. Además, otro inconveniente es su elevado



coste de inversión [Ref. 7]. Las conversiones que se alcanzan con la oxidación parcial se encuentran entre el 70 y el 80 %.

- *Reformado con vapor*

El combustible reacciona con vapor de agua formando dióxido de carbono e hidrógeno:



Es una reacción endotérmica, por lo que es necesario un aporte suplementario de calor para que tenga lugar la reacción, lo cual puede solventarse, sin afectar al buen diseño ambiental, mediante el aporte de energía que provenga de fuentes renovables, o bien a partir de otros combustibles, siempre que el procesamiento de los mismos incluya mejoras medioambientales [Ref. 7]. Al igual que en el caso de la oxidación parcial, este proceso cuenta con una tecnología madura, pero la ventaja que presenta frente a la oxidación parcial es un menor coste de inversión y una mayor conversión (superior al 90 %). Por otro lado, también se presenta el inconveniente de la generación de dióxido de carbono, pero la contribución al efecto invernadero y al calentamiento global dependerá del tipo de materia prima que se utilice. En este sentido, los alcoholes han demostrado buenas características para la producción de hidrógeno al descomponerse fácilmente en presencia de agua por reformado con vapor.



El reformado con vapor de metanol ha sido ampliamente estudiado, pero el principal inconveniente, junto con su relativamente alta toxicidad, es su origen a partir de combustibles no renovables [Ref. 8]. Sin embargo, el etanol puede ser muy utilizado por (I) su relativamente alto contenido en hidrógeno, (II) buena disponibilidad y bajos costes de producción, (III) manipulación, transporte y almacenamiento fáciles y seguros, (IV) no ser tóxico y (V) la posibilidad de distribución en una red logística similar a las gasolineras convencionales. Pero una de las razones más importantes para elegir etanol es que se puede producir de manera renovable en grandes cantidades a partir de diversas fuentes de



biomasa (plantas de energía, residuos agrícolas de agro-industrias o materiales de residuo forestal) [Ref. 9, Ref. 10].

### 4.3. Reformado de etanol con vapor

El reformado catalítico de etanol con vapor es un proceso endotérmico donde el calor de reacción debe ser suministrado por una fuente externa. Se trata de un sistema de reacción muy complejo en el que muchas reacciones elementales son posibles. Los principales mecanismos de reacción implican reacciones de deshidratación o deshidrogenación. Las reacciones de deshidratación producen productos intermedios como etileno, el cual se transforma fácilmente en carbono que se deposita sobre la fase activa produciendo el envenenamiento del catalizador, disminuyendo la eficacia de producción de hidrógeno y reduciendo el tiempo de operación del catalizador. Algunas rutas de reacción se pueden ver favorecidas según el catalizador utilizado [Ref. 9, Ref. 10, Ref. 11, Ref. 12].

### 4.4. Purificación del hidrógeno

Para utilizar el gas de salida del sistema estudiado en este proyecto en una pila de combustible es necesario eliminar el CO presente ya que las PEMFC requieren hidrógeno purificado ( $y_{CO} < 50$  ppm) para evitar el envenenamiento del catalizador anódico de base Pt/Ru. Se han estudiado diversos métodos para la eliminación de CO en reformadores donde destacan la adsorción a presión (PSA), el uso de membranas de Pd, las reacciones de metanación y la oxidación preferencial de CO (COPrOx). El proceso PSA provee excelentes resultados pero debido a las elevadas presiones necesarias, supone un gran coste y se aplica únicamente en generadores estacionarios. Las membranas de paladio presentan una selectividad de hidrógeno excelente, pero son caras y de difícil manufactura. La metanación ( $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ ) supone un consumo grande de hidrógeno, ya que utiliza 3 moles de hidrógeno por cada mol de CO convertido, lo que la hace preferible para aplicaciones de purificación final, combinada con otro método en una etapa anterior. La oxidación preferencial de CO (CO-PrOx) es el método normalmente escogido para purificar las corrientes de hidrógeno provenientes de reformadores de pequeña escala, gracias a su simple implementación, bajo coste de operación y pérdidas mínimas de hidrógeno [Ref. 13]. Futuros estudios del grupo de investigación del INTE-UPC prevén funcionalizar membranas micromonolíticas de silicio con nanopartículas de oro, catalizador de probada eficiencia en la oxidación selectiva de CO a bajas temperaturas [Ref. 13].



## 4.5. Catalizadores

La catálisis es la clave para la mayoría de las reacciones químicas, especialmente a nivel industrial porque permite llevar a cabo éstas en un tiempo mucho más corto y a temperaturas más bajas.

La conveniencia de un catalizador para un proceso industrial depende principalmente de su actividad, selectividad y estabilidad. La actividad es una medida de la velocidad de reacción en relación a la cantidad de catalizador utilizado. La selectividad es el cociente entre los moles de producto obtenidos y los moles de reactivo consumidos. La estabilidad es una medida de su capacidad de mantener la actividad y selectividad durante un “tiempo de vida útil” [Ref. 14].

Muchos catalizadores para el reformado con vapor de etanol han sido estudiados. Estamos hablando de catalizadores basados en Ni, Rh, Co, Cu, Pd, Pt... Estos tendrán que maximizar la producción de hidrógeno frente a la deposición de carbono y la formación de monóxido de carbono.

## 4.6. Microreactores

La tendencia a la miniaturización de los equipos de producción de energía es un tema de gran interés en el área de aplicaciones portátiles, ya que lo que se intenta lograr es producir in situ el requerimiento energético de los aparatos como móviles, ordenadores portátiles, etc. Se ha trabajado mucho en el desarrollo de reactores de lecho fijo para la producción de hidrógeno, pero este tipo de reactores son difíciles de miniaturizar.

Los microreactores, en cambio, presentan numerosas ventajas ya que proporcionan pequeñas caídas de presión, elevada relación área/volumen, una gran capacidad de transferencia de masa y calor, posibilidad de integración directa en los aparatos de uso común y seguridad porque los flujos en cuestión son muy pequeños (especialmente el hidrógeno que es muy explosivo). Todas estas propiedades son muy importantes para las reacciones endotérmicas como el reformado de etanol con vapor [Ref. 3].



En este trabajo se ha utilizado un catalizador a base de nano partículas de un silicato de cobalto,  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$  [Ref. 15]. Éste ya se ha utilizado para la reacción de reformado en la línea de investigación del grupo INTE-UPC siendo un buen catalizador para el reformado de etanol a hidrógeno. Hasta hoy se ha utilizado soportado sobre monolitos cerámicos que no favorecen el intercambio de calor ya que este material es un aislante, con lo cual se afecta de manera negativa la reacción endotérmica de reformado. La peculiaridad y lo que hace novedoso este trabajo es que en vez de ser utilizado sobre los monolitos clásicos, se ha adherido el catalizador sobre placas metálicas de acero inoxidable 316 para favorecer el intercambio de energía térmica.



## 5. Catalizadores

### 5.1. Síntesis catalizador

Como se ha mencionado anteriormente se ha utilizado un catalizador basado en nano partículas de hidroxisilicato de cobalto ya conocido. El compuesto en cuestión trabaja a “baja” temperatura y se activa muy rápidamente [Ref. 16], lo que hace de este catalizador un candidato prometedor para aplicaciones portátiles.

Se ha utilizado una síntesis hidrotermal y se ha preparado un número elevado de placas variando tres factores: la temperatura, el tiempo de síntesis hidrotermal y las concentraciones de los precursores tal como se muestra en la Tabla 5.1.

Para la preparación del catalizador se pesa la cantidad deseada de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y se disuelve en una disolución de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Se añade a continuación gota a gota una disolución de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Se tritura el sólido resultante de la manera más fina posible y se vierte la suspensión en un reactor de acero inoxidable que contiene una camisa de teflón. A continuación se añade la placa de acero que gracias a un soporte quedará en posición vertical. Después haber purgado el líquido con una corriente de argón, se cierra el reactor herméticamente permitiendo llevar a cabo la síntesis en condiciones hidrotermales en la mufla. Cuando se haya alcanzado el tiempo requerido se extrae el reactor de la mufla, se abre y se saca la placa, se lava con agua y se pone a secar en la estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . El polvo que queda en el fondo del reactor se filtra, se lava con agua y acetona, y finalmente se seca en la estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la Tabla 5.1 se muestran las síntesis llevadas a cabo durante el desarrollo del proyecto.



Experimento	Cantidad nitrato [g]	Cantidad silicato [g]	Cantidad agua [ml]	Cantidad etanol [ml]	Tiempo [h]	Temperatura [°C]	Cantidad catalizador sobre la placa [g]
1	1,2033	2,1089	12	48	15	190	0,0029
2	1,205	2,1046	12	48	15	190	0,0037
3	1,2004	2,1097	12	48	15	190	0,0037
4	1,2022	2,0962	12	48	15	190	0,0047
5	1,2002	2,0971	12	48	5	190	0,0053
6	1,201	2,1091	12	48	60	190	0,0054
7	1,2063	2,1053	12	48	10	190	0,0033
8	1,2002	2,0945	12	48	10	150	0,0051
9	1,2042	2,116	12	48	5	150	0,0028
10	1,2011	2,1	12	48	15	150	0,0027
11	1,2018	2,1185	12	48	60	150	0,0055
12	0,6176	1,0504	6	24	5	190	0,0047
13	0,6076	1,0716	6	24	60	190	0,0034
14	0,6091	1,0468	6	24	5	150	0,0021
15	0,6041	1,0675	6	24	60	150	0,0014
16	2,4338	4,2104	12	48	10	190	0,0089
17	4,802	8,3941	12	48	10	190	0,0226
18	0,6044	1,0509	12	48	10	190	0,0017
19	1,2011	2,1155	12	48	10	190	0,005
20	1,2	2,1092	12	48	10	190	0,0053
21	4,838	8,41	12	48	10	190	0,0074*
22	2,424	4,21	12	48	60	190	0,0283*
23	2,404	4,201	12	48	60	190	0,0603*

*Tabla 5.1: Resumen de las síntesis llevadas a cabo durante el proyecto*

(\*)La placa 20 se ha utilizado para las síntesis de las 21, 22 y 23, obteniendo así una placa con cuatro capas de catalizador la cual será utilizada en el microreactor.

Para estudiar si la rugosidad de la placa afecta la adherencia del catalizador se han tratado las placas nº19 y 20 con NaOH 20M a 90°C para 30 minutos (pickling).



## 5.2. Caracterización polvo

El polvo resultante de las síntesis se ha caracterizado mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia infrarroja (IR).

### 5.2.1. XRD



Figura 5.1: Aparato para difracción de rayos X (CRnE)

Especie	$2\theta$	(hkl)
<sup>(1)</sup> SiO <sub>2</sub>	~6°	-
<sup>(2)</sup> Co <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> [OH] <sub>2</sub>	9,339°	001
	19,381°	020
	28,333°	003
<sup>(3)</sup> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	19,081°	111
	31,408°	220
	37,010°	311

Tabla 5.2: Ángulos  $2\theta$  de interés <sup>(2)</sup>[Ref. 18], <sup>(3)</sup>[Ref. 19], <sup>(2),(1)</sup>[Ref. 20], <sup>(3),(1)</sup>[Ref. 22]



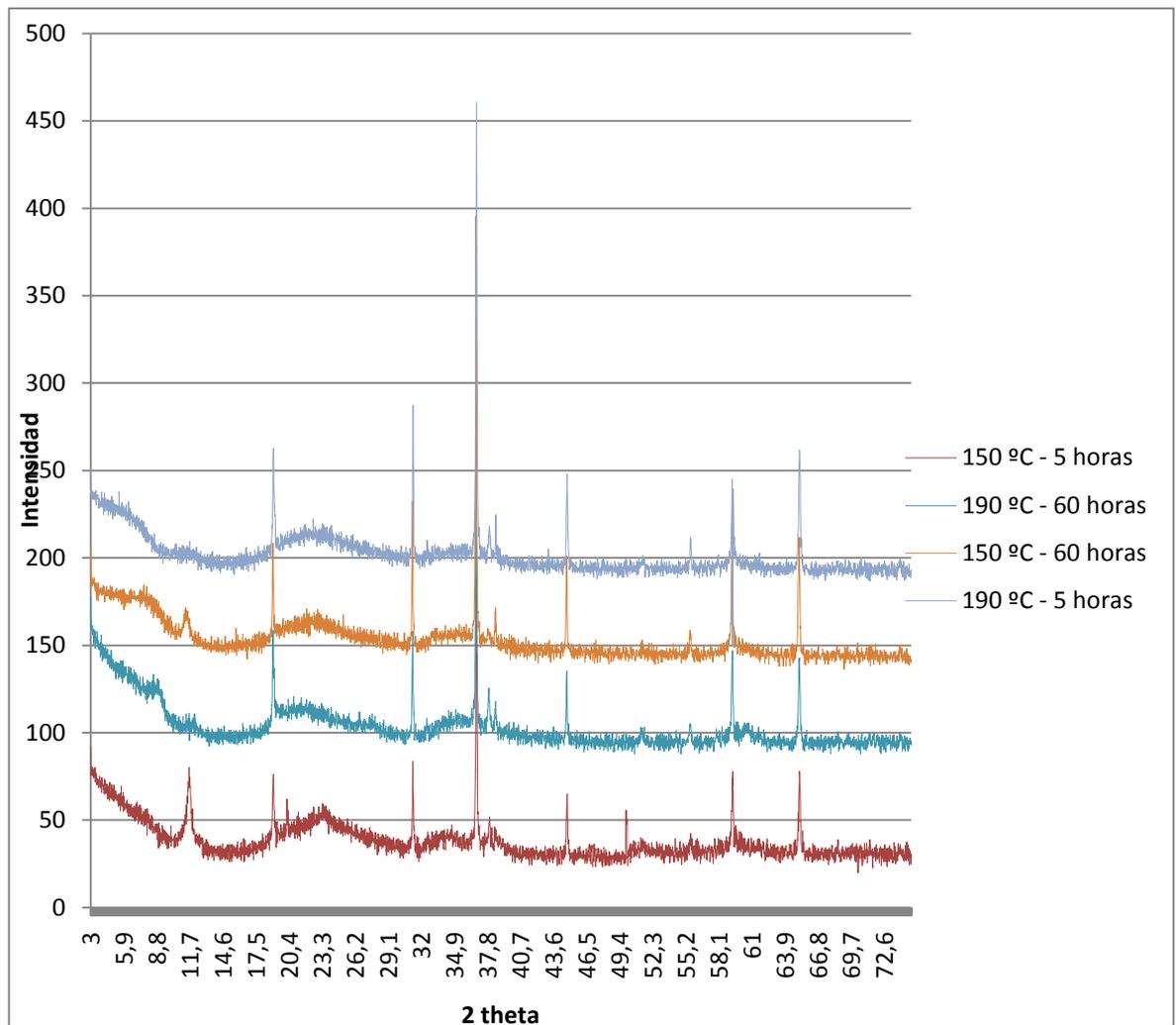


Figura 5.2: Espectro XRD

Las difracciones de rayos X se han efectuado con un aparato *BRUKER D8 ADVANCE*.

Los difractogramas presentan una señal ancha centrada a unos  $6^\circ$  correspondiente al  $\text{SiO}_2$  amorfo. Todos los espectros obtenidos muestran un pico entre  $10\text{-}12^\circ$  correspondiente a la difracción del plano basal 001 del  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$ , a excepción de la síntesis a  $190^\circ\text{C}/60$  horas, sugiriendo una disminución importante en el número de láminas apiladas que forman las partículas de este catalizador. Además del resto de picos de la fase deseada, también se observa la presencia del óxido mixto de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $19^\circ$ ,  $31.2^\circ$ ,  $36.8^\circ$ ).



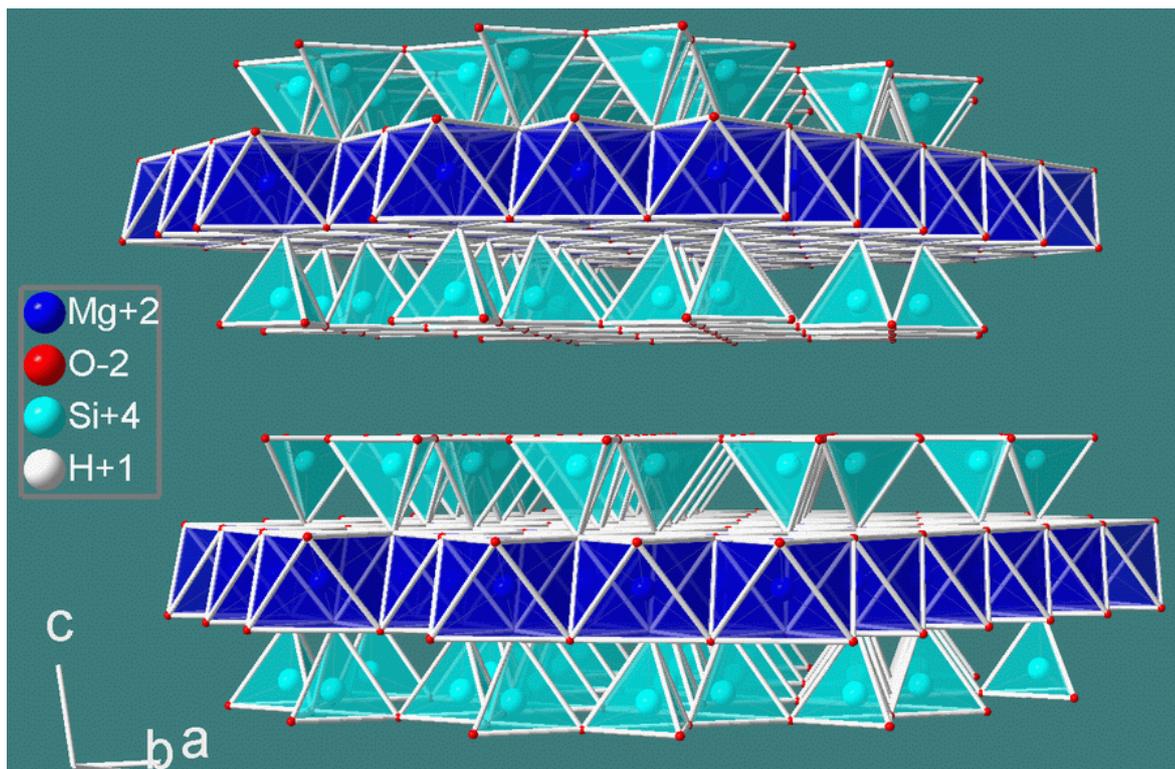


Figura 5.3: Estructura laminar del talco. Fuente: [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)



### 5.2.2. IR

Para hacer estas pruebas se ha utilizado un aparato *FTIR NICOLET 6700*. Las pastillas se han realizado con bromuro potásico en una prensa *Specac 15*.



Figura 5.4: Prensa Specac 15 (CRnE)

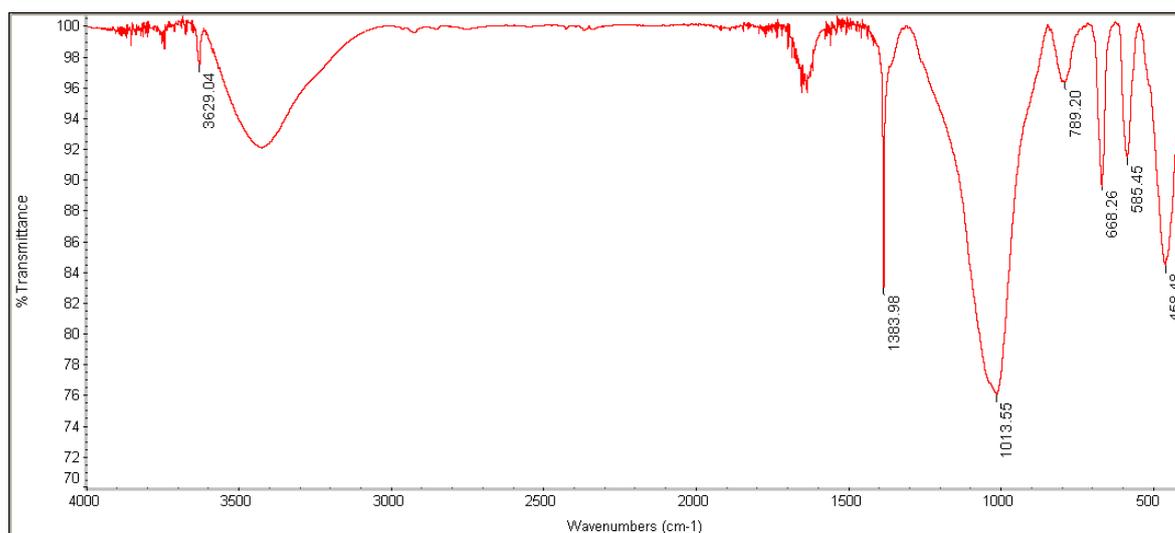


Figura 5.5: Espectro muestra sintetizada a 150 °C durante 5 horas



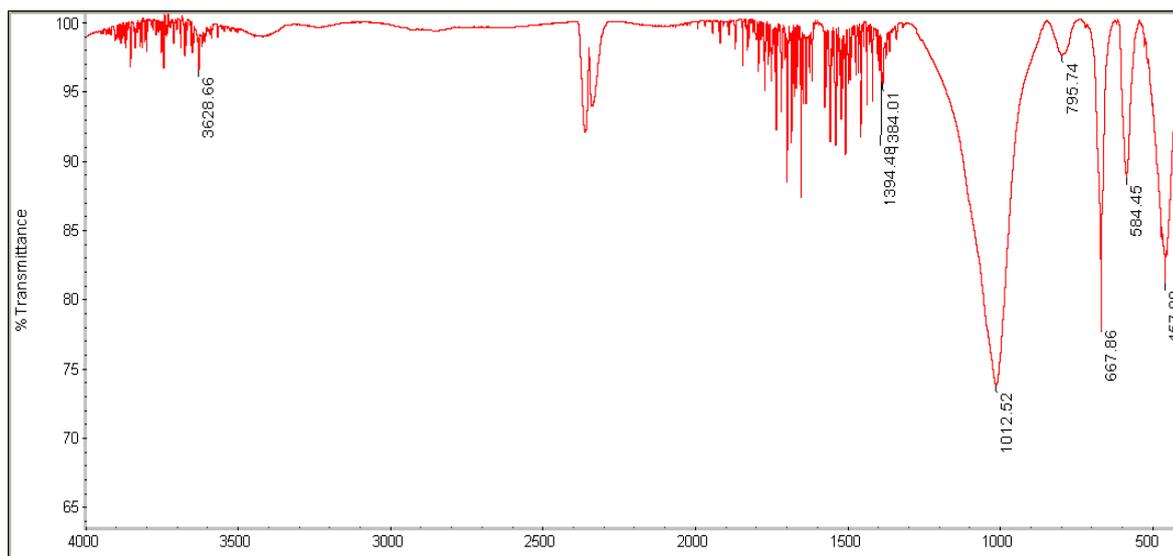


Figura 5.6: Espectro muestra sintetizada a 150 °C durante 60 horas

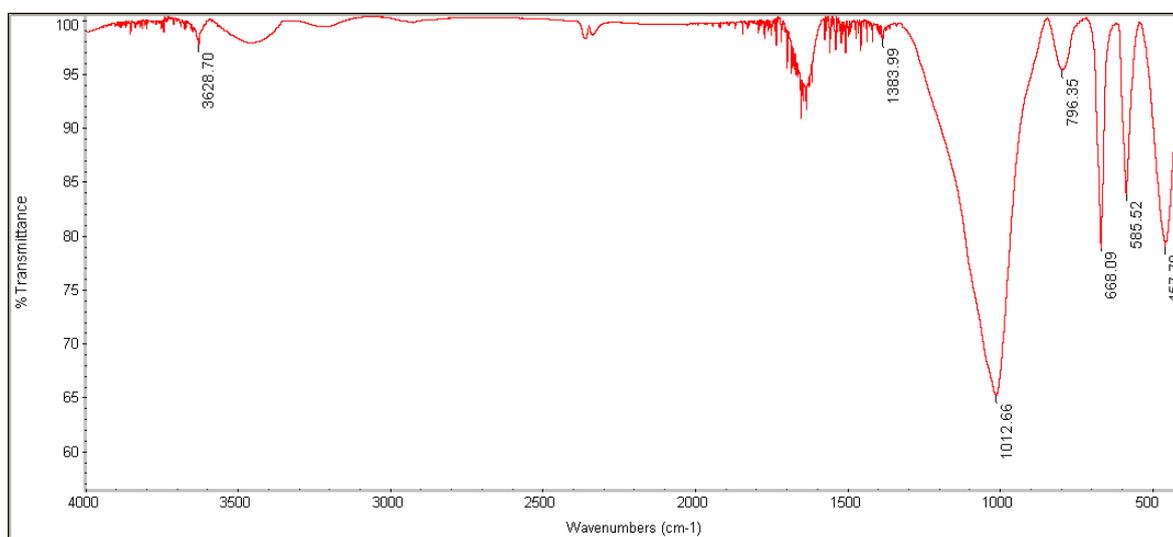


Figura 5.7: Espectro muestra sintetizada a 190 °C durante 5 horas



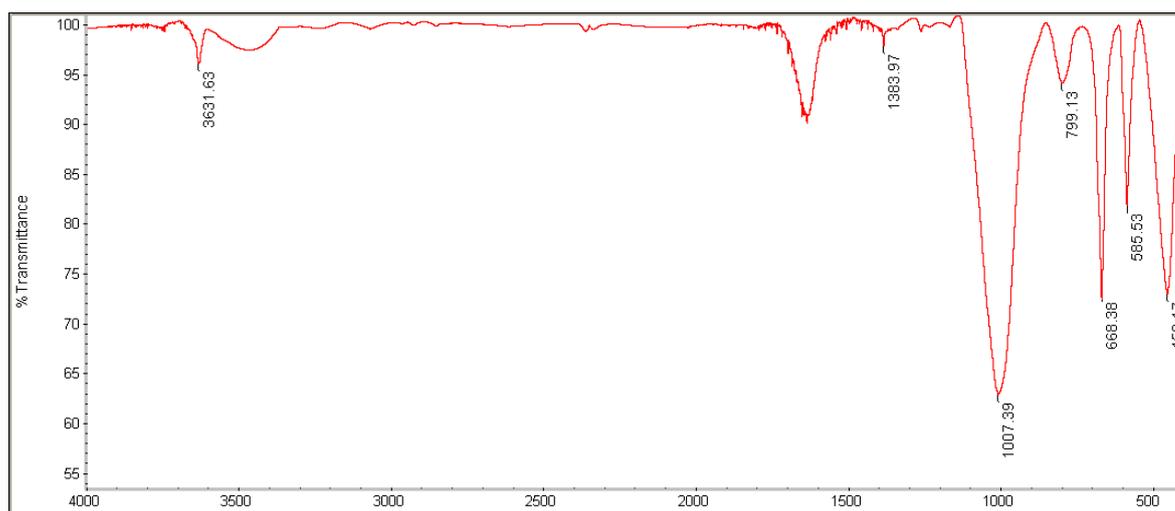


Figura 5.8: Espectro muestra sintetizada a 190 °C durante 60 horas

Especie	Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]
Talco	1015, 3628
Nitrato	1384
Si-O-Si	454, 791
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	586, 669

Tabla 5.3: Bandas características de interés [Ref. 20], [Ref. 21]

En todos los espectros se pueden apreciar las bandas características del  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$  ( $3628, 1015 \text{ cm}^{-1}$ ), del nitrato ( $1384 \text{ cm}^{-1}$ ), de los enlaces Si-O-Si ( $791$  y  $454 \text{ cm}^{-1}$ ) y del óxido mixto de cobalto ( $669$  y  $586 \text{ cm}^{-1}$ ) con lo cual se concluye que ya a  $150 \text{ °C}$  y 5 horas de síntesis hidrotermal se logra la formación de  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$ . No obstante, la composición del polvo puede ser distinta al sólido adherido sobre las placas metálicas, por lo que se ha llevado a cabo una caracterización exhaustiva de éstas mediante diversas técnicas.



### 5.3. Caracterización placas catalíticas

Las placas recubiertas con catalizador han sido caracterizados mediante distintas técnicas con el fin de estudiar la composición química, la estructura cristalina, la microestructura y la adherencia de la fase activa.

#### 5.3.1. EDX, SEM

El análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) es una técnica que utiliza la energía de los rayos X emitidos por una radiación de electrónica y generalmente está acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM).

El análisis de los espectros obtenidos para la placa 150 °C/5 horas muestran únicamente la presencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , observándose únicamente señales correspondientes a Co y O. Por otro lado, la placa 190 °C/60 horas presenta señales debidas a Co, O y Silicio, indicando la presencia de  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$ .

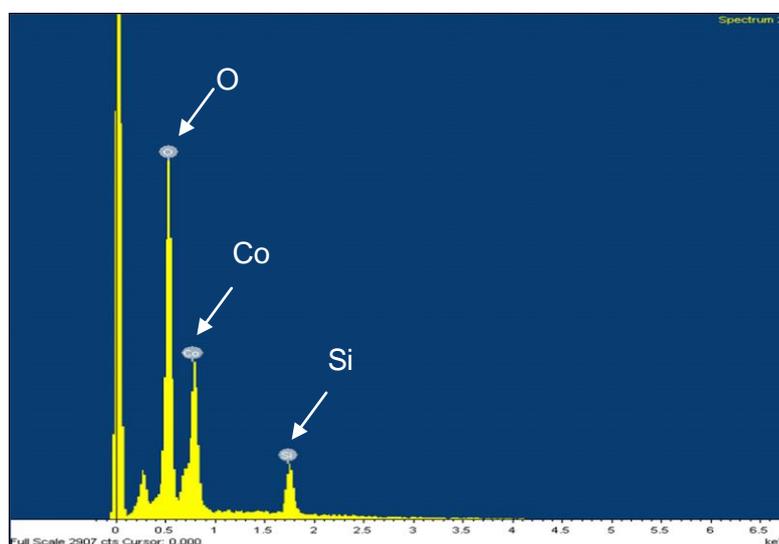


Figura 5.9: Espectro EDX correspondiente a la placa sintetizada a 190 °C para 60 horas



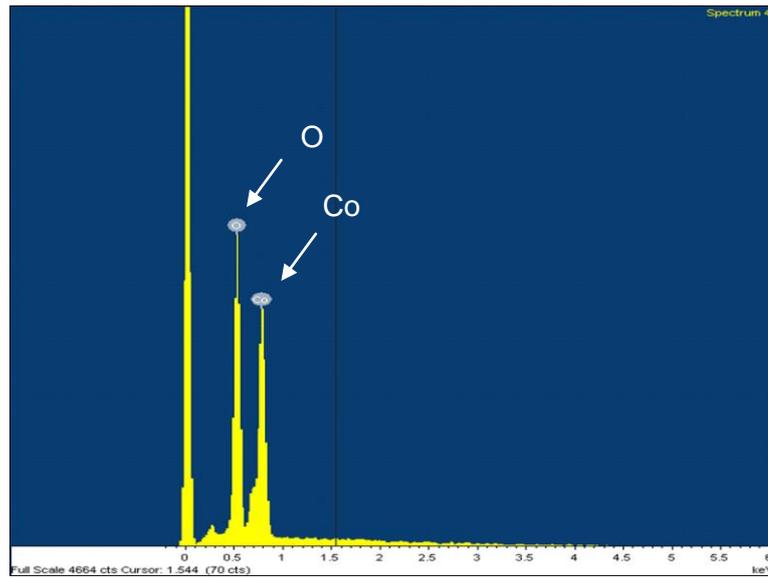


Figura 5.10: Espectro EDX correspondiente a la placa sintetizada a 150 °C para 5 horas

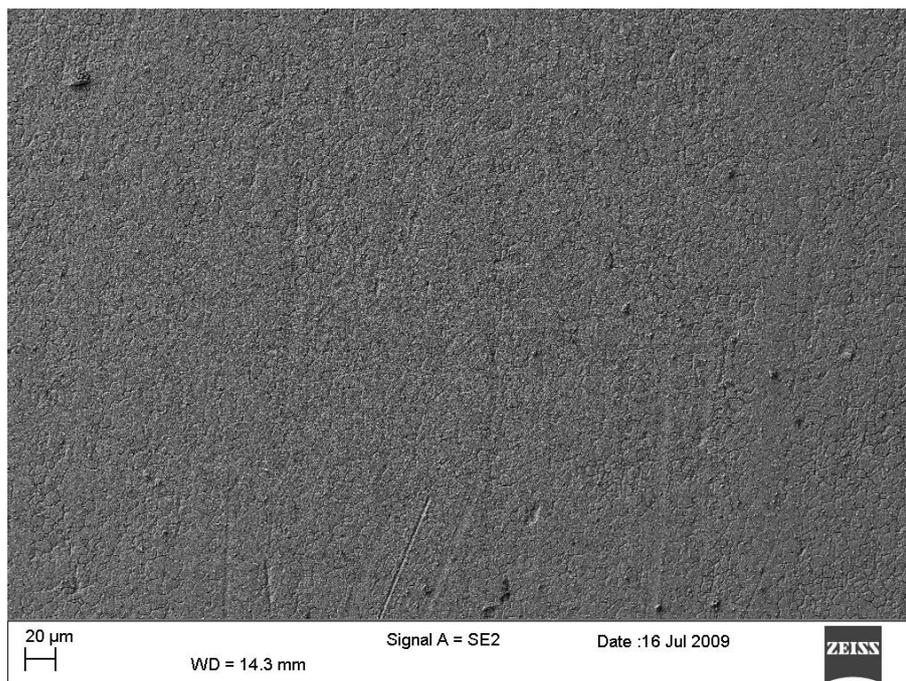
### SEM

El análisis SEM es muy relevante en cuanto permite analizar directamente las placas que se utilizarán en el microreactor y estudiar la microestructura del catalizador.

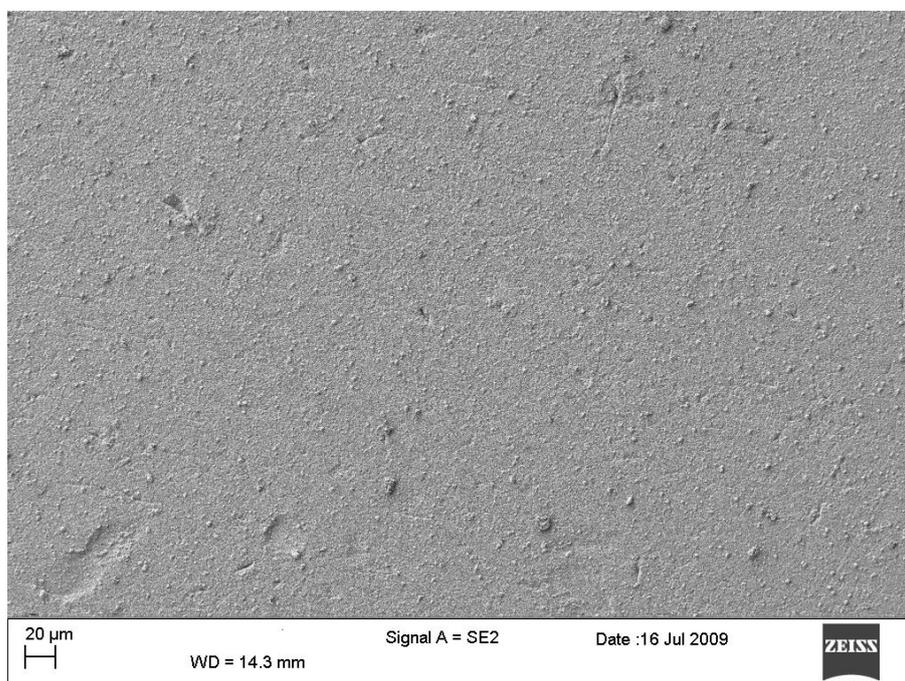
Las micrográficas fueron obtenidas en un microscopio de emisión de campo ZEISS NEON 40 a 5 kV, sin necesidad de realizar ningún tratamiento previo.

A continuación se muestran algunas imágenes a diferentes aumentos de placas recubiertas de catalizador correspondientes a varias temperaturas y duración del tratamiento hidrotermal.



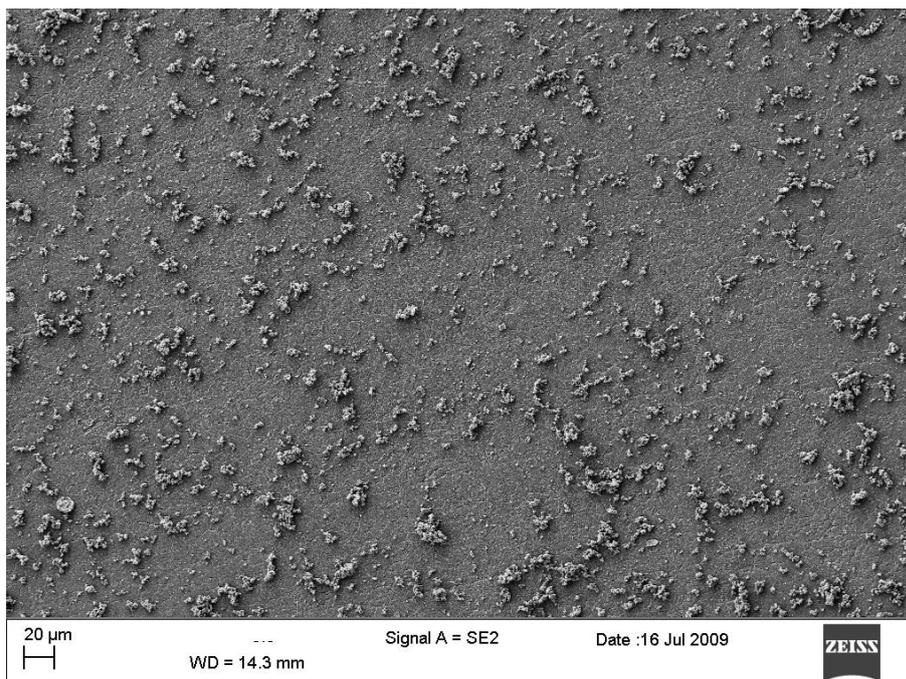


*Figura 5.11: Muestra sintetizada a 150 °C para 5 horas, 500x*

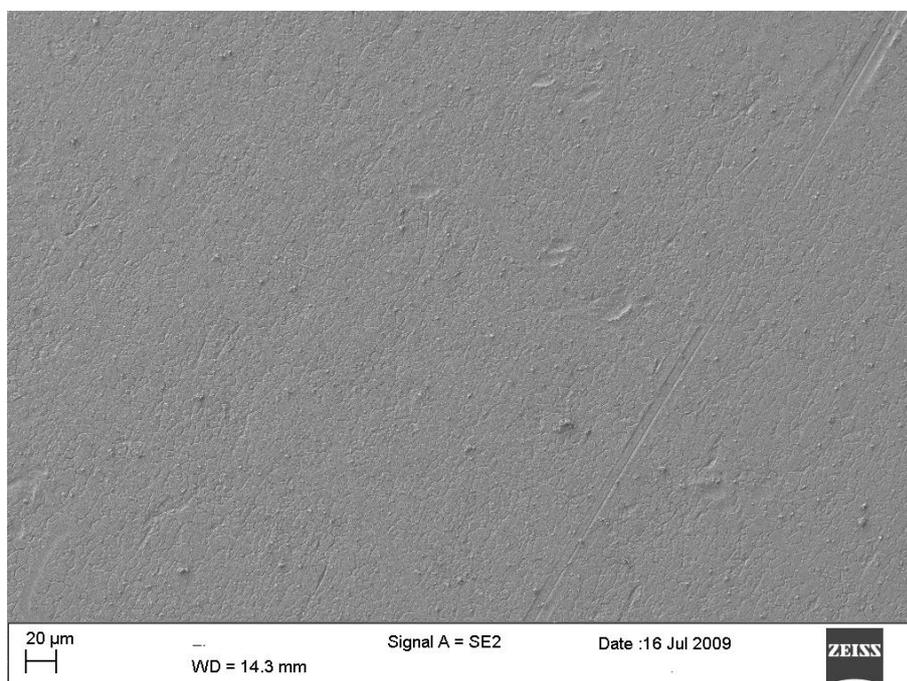


*Figura 5.12: Muestra sintetizada a 190 °C para 5 horas, 500x*



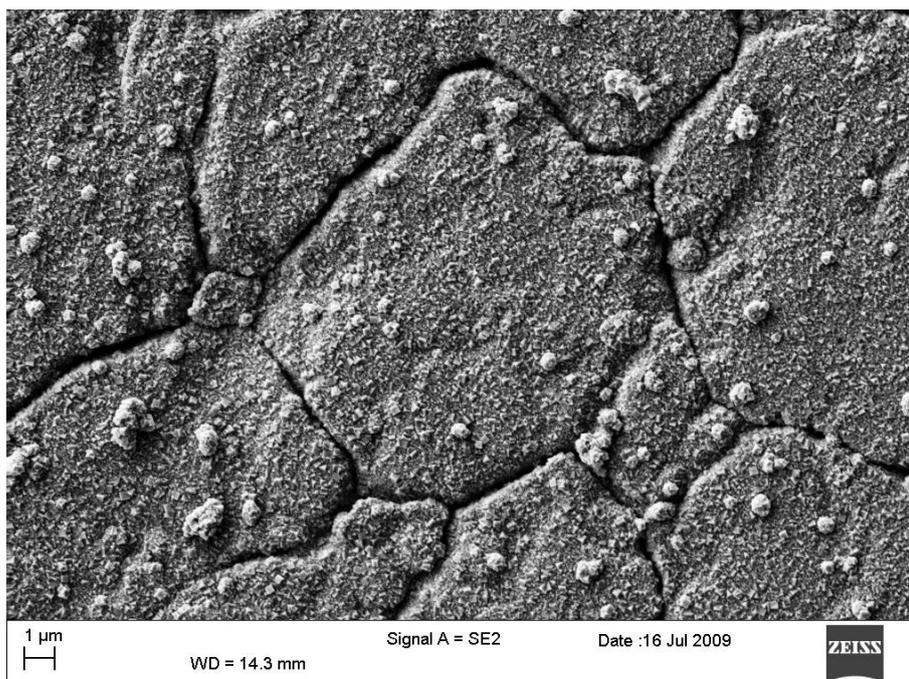


*Figura 5.13: Muestra sintetizada a 190 °C para 60 horas, 500x*

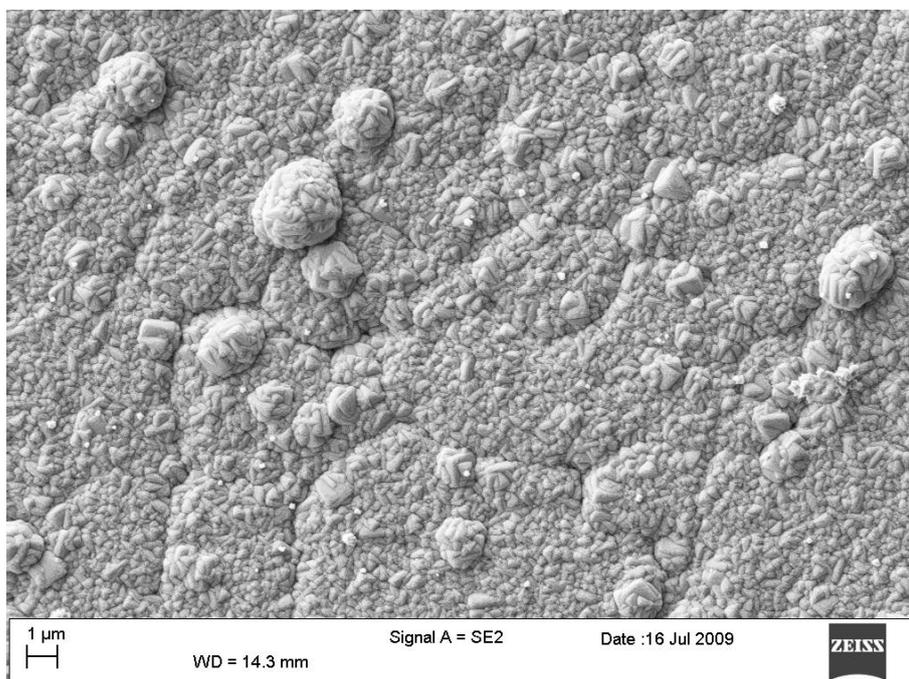


*Figura 5.14: Placa tratada con NaOH y sintetizada a 190 °C para 10 horas, 500x*



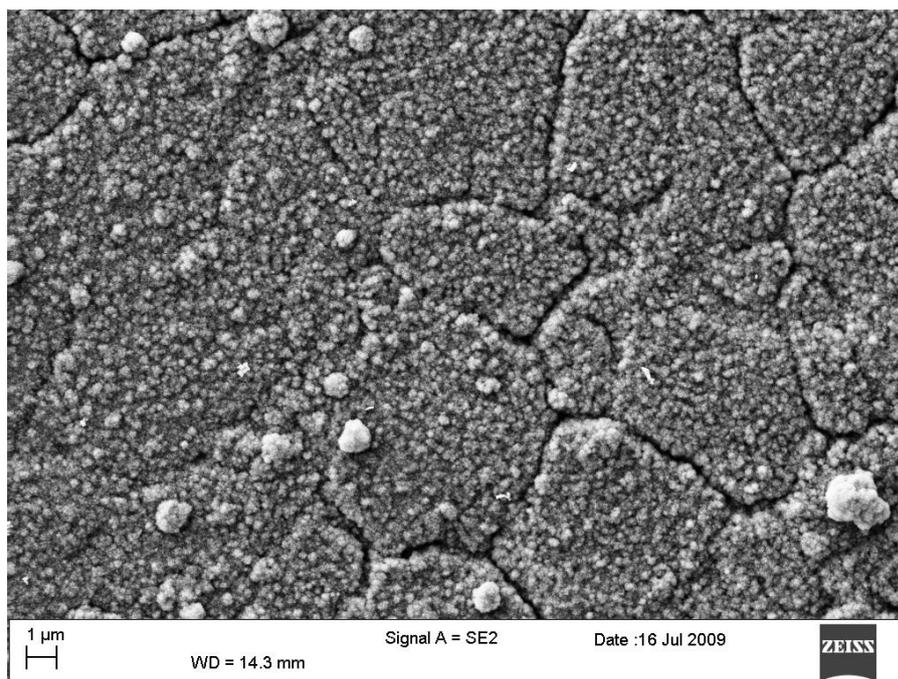


*Figura 5.15: Muestra sintetizada a 150 °C para 5 horas, 10000x*

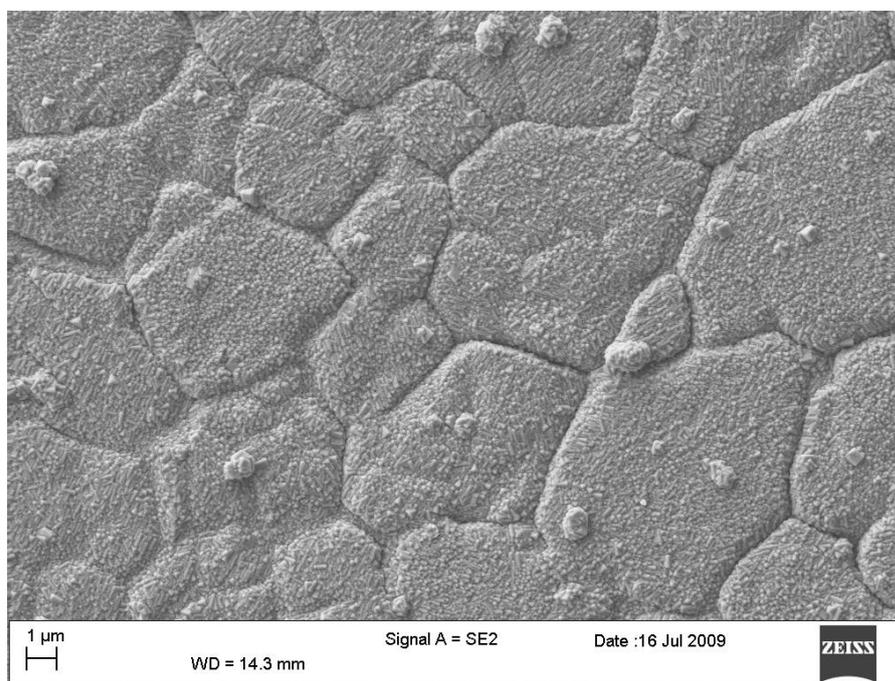


*Figura 5.16: Muestra sintetizada a 190 °C para 5 horas, 10000x*



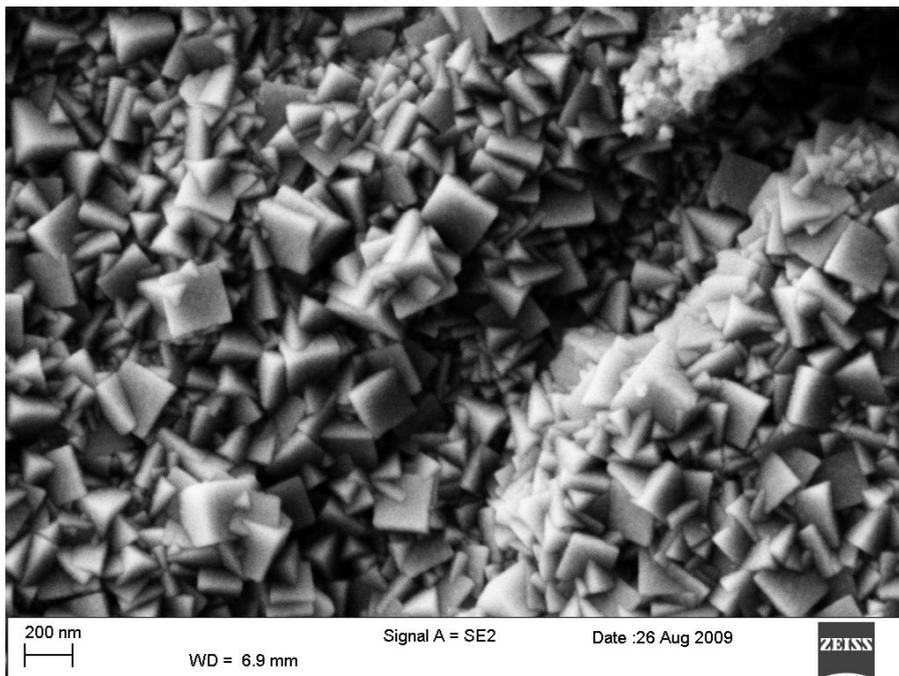


*Figura 5.17: Muestra sintetizada a 190 °C para 60 horas, 10000x*

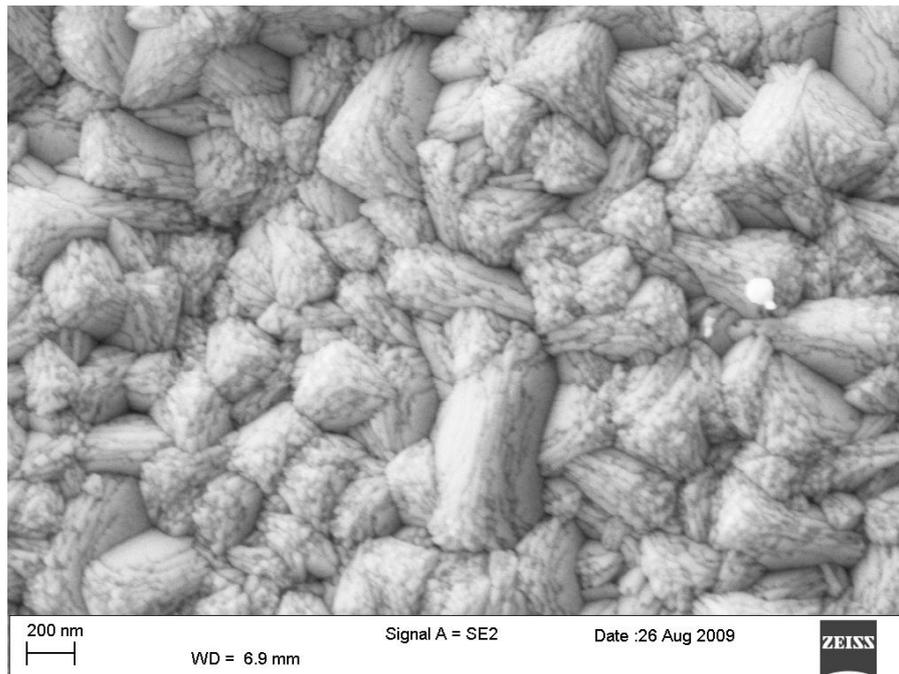


*Figura 5.18: Placa tratada con NaOH y sintetizada a 190 °C para 10 horas, 10000x*



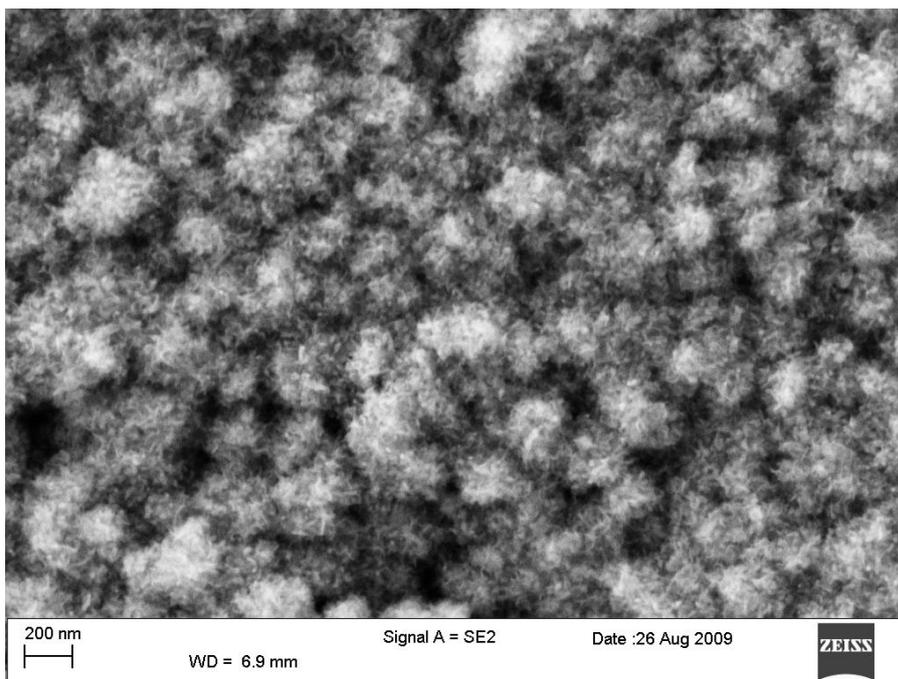


*Figura 5.19: Muestra sintetizada a 150 °C para 5 horas, 80000x*

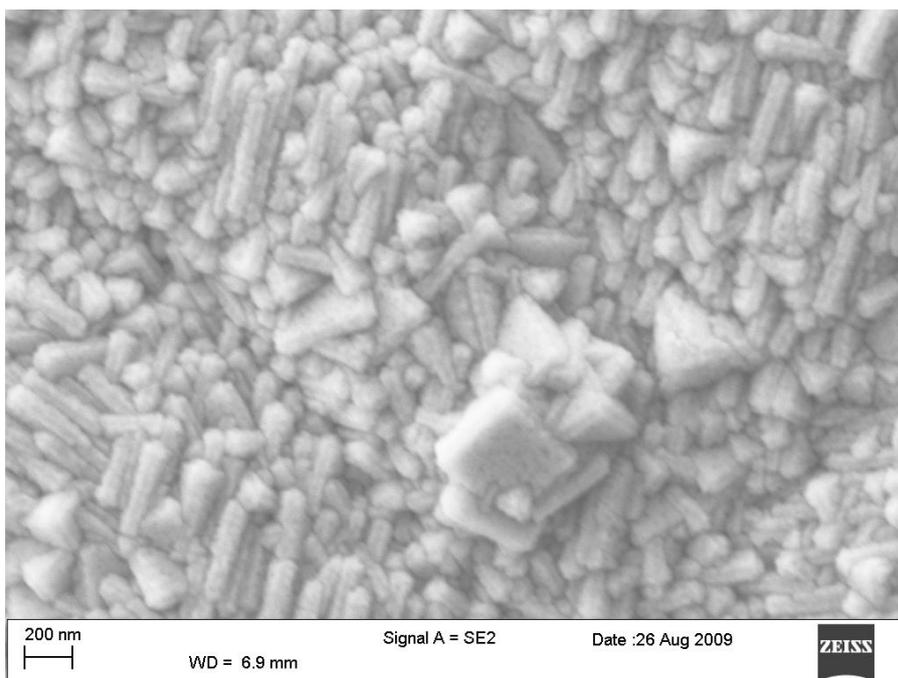


*Figura 5.20: Muestra sintetizada a 190 °C para 5 horas, 80000x*





*Figura 5.21: Muestra sintetizada a 190 °C para 60 horas, 80000x*



*Figura 5.22: Placa tratada con NaOH y sintetizada a 190 °C para 10 horas, 80000x*



A bajos aumentos (entre 500x y 10000x) se puede apreciar la diferente morfología superficial que tienen las muestras analizadas, mientras que a aumentos elevados (80000x) se puede ver la microestructura del  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$  (fase deseada) presente en forma laminar o la estructura cubica característica del óxido mixto de cobalto (fase no deseada).

Cabe destacar que la placa sintetizada a 150 °C durante 5 horas presenta exclusivamente partículas cubicas de óxido mixto de cobalto. Por el contrario, la placa sintetizada a 190 °C para 60 horas presenta exclusivamente la microestructura acicular característica del  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$ .

La formación de  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$  se observa a partir de las 5 horas de tratamiento hidrotermal a 190 °C, junto a la formación del óxido mixto de cobalto. Sin embargo, la síntesis exclusiva de la fase deseada (sin óxido mixto de cobalto) sólo se observa tras 60 horas de tratamiento. Esto sugiere que, o bien el óxido mixto de cobalto es un intermedio en la síntesis del  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$ , o bien existe un control termodinámico que favorece la formación de  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$  con el tiempo.



*Figura 5.23: Microscopio electrónico de barrido (CRnE)*

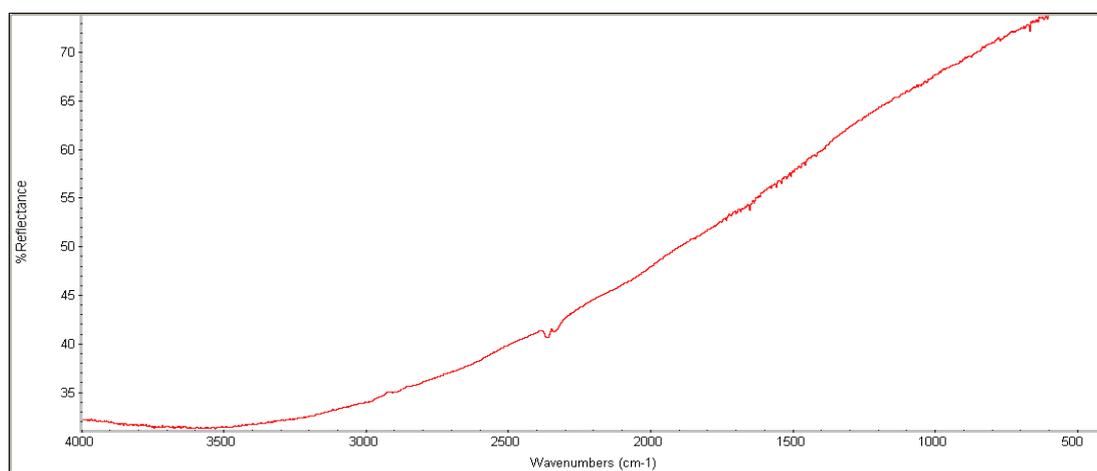


### 5.3.2. IR ángulo rasante

Para hacer estas pruebas se ha utilizado un aparato *FTIR NICOLET 6700* equipado con un accesorio *SAGA* para poder medir en ángulo rasante las fases depositadas en las placas.



*Figura 5.24: Espectrofotómetro IR (CRnE)*



*Figura 5.25: Espectro ángulo rasante placa acero*



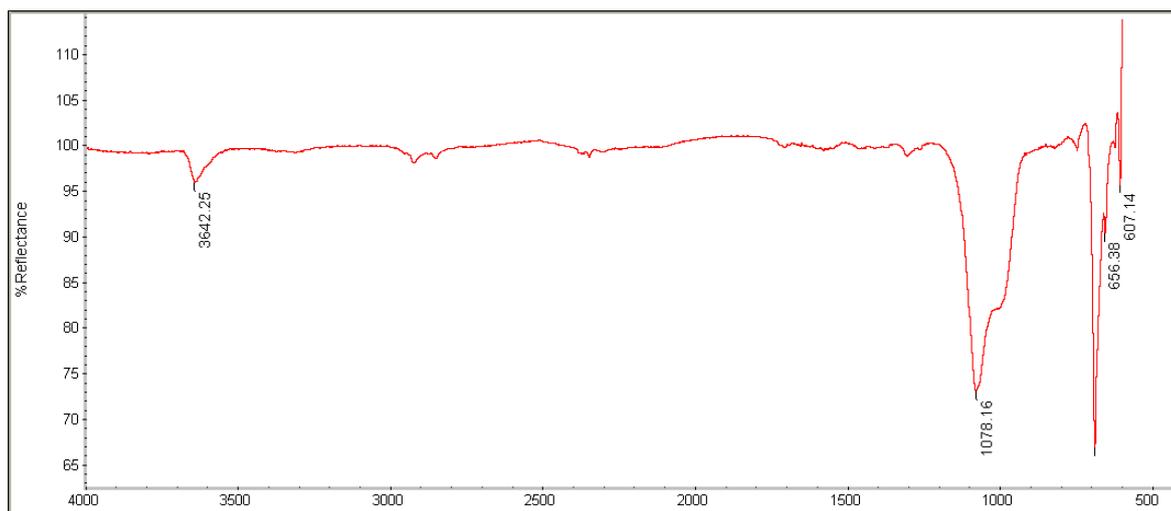


Figura 5.26: Espectro ángulo rasante muestra sintetizada a 190 °C durante 60 horas

La Figura 5.26 muestra el espectro obtenido a ángulo rasante de la placa sintetizada a 190 °C durante 60 horas. Las únicas bandas visibles se deben al  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$  y al óxido mixto de cobalto, lo que nos indica el hecho que el polvo que queda en reactor una vez acabada la síntesis y la fase que se adhiere a la placa son diferentes. Asimismo se confirma que la placa ha quedado recubierta con la fase deseada,  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$ .

### 5.3.3. Vibraciones

El ensayo vibracional consiste en someter las placas a diferentes frecuencias de vibración para comprobar la adherencia de la capa de catalizador. Las variables de frecuencia, desplazamiento y aceleración están relacionadas por la siguiente ecuación:

$$A = \frac{2 \cdot \pi \cdot F \cdot V}{g} = \frac{2 \cdot V^2}{g \cdot D} = \frac{2 \cdot D \cdot F^2 \cdot \pi^2}{g} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Los ensayos vibracionales han sido realizados con un aparato no comercial que se muestra en la Figura 5.27.





*Figura 5.27: Aparato para ensayos vibracionales*

El tiempo de ensayo se ha mantenido constante a 30 minutos variando la aceleración a 5, 10 y 20 G. En primer lugar, se ha estudiado la adherencia de las placas recubiertas tras 60 horas de tratamiento hidrotérmico a 190 °C variando la concentración de los precursores en un factor 4. En segundo lugar, se ha estudiado la adherencia de la placa recubierta tras cuatro tratamientos sucesivos de 60 horas/190°C con la concentración más diluida de precursores. Finalmente se ha estudiado el efecto del tratamiento “pickling” con NaOH 20 M a 90 °C para 30 minutos de la muestra preparada a concentración diluida de precursores y a 190 °C/10 horas. Utilizando una balanza A&D GX400EC con resolución de 0,001 g se han pesado las placas antes y después de las pruebas y no se ha observado pérdida de carga.

#### **5.3.4. Ultrasonidos**

El ensayo de ultrasonidos consiste en introducir en un recipiente las placas sumergidas en agua, a su vez el recipiente está en el baño de ultrasonidos. Las ondas ultrasónicas se propagan por el agua exterior y se transmiten al líquido contenido en el recipiente.

La duración de cada exposición a los ultrasonidos es de 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640 y 900 segundos. En cada intervalo de tiempo se secan las muestras a 60 °C y se pesan para determinar la cantidad de carga perdida. Este ensayo no es importante como el anterior porque las ondas ultrasónicas no reflejan las vibraciones a las que el reactor estaría sometido durante su ciclo normal de vida en una aplicación portátil. Como son muy agresivas, estas pruebas se utilizan para medir el grado de adherencia en condiciones extremas para los distintos recubrimientos depositados en distintas condiciones de



concentración, temperatura y duración de la síntesis.

En la tabla siguiente se muestran las pérdidas de peso de las placas ensayadas:

MUESTRA	PESO INICIAL [g]	PESO FINAL [g]							
		Tiempo $\Rightarrow$	10 s	20 s	40 s	80 s	160 s	320 s	640 s
17	7,906	7,906	7,906	7,906	7,905	7,903	7,901	7,901	7,901
14	7,908	7,908	7,908	7,908	7,908	7,908	7,908	7,908	7,908
19	7,896	7,896	7,896	7,896	7,896	7,896	7,896	7,896	7,896
13	7,896	7,896	7,896	7,896	7,896	7,896	7,896	7,896	7,896
3	7,914	7,914	7,914	7,914	7,913	7,912	7,912	7,912	7,911

*Tabla 5.4: Peso de las placas tras las pruebas con ultrasonidos*

- Muestra 17: placa sintetizada a partir de cuatro veces la concentración base de  $\text{CO}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .
- Muestra 14: placa sintetizada a 150 °C para 5 horas.
- Muestra 19: placa tratada anteriormente con NaOH 20 M a 90 °C para 30 minutos y sintetizada a 190 °C para 10 horas.
- Muestra 13: placa sintetizada a 190 °C para 60 horas.
- Muestra 3: placa sintetizada a 190 °C durante 15 horas, 2 síntesis consecutivas.

Como se nota, las únicas placas que pueden haber perdido algunas partículas son las 17 y 3 ya que la última cifra no es significativa.

En este sentido, mejor va el análisis visual hecho después de los ensayos (Figura 5.28) indica que los únicos recipientes que tienen turbidez en el agua son los de las muestras 17 y 3.



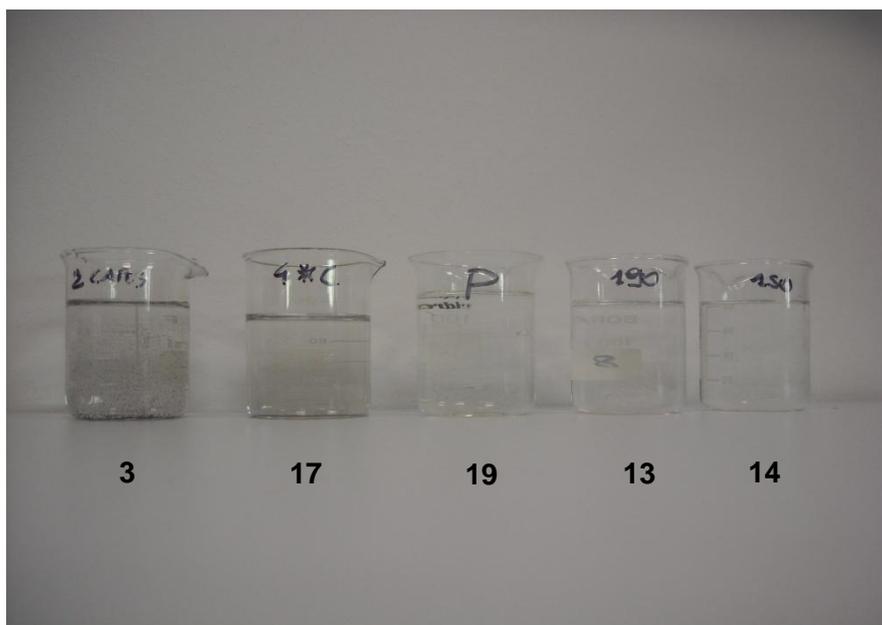
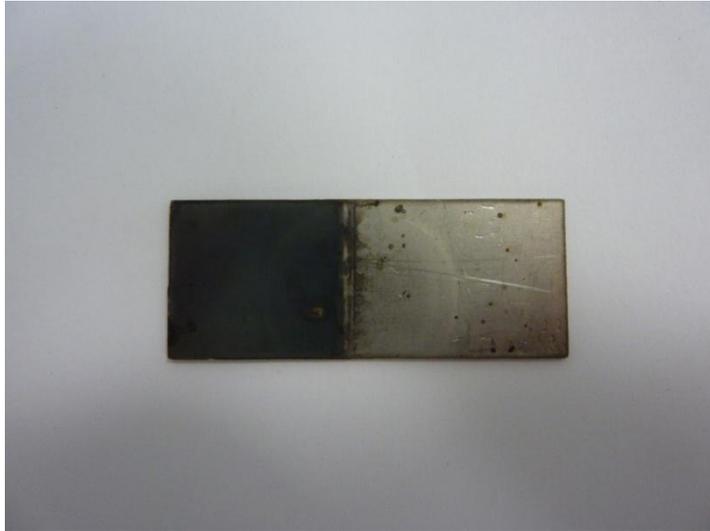


Figura 5.28: Líquido en contacto con las placas durante el ensayo de ultrasonidos



### 5.3.5. Perfilómetro

El perfilómetro es un instrumento que permite medir el perfil de superficies. Para esta prueba se ha utilizado un perfilómetro *VEECO DEKTAK 150*. Se han utilizado placas preparadas con el catalizador depositado solo hasta la mitad de la placa, tal y como como muestra la Figura 5.29, con el objetivo de medir el grosor de la capa de catalizador.



*Figura 5.29: Placa recubierta por la mitad de catalizador*

Se ha programado la máquina para que tome una medida cada  $0,5 \mu\text{m}$  y haga un recorrido de 2 cm, 1 cm sobre el acero y 1 cm sobre el catalizador.



*Figura 5.30: Recorrido del perfilómetro sobre la placa*





*Figura 5.31: Perfilómetro (CRnE)*



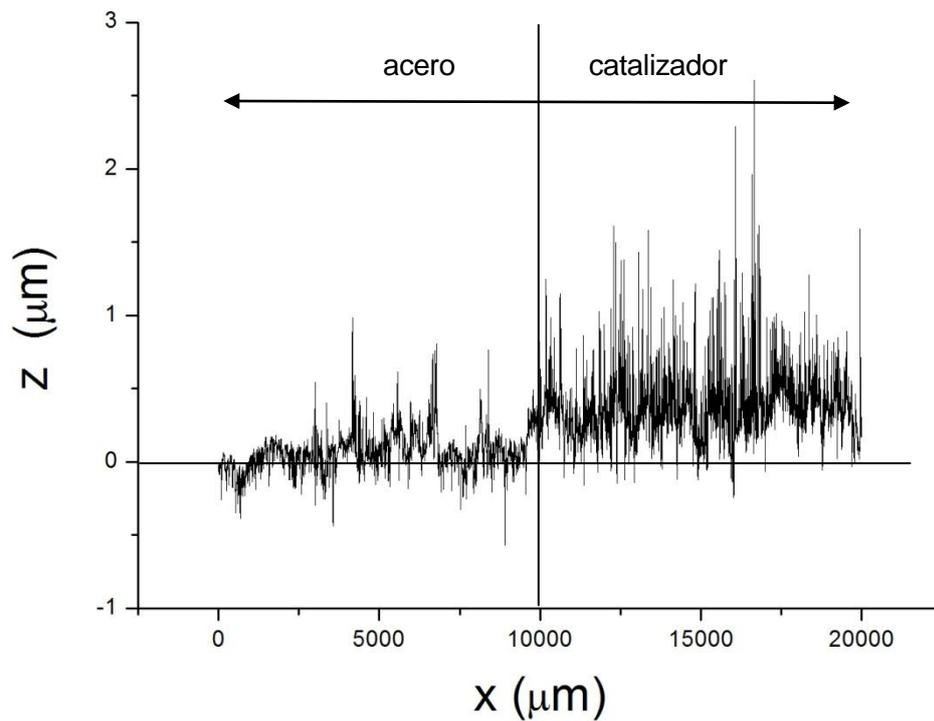


Figura 5.32: Perfil de la placa 190 °C/60 horas recubierta por la mitad de catalizador

En nuestro caso, esta técnica no presenta la resolución suficiente para poder medir el grosor de la capa depositada con precisión. Lo que sí que se puede afirmar es que el grosor de la capa catalítica tiene que ser menor que  $0,4 \mu\text{m}$  y que al pasar del acero a la fase catalítica la rugosidad aumenta ligeramente. Todo ello permite concluir que ha sido posible depositar una fina película de catalizador de  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$  de manera homogénea y con una adherencia excelente.



## 6. Equipo experimental

### 6.1. Diseño microreactor

El microreactor se ha diseñado para contener una placa catalítica (Anexo 2.) y ha sido construido en el taller mecánico de la ETSEIB-UPC. Como se ve en la Figura 6.1, la mezcla de reactivos entra por la parte baja del microreactor y entra en una cámara donde se calienta. A continuación, la mezcla pasa por 6 agujeros distribuidores de 0,5 mm de diámetro (la experiencia del grupo en el campo de los microreactores indica que para una distribución óptima del flujo en la entrada del microreactor, el área total de los agujeros distribuidores tiene que ser la mitad del área de la tubería de ingreso) para entrar en contacto con el catalizador y efectuar todo el recorrido catalítico hacia la tubería de salida.

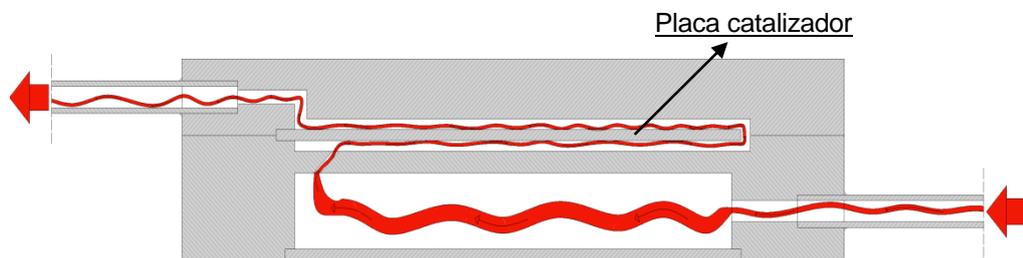
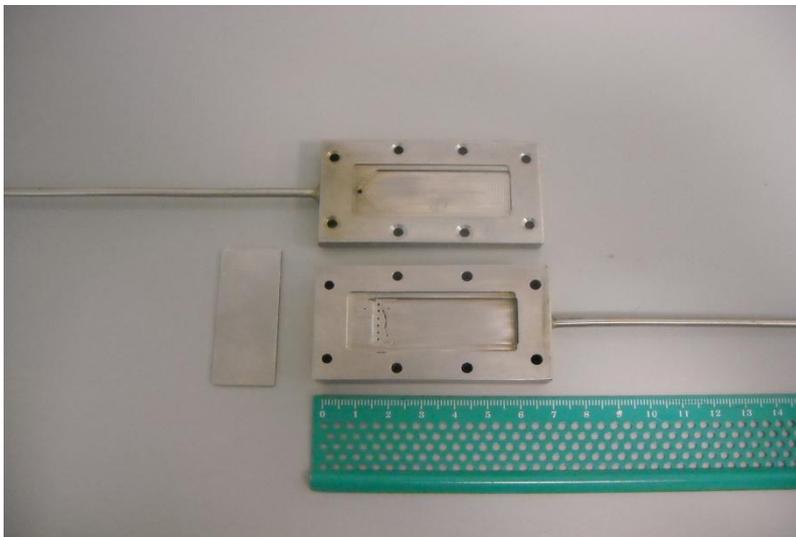


Figura 6.1: Recorrido del gas en el reactor desde la entrada hasta la salida



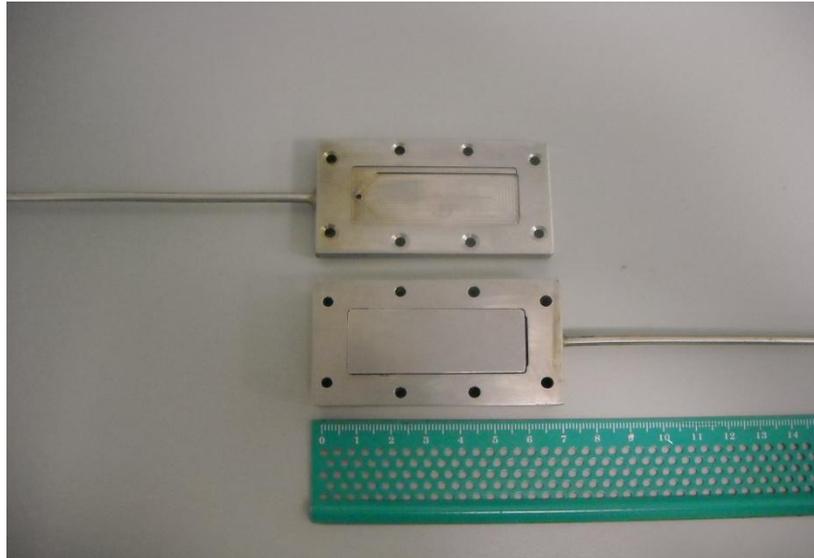
## 6.2. Microreactor

El microreactor, como se ve en la Figura 6.2, consta de dos piezas mecanizadas de acero inoxidable, que se unen mediante tornillos, más la placa de acero que lleva adherido el catalizador. La pieza que tiene seis agujeros contiene la cámara donde los reactivos se calientan antes de salir por los agujeros y chocar contra la placa catalítica. Una vez en contacto con la placa o sea con el catalizador, el gas hace todo el recorrido como el mostrado en la Figura 6.1 hasta el conducto de salida posicionado en la otra pieza del reactor que lleva los productos de reacción hacia el sistema de análisis.

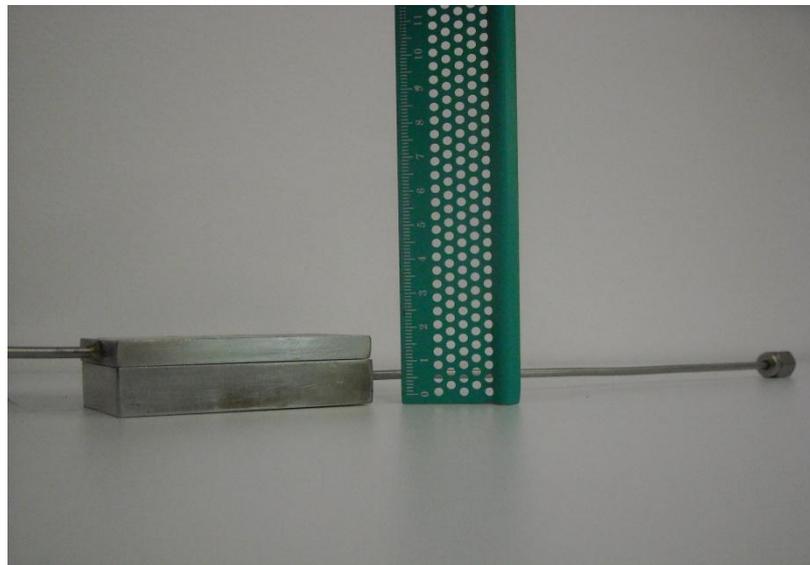


*Figura 6.2: Microreactor desmontado*





*Figura 6.3: Microreactor desmontado con placa puesta*



*Figura 6.4: Microreactor cerrado pero aún sin tornillos*

Una vez unidas las dos piezas del reactor con los tornillos, las juntas se cubren con una pasta de sellado resistente a alta temperatura, que se deja secar durante 24 horas, para evitar fugas de gases. El reactor se introduce en un horno cilíndrico y la configuración final se muestra en la Figura 6.5.





*Figura 6.5: Configuración final sistema completo*

De acuerdo con lo descrito en la sección de pruebas preliminares, en primera instancia se monta el microreactor sin catalizador, o sea con la placa de acero virgen, con el objetivo de efectuar ensayos en blanco. Posteriormente, se pondrá la placa con el catalizador adherido.

### **6.3. Periferia experimental**

El microreactor así preparado se implementa dentro de la periferia experimental necesaria para testar su comportamiento en reacción. Los siguientes apartados describen los equipos que constituyen todo el sistema en sí.

#### **6.3.1. Alimentación**

Para proveer al reactor la mezcla de etanol y agua necesaria, un sistema adecuado contempla la utilización de un saturador que permite controlar la proporción entre las sustancias mencionadas y el flujo inyectado en cada momento. Es conveniente también que permita la posibilidad de diluir la mezcla en una corriente de gas inerte, de modo que éste



pueda hacer un barrido de todos los componentes del sistema, y así obtener un flujo continuo.

El saturador es un contenedor cilíndrico de vidrio que alberga la mezcla de etanol y agua y donde un tubo más fino está metido hacia el fondo como se observa en la Figura 6.6. Por este tubo se hace pasar el gas nitrógeno que burbujeando en la mezcla líquida va saturándose a poco a poco de los dos componentes, hasta cuando llega al cabezal del aparato y finalmente el flujo gaseoso puede escaparse hasta la entrada del reactor.



*Figura 6.6: Saturador*



### 6.3.2. Análisis de composición

La mezcla de gases a la salida del reactor se analiza para evaluar el funcionamiento del sistema. Para este apartado se ha utilizado un cromatógrafo de gases (GC) *Agilent 3000*.



*Figura 6.7: Micro cromatógrafo de gases*

### 6.3.3. Equipo completo

Los principales elementos del equipo se conectan entre sí mediante tubos de acero inoxidable de 3 mm de diámetro, sellando las juntas mediante uniones roscadas de tipo “Swagelok”. Se utiliza un controlador electrónico de temperatura para fijar la temperatura de trabajo del microreactor deseada y proveer el calor para la reacción mediante el horno. Asimismo, se usa un termopar de tipo K conectado directamente al controlador del horno para medir la temperatura del cuerpo del reactor. El equipo experimental completo se monta dentro de una vitrina provista de una campana de extracción que absorbe todos los gases



expulsados, como se muestra en la Figura 6.5.



*Figura 6.8: Horno utilizado para aportar el flujo térmico necesario al reactor*



*Figura 6.9: Controlador del horno*



## 7. Pruebas preliminares

Antes de empezar con los ensayos de reacción conviene llevar a cabo algunas pruebas preliminares para comprobar la estanqueidad del sistema y verificar el correcto funcionamiento de todo el sistema.

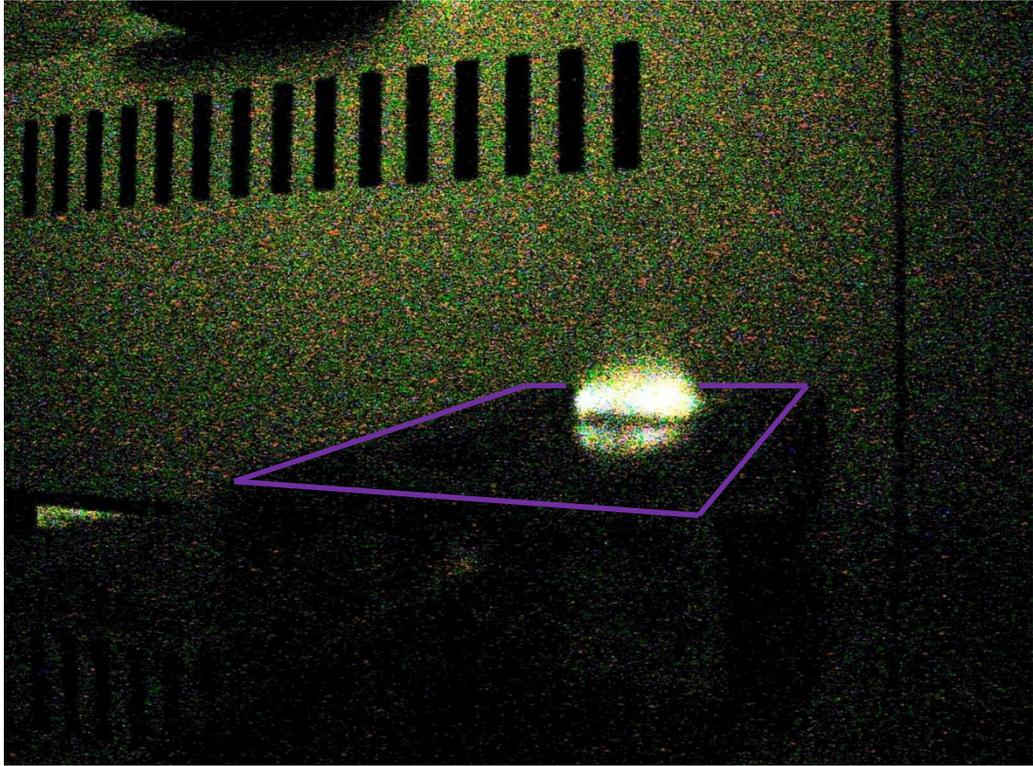
### 7.1. Llama

Para evaluar la homogeneidad del flujo de entrada en el microreactor en contacto con la placa recubierta de catalizador a través de los seis agujeros se ha utilizado una prueba de llama. Se ha hecho pasar un flujo de 120 ml/min de hidrógeno puro a través de los agujeros y se ha prendido una llama (Figura 7.1 y Figura 7.2). La forma parabólica regular indica que la repartición del flujo de reactivos es homogénea.



*Figura 7.1: Llama de hidrógeno*





*Figura 7.2: Llama de hidrógeno*

## 7.2. Fugas

Una de las pruebas que hay que hacer una vez que el equipo esté completamente montado es la prueba de fugas para comprobar que todo el sistema sea estanco. Para ello se fijan varios flujos de  $N_2$  y se mide el caudal a la entrada y a la salida del reactor. En la mayoría de las pruebas la diferencia entre las dos mediciones ha sido despreciable así que se deduce que el sistema es estanco y no hay pérdidas significativas de gas en el sistema.



### 7.3. Blancos

Los últimos experimentos antes de empezar con las pruebas catalíticas son los blancos, o sea experimentos efectuados en las mismas condiciones de reacción pero sin catalizador.

Estos experimentos sirven principalmente para comprobar si el microreactor muestra alguna reactividad en el reformado de etanol con vapor en ausencia de catalizador.

Se han realizado ensayos “blancos” utilizando el cromatógrafo de gases como unidad de análisis. Se ha inyectado una mezcla a través del saturador con un caudal de nitrógeno de 28 ml/min. Por las propiedades de saturación de las sustancias presentes en las condiciones de trabajo y para obtener una corriente de N<sub>2</sub> saturada con una mezcla EtOH:agua en relación molar 1:6 se ha calculado que la mezcla etanol/agua en el saturador debe tener una relación molar de 1:15 (Anexo 1.1). Esta relación molar está basada en experiencias previas del grupo de investigación [Ref. 1] y por lo tanto se estima la más adecuada para estos experimentos. En estas condiciones, el equipo se ensaya a temperaturas de 200, 300, 400 y 500 °C, y se toman muestras para análisis cada 5 minutos. La Tabla 7.1 muestra los resultados obtenidos.

Temperatura [°C]	% H <sub>2</sub>	% CO <sub>2</sub>	% CH <sub>3</sub> CHO	% CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	% CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
200	0,00	0,01	0,00	0,00	0,49
300	0,00	0,03	0,09	0,00	0,45
400	0,11	0,13	0,39	0,00	0,30
500	0,40	0,15	0,60	0,00	0,19

*Tabla 7.1: Resultados pruebas blanco*



Observando los datos obtenidos en estas pruebas se ve claramente que los porcentajes de los gases producidos son muy bajos, siendo los productos obtenidos básicamente hidrógeno y acetaldehído. La presencia de una baja cantidad de hidrógeno es normal en el entorno de temperaturas del orden de 400-500 °C, debido a reacciones de descomposición del etanol en contacto con acero.



## 8. Ensayos de reacción

Finalizadas las pruebas preliminares necesarias para verificar el correcto funcionamiento de la instalación, se inserta la placa que soporta el catalizador en el microreactor y se procede a realizar los experimentos catalíticos que permitan analizar el comportamiento del microreactor de reformado.

Se han realizado dos tipos de pruebas, variando la temperatura de trabajo y variando el caudal de reactivos (tiempo de contacto).

Por falta de tiempo no se ha podido probar el microreactor con un sistema de alimentación diferente, o sea alimentando directamente la mezcla etanol-agua 1:6 (relación molar) con una bomba inyección de líquidos.

A pesar que cada prueba realizada difiere en alguna variable con el resto, la metodología empleada ha sido siempre la misma, por lo que se van comentar las generalidades compartidas en todos los casos.

### 8.1. Generalidades

- Se ha utilizado una placa procedente de cuatro síntesis consecutivas (experimentos 20, 21, 22, 23 de la Tabla 5.1) para una carga total de 0,06 g de catalizador repartido sobre las dos caras, lo que corresponde a una carga de  $3,0 \text{ mg/cm}^2$ .
- Se enciende el horno a la temperatura de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  y se deja en temperatura unos 15 minutos antes de subirla para eliminar de su recubrimiento interno la humedad que provocaría grietas en el cerámico del horno al calentarse demasiado rápido.
- La mezcla etanol/agua en el saturador tiene una relación molar de 1:15, para conseguir que la corriente de  $\text{N}_2$  salga de dicho aparato saturada con dicha mezcla EtOH:agua en relación molar 1:6.
- Para medir el caudal de gas a la salida del microreactor se instala un medidor de flujo a la salida del GC para controlar el nivel de caudal .



- Todas las experiencias son de larga duración ya que varían entre 6 y 12 horas.
- Cada día de ensayo hay que lograr el estado estacionario antes de empezar con las pruebas, o sea inyectar la mezcla de reacción y esperar hasta cuando los niveles de etanol y agua medidos por el GC se hayan estabilizado a niveles constantes. Generalmente esta operación varía entre 2 horas y media y 3 horas.
- Los análisis con el GC están programados cada 5 minutos.

## 8.2. Ensayo de temperatura en subida

Se ha calentado el sistema a la temperatura de 325 °C y se ha analizado el flujo de salida del reactor de reformado subiendo la temperatura en etapas de 25 °C hasta alcanzar los 500 °C con un flujo constante de nitrógeno de 50 ml/min, que corresponde a un flujo total de 52 ml/min.

La reacción de reformado de etanol con vapor de agua es una reacción endotérmica que se puede representar de la siguiente manera:



Sin embargo, varias reacciones pueden ocurrir en la producción de hidrógeno cuando una mezcla etanol-agua está en contacto con un catalizador a altas temperaturas, las cuales forman una serie de complejas reacciones simultáneas. Algunas de las distintas reacciones posibles se muestran en la Tabla 8.1 [Ref. 17], las cuales, dependiendo del catalizador y las condiciones de reacción utilizadas, se verán más o menos favorecidas.



<b>Reacciones de descomposición</b>		
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	Deshidrogenación (Ec. 8.2)
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	Cracking (Ec. 8.3)
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$	Oxidación (Ec. 8.4)
Acetaldehído	$2\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{COOH} + \text{CO} + \text{H}_2$	Formación de acetona (Ec. 8.5)
	$\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4$	Descarbonilación (Ec. 8.6)
Ácido acético	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	Descarboxilación (Ec. 8.7)
Monóxido de carbono	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	Deposición de carbón (Ec. 8.8)
<b>Reacciones de reformado con vapor</b>		
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	(Ec. 8.9)
Acetaldehído	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 3\text{H}_2$	(Ec. 8.10)
Ácido acético	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	(Ec. 8.11)
Acetona	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 5\text{H}_2$	(Ec. 8.12)
Metano	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	(Ec. 8.13)
Monóxido de carbono	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Water Gas Shift (WGS) (Ec. 8.14)

Tabla 8.1: Algunas reacciones posibles en el reformado de etanol con vapor



La selectividad se ha calculado poniendo en base 100 los productos graficados ya que representan más del 95 % de los productos que realmente salen del reactor, sin incluir el nitrógeno y el agua. La conversión de etanol es la fracción en masa de etanol que ha reaccionado. En la literatura es muy frecuente ver diferentes definiciones de eficiencias cuando se trata de ponderar el comportamiento de catalizadores/reactores de reformado, dependiendo del punto de vista del análisis. En este informe se ha considerado la eficiencia de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{\left(\frac{H_2}{EtOH}\right)_{\text{alimentado}}^{\text{exp}}}{\left(\frac{H_2}{EtOH}\right)_{\text{ideal}}^{\text{ideal}}} \times 100 \quad (\text{Ec. 8.15})$$

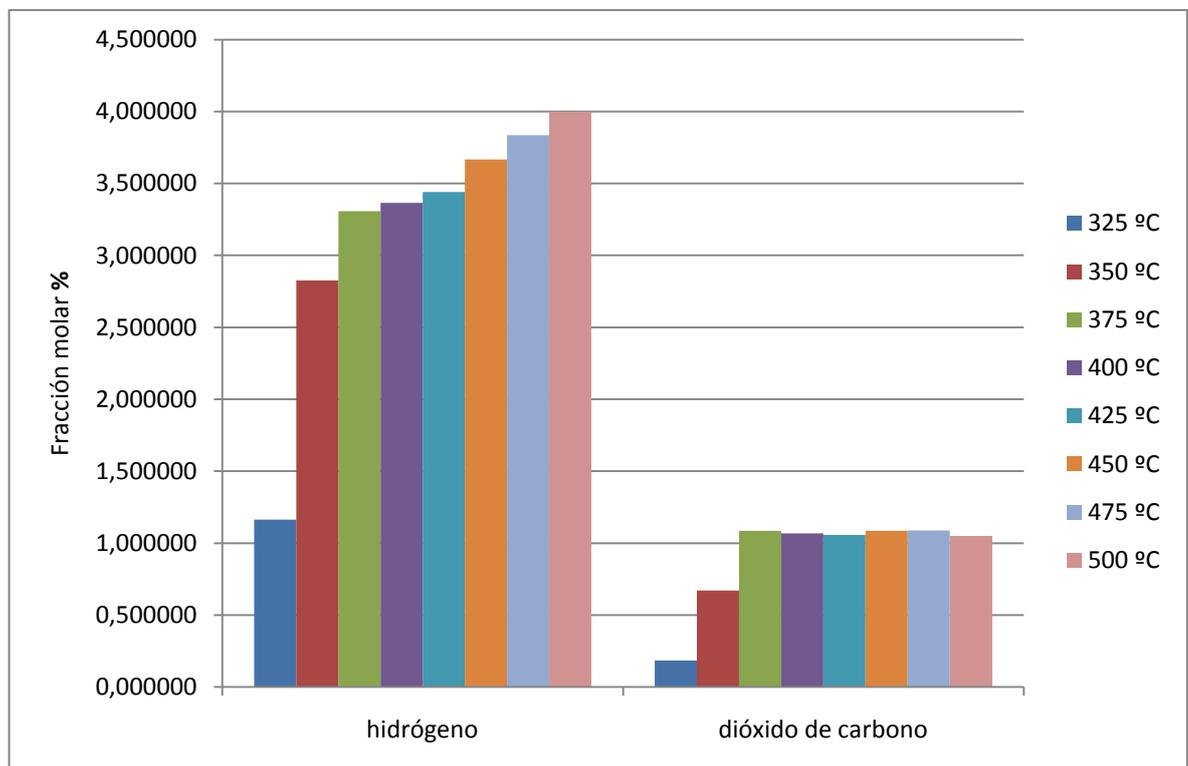


Figura 8.1: Fracción molar % de los gases de interés a la salida del reactor



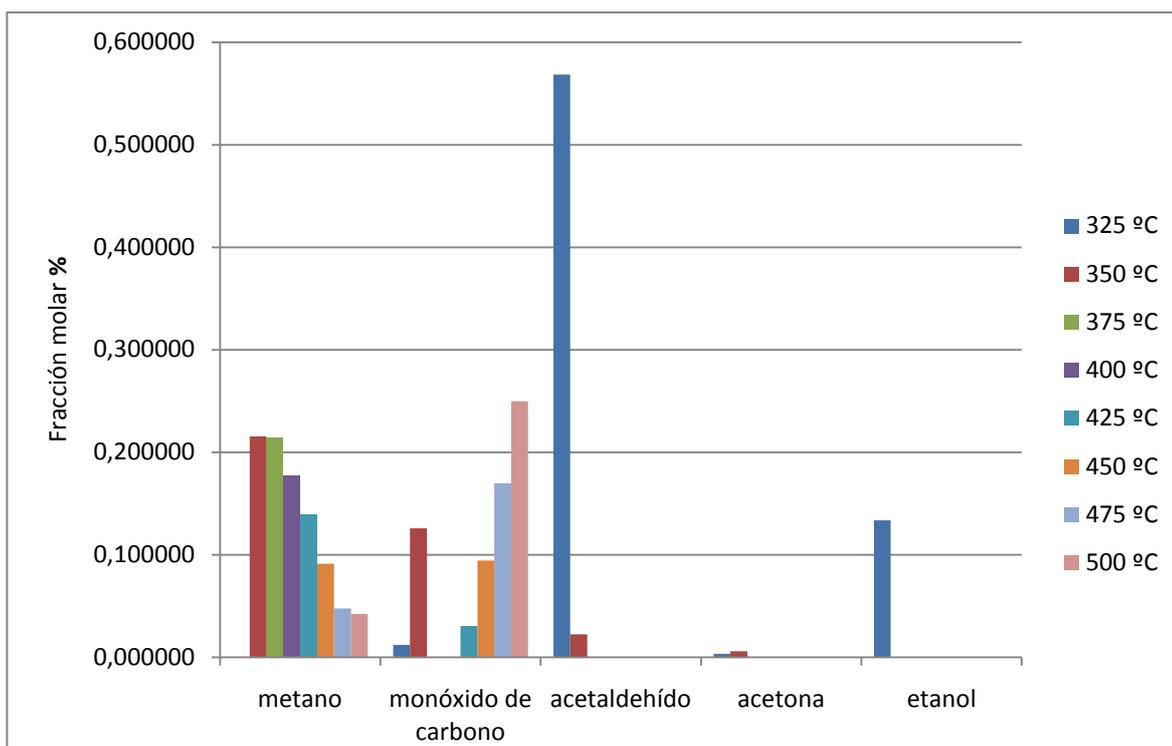


Figura 8.2: Fracción molar % de los gases de interés a la salida del reactor

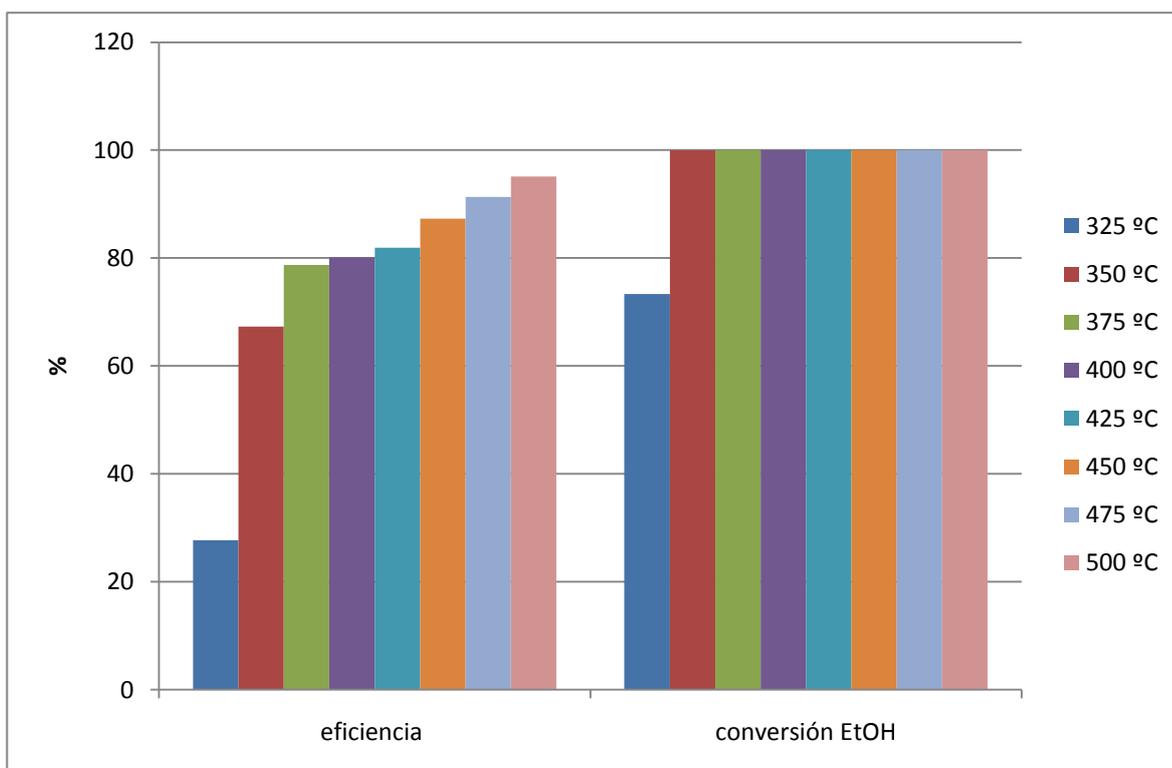


Figura 8.3: Eficiencia y conversión



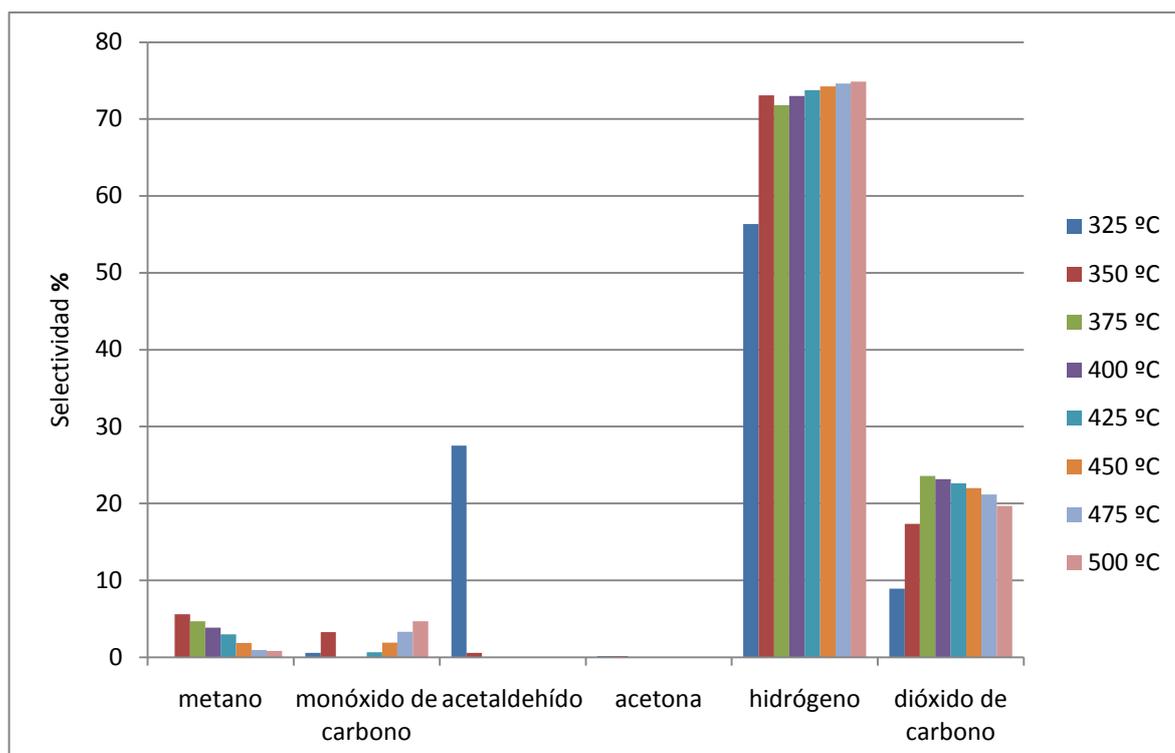


Figura 8.4: Selectividad

El etanol se deshidrogena a acetaldehído por la Ec. 8.2 o se crackea a  $\text{CH}_4 + \text{CO}$  por la Ec. 8.3. El acetaldehído generado en la Ec. 8.2 se reforma fácilmente en el catalizador de cobalto a  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  por la suma de las Ec. 8.10 y Ec. 8.14, pero el  $\text{CH}_4$  formado por la Ec. 8.3 no se reforma fácilmente y necesita temperaturas más altas. Por otro lado la reacción de WGS es suficientemente rápida a estas temperaturas como para consumir todo el CO formado junto con el  $\text{CH}_4$  (Ec. 8.3). Por este motivo no aparece CO a temperaturas entre 375 y 400 °C. Cuando se sube la temperatura entre 400 y 500 °C, cada vez se reforma más  $\text{CH}_4$  y según la estequiometría de la Ec. 8.13, se forma la misma cantidad de CO y 3 veces más de  $\text{H}_2$ . El CO formado ya no puede ser convertido por la reacción de WGS, probablemente debido a que no hay suficiente catalizador (es conocido que la velocidad de reformado de  $\text{CH}_4$  es baja, por lo tanto se necesita toda la extensión del reactor para reformarlo, no dejando catalizador disponible para la reacción en serie de WGS para eliminar el CO).



### 8.3. Variación de tiempo de contacto

En las pruebas anteriores el flujo total se ha mantenido constante variando la temperatura de trabajo. Es interesante evaluar como el cambio de flujo de nitrógeno manteniendo la temperatura constante de 350 °C afecta los resultados ya que cambia el tiempo de residencia de la mezcla de los reactivos en el reactor. Los caudales de nitrógeno ensayados han sido de 30, 50 y 70 ml/min, lo que corresponde a flujos totales de 31.2, 52.0 y 72.7 ml/min y a tiempos de contacto de 0.05, 0.03 y 0.02 s, respectivamente.

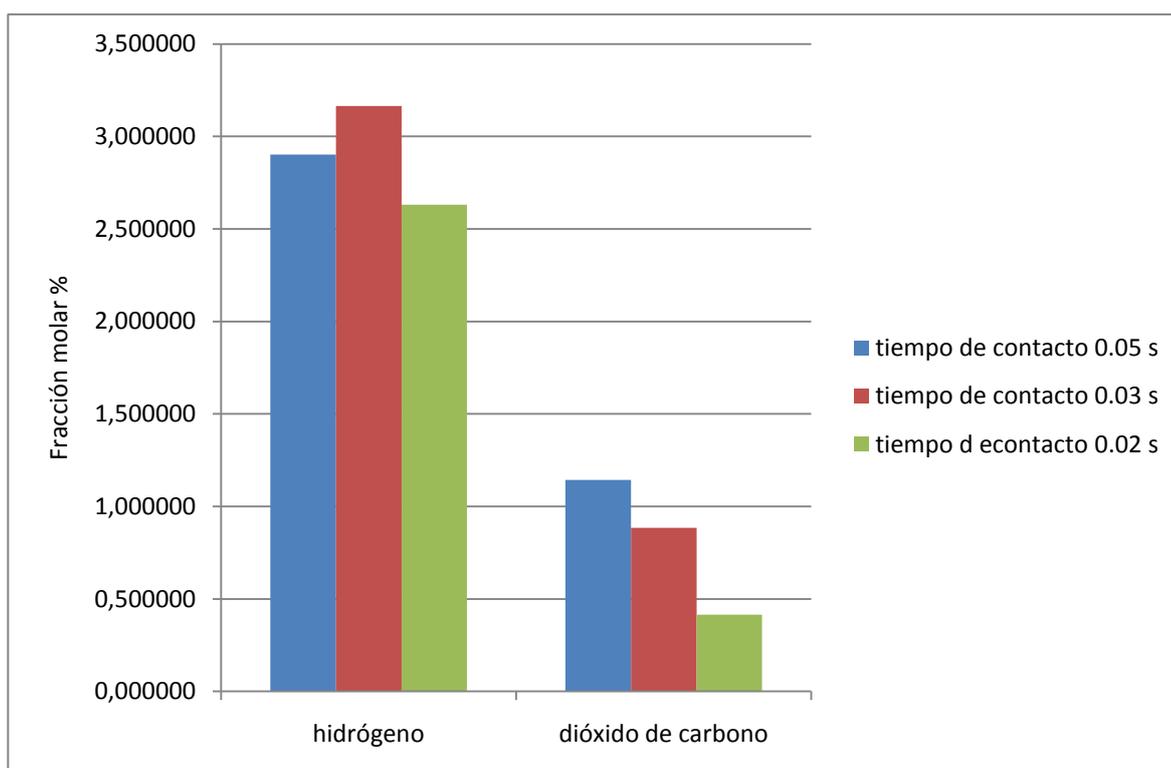


Figura 8.5: Fracción molar % de los gases de interés a la salida del reactor



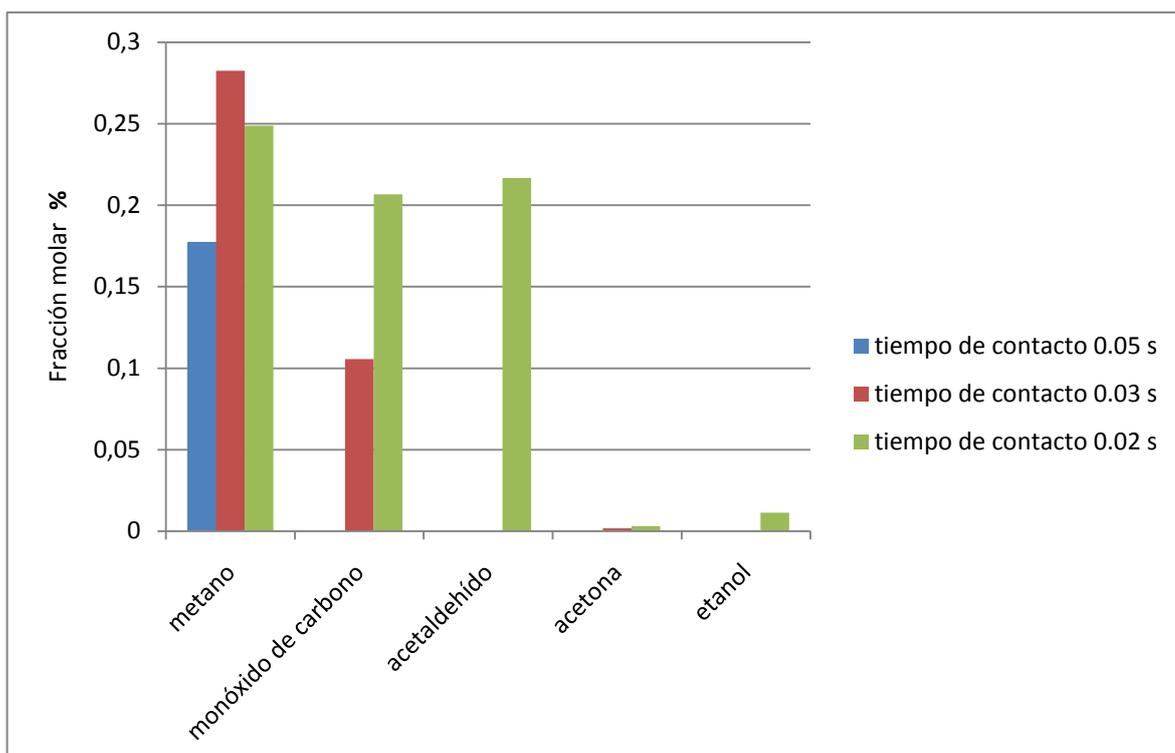


Figura 8.6: Fracción molar % de los gases de interés a la salida del reactor

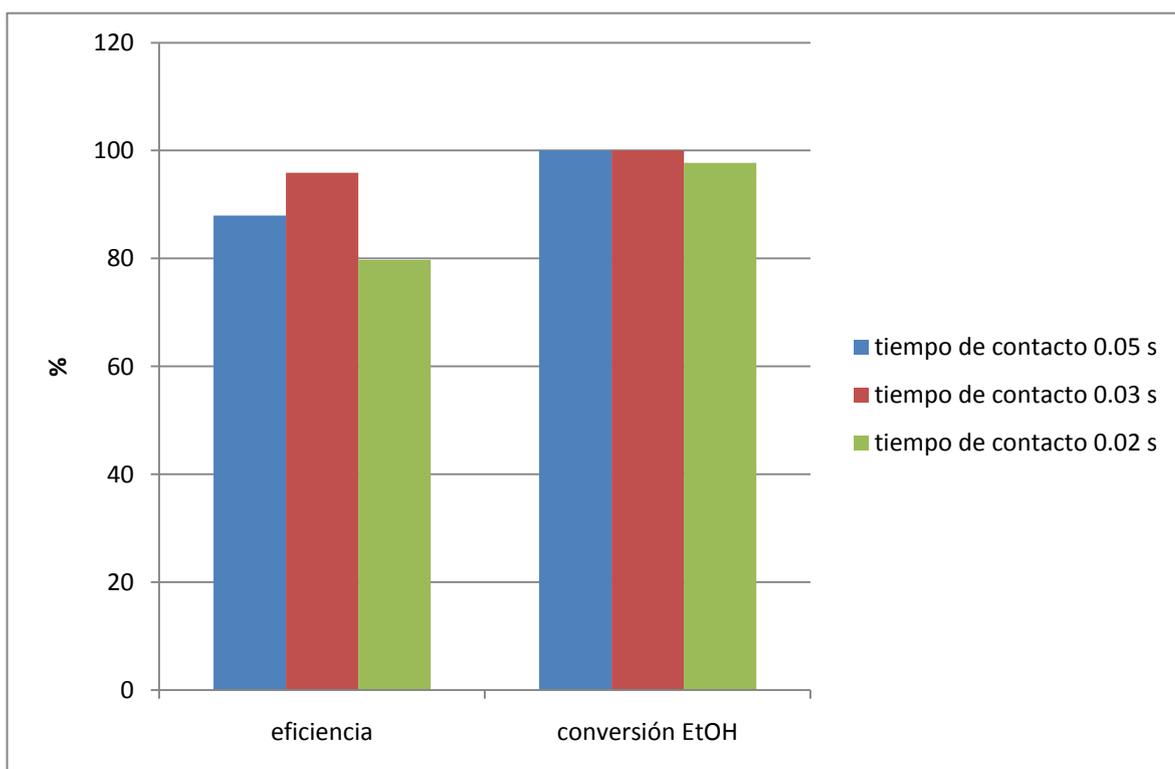


Figura 8.7: Eficiencia y conversión



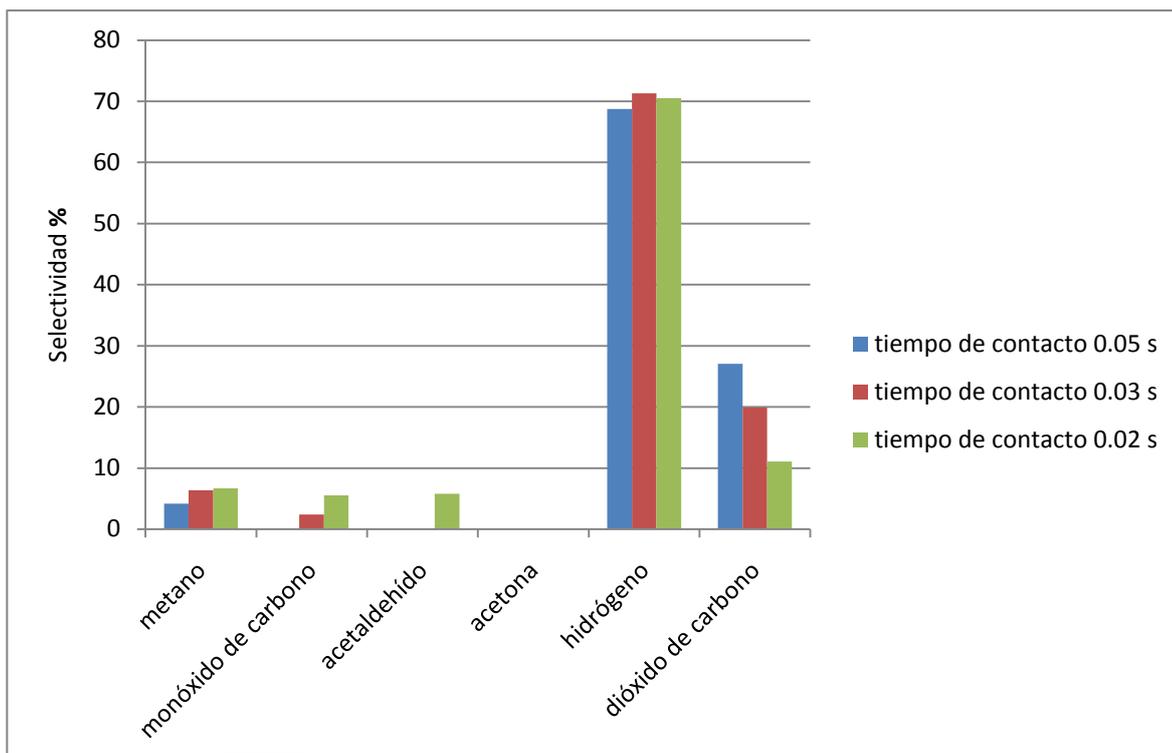


Figura 8.8: Selectividad

Aumentando el flujo de gas se disminuye el tiempo de residencia en el reactor así que es normal esperar la aparición de acetaldehído a 70 ml/min. Por otro lado la disminución del tiempo de residencia hace que la reacción de Water Gas Shift no tenga tiempo para intentar lograr el equilibrio con consiguiente disminución de la conversión y eficiencia. La eficiencia no llega al 100% en cuanto en los productos estamos en presencia de metano y CO que aún podrían convertirse en hidrógeno, el primero a través del reformado y el segundo a través de la reacción de Water Gas Shift.



## 9. Estudio económico

Los costes de este proyecto pueden dividirse en tres partes. Por un lado tenemos los gastos debidos a la compra de productos químicos para las distintas pruebas; por otro lado todos los gastos debidos al coste del equipamiento necesario para el funcionamiento del sistema experimental y por último pero no menos importantes los gastos debidos a los recursos humanos. Todos ellos se recogen en la Tabla 9.1.

Productos químicos	Cantidad	Precio unitario	Coste (€)
Etanol (1 unidad=1 l)	1 unidad	30 €	40
Agua desionizada (1 unidad = 1 l)	5 unidades	1 €	5
Silicato de sodio (1 unidad=1400 g)	63 g	18,93 €	0,85
Acetona (1 unidad=5 l)	500 ml	25,06 €	2,51
Nitrato de cobalto (1 unidad=1 kg)	36 g	406,93 €	14,65
TOTAL PRODUCTOS QUÍMICOS			63,01 €
Equipamiento	Cantidad	Precio unitario	Coste (€)
Reactor	1 unidad	600 €/unidad	600
Tuberías	3 m	6 €/m	18
Pasta selladora	1 unidad	3 €/unidad	3
Amortización equipos	250 horas	12 €/hora	3000
Otros	-	-	5
TOTAL EQUIPAMIENTO			3626 €
Rrecursos humanos	Cantidad	Precio unitario	Coste (€)
Estudio bibliográfico	60 horas	30 €/hora	1800
Trabajo experimental	500 horas	30 €/hora	15000
Estudio y tratamiento de datos	90 horas	30 €/hora	2700
Redacción del presente informe	110 horas	30 €/hora	3300
TOTAL RECURSOS HUMANOS			22.800 €
<b>COSTE TOTAL DEL PROYECTO</b>			<b>26.489 €</b>

Tabla 9.1: Resumen del presupuesto del proyecto



El coste total del proyecto es de 26489 €, de los cuales un 86,07 % corresponde a los recursos humanos, un 13,69 % a los productos químicos y un 0,24 % al equipamiento.



## 10. Impacto medioambiental

Durante la fase experimental se ha producido un efecto negativo sobre el medio ambiente ya que se han producido residuos químicos procedentes de las síntesis llevadas a cabo a lo largo del proyecto y también residuos gaseosos como metano, CO y CO<sub>2</sub> producidos durante las pruebas del microreactor. Hay que destacar que aunque el impacto sobre el medio ambiente sea negativo, especialmente debido al hecho que el CO<sub>2</sub> y el metano son los mayores responsables del efecto invernadero, la cantidad de estos gases emitida al ambiente durante las pruebas catalíticas es de pequeña entidad ya que se trata de un proyecto a escala de laboratorio. La generación de residuos sólidos como papel, vidrio, etc. se considera insignificante.

También se podría considerar un efecto negativo sobre el consumo de energía eléctrica para el calentamiento del sistema, así como para el funcionamiento de todos los aparatos, ya que dicha energía proviene de la red eléctrica, la cual utiliza en la mayor parte fuentes de origen fósil para la producción de energía eléctrica.

Considerando todo esto, la perspectiva de utilización del hidrógeno en celdas de combustible permite obtener eficiencias y rendimientos mucho más elevados respecto a cualquier ciclo térmico ya que la transformación de energía química en energía eléctrica es muy eficiente.

En la evolución hacia un escenario energético futuro en que el hidrógeno (como portador de energía) tome preponderancia dentro de la cesta energética, es necesario imaginar que seguirán utilizándose el resto de recursos disponibles (fósiles o nucleares); sin embargo, por primera vez en la historia se abrirá paso el establecimiento de un sistema de energía basado en unos recursos naturales (renovables y agua) que, por un lado son inagotables y, por otro, ofrecen una distribución en el globo terráqueo mucho más igualitaria que la que hoy en día presentan los combustibles fósiles. En este sentido, el hidrógeno contribuirá a destensar el profundo desequilibrio geopolítico que se establece por la concentración de las reservas de recursos fósiles en muy pocas zonas de la Tierra.



## Conclusiones

En el presente proyecto se ha estudiado por un lado la deposición sobre un soporte metálico de un catalizador adecuado para el reformado con vapor de etanol y por otro lado se ha diseñado y construido un tipo de microreactor apto para producir hidrógeno. La corriente de hidrógeno producida por el equipo, una vez hecho los cálculos necesarios, podría implementarse como alimentación de microceldas de combustible para suministrar energía a dispositivos electrónicos portátiles.

Se ha escogido un catalizador basado en nano-partículas de cobalto ya conocido. La parte novedosa de este trabajo es el hecho de utilizar como soporte para dicho catalizador una placa metálica de acero inoxidable 316 ya que la reacción de reformado es endotérmica y se necesitan materiales que conduzcan bien el calor.

Los resultados han sido muy interesantes desde el punto de vista de la estabilidad mecánica del catalizador en cuanto éste presenta una excelente adherencia sobre el metal.

Su actividad es muy buena y comparable a la de los monolitos cerámicos.

Los catalizadores a base de cobalto son famosos por su baja temperatura de trabajo. En este caso (sistema diluido) ya a 400 °C se alcanzan conversiones prácticamente totales y rendimientos óptimos.

Se considera conveniente seguir investigando en esta línea de trabajo, por ejemplo para valorar el efecto de la carga de catalizador en las placas metálicas sobre la composición de los productos y también para mejorar el rendimiento del equipo optimizando las posibles variables del sistema.



## Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer al director del proyecto Dr. Jordi Llorca, así como a Montserrat Domínguez y al Dr. Eduardo Lopez por el apoyo que recibí desde el primer momento y la gran dedicación y paciencia demostrada a lo largo de todo el proyecto, tanto en la fase experimental como en el desarrollo de este informe.

Asimismo quisiera dar las gracias a todas las personas que han trabajado a mi lado, en el laboratorio y en el departamento.

Finalmente, doy las gracias a mi familia y a mis amigos por su apoyo incondicional que me ha permitido llegar hasta aquí.





## Bibliografía

### Referencias bibliográficas

- [Ref. 1] NI, M., LEUNG, D.Y.C., LEUNG, M.K.H. *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) p. 3238-3247.
- [Ref. 2] LI, X. G. *Principles of fuel cells*, New York, Taylor & Francis; 2006.
- [Ref. 3] LLORCA, J. et al. *First use of macroporous silicon loaded with catalyst film for a chemical reaction: A microreformer for producing hydrogen from ethanol steam reforming*, Journal of Catalysis 255 (2008) p. 228-233.
- [Ref. 4] DUNN, S., *Hydrogen futures: toward a sustainable energy system*, International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) p. 235-264.
- [Ref. 5] FERANDÉZ, M.F., ALCARAZ, A.M. *Gasificación integrada a ciclos integrados*, Boletín IIE, vol. 25, núm. 5, septiembre-octubre 2001, p. 283-288.
- [Ref. 6] PRINS, M.J., PTASINSKI, K.J., JANSSEN, F.J.J.G. *From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency*, Energy 32 (2007) 1248-1259.
- [Ref. 7] BROWN, L.F. *A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles*, International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) p. 381-397.
- [Ref. 8] KLOUZ, V., FIERRO, V., DENTON, P., KATZ, H., LISSE, J.P., BOUVOT-MAUDUIT, S., MIRODATOS, C. *Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimization*, Journal of Power Sources 105 (2002) p. 26-34.
- [Ref. 9] BENITO, M., SANZ, J.L., ISABEL, R., PADILLA, R., ARJONA, R., DAZA, L. *Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production*, Journal of Power Sources 151 (2005) p. 11-17.



- [Ref. 10] YANG, Y., MA, J., WU, F. *Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst*, International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) p. 877-882.
- [Ref. 11] HARYANTO, A., FERNANDO, S., MURALI, N., ADHIKARI, S. *Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review*, Energy & Fuels 19 (2005) p. 2098-2106.
- [Ref. 12] FATSTIKOSTAS, A.N., VERYKIOS, X.E. *Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol over Ni-Based Catalysts*, Journal of Catalysis 225 (2004) p. 439-452.
- [Ref. 13] LOPEZ, E., KOLIOS, G., EIGENBERGER, G. *Structured Folded-Plate Reactor for CO Preferential Oxidation*, Industrial & Engineering chemistry Research 44 (2005) p. 9659-9667.
- [Ref. 14] BAYÓN, J.C., *Procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos de relevancia industrial*, Barcelona, Scibooks; 2005.
- [Ref. 15] ZHANG, G., ZHAO, Y., TAO, F., LI, H. *Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of nano-cobalt silicate hydroxide for supercapacitor*, Journal of Power Sources 161 (2006) p. 723-729.
- [Ref. 16] DÓMINGUEZ, M., TABOADA, E., MOLINS, E., LLORCA, J. *Co-SiO<sub>2</sub> aerogel-coated catalytic walls for the generation of hydrogen*, Catalysis Today 120 (2008) p. 780-787.
- [Ref. 17] TORRES, J. A. Et al. *Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts*, Journal of Power Sources 169 (2007) p. 158-166.
- [Ref. 18] DALMON, MARTIN, C. R. *Seances Acad. Sci., Ser. C*, 267, 610 (1968).
- [Ref. 19] HENDRICKS, S., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 61, 2153 (1928).



- [Ref. 20] KLOPROGGE, J. T., HAMMOND, M., HICKEY, L., FROST, R. L. *Low temperature synthesis of cobalt clays*, Journal of Materials Science Letters 21 (2002) p. 931-933.
- [Ref. 21] PETIT, S., DECARREAU, A., MARTIN, F., BUCHET, R. *Refined relationship between the position of the fundamental OH stretching and the first overtones for clays*, Phys Chem Minerals 31 (2004) p. 585-592.
- [Ref. 22] ORTEGA-ZARZOSA, G., ARAUJO-ANDRADE, C. COMPÉAN-JASSO. M. E., MARTÍNEZ, J. R. *Cobalt Oxide/Silica Xerogels Powders: X Ray Diffraction, Infrared and Visible Absorption Studies*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 24 (2002) p. 23-29.

