

Sumario

SUMARIO	1
A. CÁLCULOS REALIZADOS.....	3
A.1. Mezcla en el saturador	3
A.2. Preparación del catalizador	4
A.2.1. Deposición TiO ₂	4
A.2.1. Deposición por capilaridad de las nanopartículas de Au.....	5
B. DATOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES	7
B.1. Base para cálculos de resultados	7
B.2. Tabla de datos y resultados.....	9





A. Cálculos realizados

A continuación se detallan los cálculos necesarios para el desarrollo del proyecto.

A.1. Mezcla en el saturador

Para el inicio de la fase experimental es necesario llevar a cabo el cálculo de la proporción de agua y etanol que debe tener la mezcla líquida introducida en el saturador para que las burbujas de la corriente gaseosa de nitrógeno arrastren etanol y agua en relación molar 1:6 (de acuerdo con la reacción). La proporción de etanol:agua en la mezcla líquida debe ser diferente que la proporción en la mezcla gaseosa ya que ambas sustancias tienen diferentes presiones de vapor.

Para poder realizar el cálculo se utiliza la ley de Raoult, tal y como se muestra en la ecuación (Ec. A.1):

$$P_i = P_t \times Y_i^v = X_i^l \times P_i^v(T) \quad (\text{Ec. A.1})$$

En la ecuación anterior P_i es la presión parcial del componente i (para los dos componentes de la mezcla en este caso), P_t es la presión total del sistema, Y_i^v es la fracción molar del componente i en la fase de vapor, X_i^l es la fracción molar del componente i en la fase líquida, y $P_i^v(T)$ es la presión de vapor del componente i a la temperatura del sistema T .

Dicha ley demuestra que cuando dos sustancias líquidas se encuentran en un tanque cerrado parcialmente lleno, a una cierta temperatura, la cavidad restante la ocupará una mezcla gaseosa de ambas sustancias, pero en proporciones diferentes a la mezcla líquida.

Para el caso estudiado en este proyecto, es decir, con agua y etanol, las expresiones para el cálculo de sus presiones de vapor son las siguientes:

$$\log(P_w^v) = -6094.4642 \cdot T^{-1} + 21.1249952 - 2.724552 \times 10^{-2} \cdot T + 1.6853396 \times 10^{-5} \cdot T^2 + 2.4575506 \log_e(T), \text{ con } T \text{ en K para el agua} \quad (\text{Ec. A.2})$$

$$P_{\text{EtOH}}^v [\text{mmHg}] = 10^{[8.04494 - 1554.3 / (222.65 + T)]}, \text{ con } T \text{ en } ^\circ\text{C para el etanol} \quad (\text{Ec. A.3})$$



Si se hace la aproximación en condiciones estándar, es decir, presión atmosférica y 25°C de temperatura, se obtienen unas presiones de vapor de 0,0317 bar para el agua y 0,0783 bar para el etanol.

Por tanto, escribiendo la ley de Raoult para ambas sustancias, sólo se desconocen los valores de Y_i^v y X_i^l , que a su vez se sabe que se relacionan para las dos sustancias como se expone a continuación en las ecuaciones (Ec. A.4 y Ec. A.5)

$$Y_w^v = 6 \times Y_{\text{EtOH}}^v \quad (\text{Ec. A.4})$$

$$X_{\text{EtOH}}^l + X_w^l = 1 \quad (\text{Ec. A.5})$$

Así ya es posible resolver el sistema, de donde se deduce que la proporción etanol/agua en la mezcla líquida debe ser de 1:15, para que en la gaseosa sea de 1:6.

Para caudales inferiores a 80 ml/min, el nitrógeno tiene un tiempo de contacto suficiente con la mezcla líquida, por lo que cada una de las burbujas del saturador se asemeja a la cavidad de un tanque como el descrito para explicar la ley de Raoult, y se da por buena la aplicación de esta ley al sistema de trabajo.

A.2. Preparación del catalizador

Una vez cortado el monolito a la medida idónea para la introducción en el reactor debe pesarse.

Peso del monolito previo al tratamiento: 2,179 gr

A.2.1. Deposición del TiO_2

Peso del monolito tras el tratamiento térmico a 120 °C: 2,514 gr

Peso del monolito tras el tratamiento térmico a 450 °C: 2,392 gr



A.2.1. Deposición por capilaridad de las nanopartículas de Au

2,392 gr – 2,179 gr = 0,213 gr de TiO₂ adherido al monolito

Se añade un 2% en peso de nanopartículas de oro:

$$\frac{2 \text{ gr Au}}{100 \text{ gr cat}} \cdot \frac{1 \text{ mol Au}}{197 \text{ gr Au}} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3 \text{ disol}}{40 \cdot 10^{-3} \text{ mol Au}} \cdot 0,213 \text{ gr catalizador} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ disolución}$$

$$5,4 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{0,866 \text{ gr dis}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 0,4681 \text{ gr disolución de nanopartículas de Au}$$

Peso del monolito tras el tratamiento térmico a 400 °C: 2,384 gr





B. Datos y resultados experimentales

El presente anexo recoge la totalidad de los datos experimentales obtenidos en los ensayos catalíticos, junto con una serie de resultados calculados a partir de ellos. Primero se exponen las definiciones o los procedimientos necesarios para el cálculo de resultados, y después se muestra toda la información ordenada en forma tabulada.

B.1. Base para cálculos de resultados

- Caudal de etanol en fase gaseosa y flujos molares de etanol y agua

Para obtener el caudal citado, primero se multiplica el flujo líquido de inyección por la fracción de etanol de la mezcla (0,52 para la mezcla 1:3, 0,35 para la mezcla 1:6 y 0,2 para la mezcla 1:13), lo que da el caudal de etanol inyectado en forma líquida. De aquí el cálculo de los moles por minuto de etanol y de agua es trivial, considerando una densidad del etanol de 0,789 g/ml. De igual manera, suponiendo que al evaporarse el etanol se comporta como un gas ideal, basta multiplicar el número de moles de etanol por 22400 ml/mol para obtener los mililitros por minuto de etanol que entran al reactor.

- Tiempo de residencia

El tiempo de residencia en el reactor, se calcula simplemente dividiendo el volumen de dicho reactor (6,28 cm³) por el flujo gaseoso entrante, que será la suma del flujo de etanol y de este mismo multiplicado tantas veces como moles de agua tiene la mezcla por cada mol de etanol (3, 6 o 13).

- Caudal volumétrico de hidrógeno producido

Éste se consigue multiplicando el caudal volumétrico total medido a la salida del reactor por el porcentaje de hidrógeno en la mezcla de salida, medido con el cromatógrafo de gases.



- Relación $H_2/EtOH$ alimentado

Es el cociente entre el flujo molar de hidrógeno de salida y el flujo molar de etanol de alimentación.

- Flujos molares de cada sustancia en el gas resultante

Para el cálculo de estas magnitudes se calcula primero el caudal volumétrico de cada sustancia igual que para el hidrógeno, y luego se divide entre 22400 ml/mol, ya que se considera que se trata de gases ideales.

- Tasa de moles de etanol que reaccionan

Haciendo un balance de átomos de carbono en los flujos molares anteriores, puede calcularse el número de moles de etanol que reaccionan por minuto.

- Relación H_2 producido / $EtOH$ reaccionado

Es igual que $H_2/EtOH$ alimentado, pero utilizando como divisor esta vez la última magnitud calculada.

- Conversión de etanol

Es la fracción de los moles de etanol inyectados que han reaccionado.

- Selectividades de H_2 , CH_4 , CO y CO_2

Son las concentraciones de cada una de estas sustancias en el gas resultante, suponiendo que no existe ninguna otra. Para ello se recalculan las concentraciones mostradas anteriormente, de forma que el 100% sea la suma de las concentraciones iniciales de estas cuatro sustancias. Este cálculo tiene sentido puesto que la suma de estos productos representa más del 95% de la totalidad de los productos.



B.2. Tabla de datos y resultados

A continuación se muestran las tablas con los datos y resultados de todas las experiencias realizadas:

Temp. [°C]	Selectividad H ₂	Selectividad CO ₂	Selectividad CH ₃ CHO	Selectividad CH ₃ COCH ₃	Conversión CH ₃ CH ₂ OH [%]	H ₂ /EtOH _{alim}	η _{H2}	η _{term.}
25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,7	0,0
300	38,8	1,5	13,1	0,0	29,3	0,2	19,4	3,2
300	43,0	1,2	13,3	0,0	33,7	0,2	19,7	3,3
300	43,1	0,9	13,1	0,0	34,6	0,2	19,6	3,2
300	41,3	0,8	14,1	0,0	32,2	0,2	19,6	3,1
300	41,2	0,6	12,5	0,0	30,8	0,2	19,5	3,1
300	40,2	0,5	12,0	0,0	28,7	0,2	19,4	3,0
300	38,5	0,4	11,8	0,0	26,3	0,1	19,3	2,8
350	67,8	1,1	13,4	0,1	62,9	0,4	23,9	7,0
350	69,6	1,0	14,1	0,1	68,6	0,4	23,9	7,1
350	70,5	0,8	14,3	0,1	70,2	0,4	24,1	7,2
350	69,8	0,7	14,5	0,1	69,1	0,4	24,0	7,1
350	69,4	0,6	14,6	0,1	68,4	0,4	23,9	7,0
350	68,2	0,6	14,7	0,1	66,1	0,4	23,7	6,9
350	67,4	0,5	14,6	0,1	64,1	0,3	23,6	6,8
400	83,6	1,1	12,9	0,5	94,3	0,6	30,8	12,0
400	76,7	0,9	12,3	0,4	94,0	0,6	30,5	11,9
500	80,6	4,2	4,8	0,7	99,5	0,9	40,6	17,5
500	81,3	3,2	5,5	0,6	99,7	1,0	43,3	18,9
500	79,4	2,6	7,4	0,5	99,7	0,9	40,9	17,6
500	78,4	2,0	9,0	0,4	99,6	0,8	38,8	16,6
500	77,0	1,7	10,2	0,3	99,3	0,8	36,8	15,5
500	78,3	1,5	11,3	0,3	99,2	0,8	35,5	14,8
500	77,2	1,4	12,1	0,3	98,9	0,7	34,3	14,1

Tabla B.1: Reformado de etanol con vapor.



FLUJO AIRE INICIAL [ml/min]	FLUJO MEZCLA INICIAL [ml/min]	Selectividad CH ₃ CHO	Selectividad CO ₂	Selectividad H ₂	Selectividad CO	Selectividad CH ₄
0	25	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0	25	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0	25	0,00	0,98	0,00	0,02	0,00
0	25	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0	25	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0	25	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0	25	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0	25	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0	25	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0	25	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0	25	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0	25	0,00	0,53	0,27	0,16	0,04
0	25	0,00	0,79	0,10	0,10	0,01
0	25	0,01	0,39	0,37	0,18	0,06
0	25	0,09	0,18	0,41	0,24	0,09
0	25	0,23	0,08	0,38	0,22	0,09
0	25	0,14	0,03	0,53	0,26	0,04
0	25	0,02	0,01	0,14	0,07	0,76
0	25	0,06	0,02	0,60	0,29	0,02
0	25	0,04	0,02	0,61	0,30	0,02
1	24	0,04	0,02	0,62	0,30	0,02
1	24	0,03	0,02	0,62	0,30	0,02
1	24	0,03	0,02	0,62	0,31	0,02
1	24	0,03	0,02	0,62	0,31	0,02
1	24	0,03	0,02	0,62	0,31	0,02
1	24	0,03	0,02	0,62	0,30	0,02
2	23	0,03	0,02	0,62	0,30	0,02
2	23	0,04	0,02	0,61	0,30	0,02
2	23	0,06	0,02	0,61	0,28	0,03
2	23	0,08	0,02	0,61	0,26	0,03
2	23	0,09	0,02	0,60	0,26	0,03
2	23	0,10	0,01	0,60	0,25	0,03
2	23	0,11	0,01	0,60	0,25	0,03
2	23	0,11	0,01	0,59	0,25	0,04
2	23	0,12	0,01	0,59	0,24	0,04
2	23	0,14	0,01	0,58	0,23	0,04
3	22	0,07	0,03	0,58	0,29	0,03
3	22	0,05	0,03	0,59	0,31	0,02



FLUJO AIRE INICIAL [ml/min]	FLUJO MEZCLA INICIAL [ml/min]	Selectividad CH ₃ CHO	Selectividad CO ₂	Selectividad H ₂	Selectividad CO	Selectividad CH ₄
3	22	0,05	0,03	0,58	0,31	0,02
4	21	0,05	0,03	0,58	0,31	0,02
4	21	0,04	0,04	0,58	0,32	0,02
4	21	0,03	0,04	0,58	0,33	0,02
4	21	0,02	0,04	0,58	0,34	0,02
4	21	0,02	0,04	0,58	0,34	0,02
4	21	0,02	0,04	0,58	0,34	0,02

Tabla B.2: Oxidación parcial de etanol a temperatura fijada de 600°C.

O ₂ /EtOH _{alim}	Conversión CH ₃ CH ₂ OH [%]	Caudal EtOH gas-alim [ml/min]	H ₂ /EtOH _{alim}	η _{H₂}	η _{term.}
0,00	92,00	0,25	0,00	33,33	0,02
0,00	96,00	0,25	0,00	33,33	0,02
0,00	96,00	0,25	0,00	33,33	0,21
0,00	96,00	0,25	0,00	33,33	0,01
0,00	96,00	0,25	0,00	33,33	0,01
0,00	96,00	0,25	0,00	33,33	0,01
0,00	96,00	0,25	0,00	33,33	0,01
0,00	96,00	0,25	0,00	33,33	0,01
0,00	100,00	0,25	0,00	33,33	0,00
0,00	100,00	0,25	0,00	33,33	0,01
0,00	88,00	0,25	0,13	37,95	4,00
0,00	100,00	0,25	0,05	35,18	2,14
0,00	80,00	0,25	0,15	38,65	4,27
0,00	84,00	0,25	0,11	37,22	3,42
0,00	92,00	0,25	0,11	37,34	3,53
0,00	96,00	0,25	0,27	43,82	7,98
0,00	100,00	0,25	0,34	46,96	9,94
0,00	96,00	0,25	0,38	48,94	11,15
0,00	100,00	0,25	0,41	50,37	11,97
0,83	100,00	0,24	0,44	51,89	12,87
0,83	100,00	0,24	0,44	51,93	12,88
0,83	100,00	0,24	0,44	51,93	12,94
0,83	100,00	0,24	0,45	52,06	13,03



$O_2/EtOH_{alim}$	Conversión CH_3CH_2OH [%]	Caudal EtOH gas-alim [ml/min]	$H_2/EtOH_{alim}$	η_{H_2}	$\eta_{term.}$
0,83	100,00	0,24	0,44	51,76	12,84
0,83	100,00	0,24	0,44	51,61	12,77
1,74	100,00	0,23	0,45	52,44	13,24
1,74	100,00	0,23	0,44	51,60	12,75
1,74	100,00	0,23	0,41	50,47	11,88
1,74	100,00	0,23	0,39	49,21	10,94
1,74	100,00	0,23	0,38	48,79	10,63
1,74	100,00	0,23	0,37	48,30	10,29
1,74	100,00	0,23	0,37	48,05	10,13
1,74	100,00	0,23	0,36	47,88	10,04
1,74	100,00	0,23	0,35	47,53	9,80
1,74	100,00	0,23	0,33	46,59	9,18
2,73	100,00	0,22	0,43	51,38	12,77
2,73	100,00	0,22	0,46	52,95	13,88
2,73	100,00	0,22	0,46	53,02	13,97
2,73	100,00	0,22	0,46	52,99	13,99
3,81	100,00	0,21	0,49	54,38	14,74
3,81	100,00	0,21	0,53	56,47	16,12
3,81	100,00	0,21	0,54	57,23	16,59
3,81	100,00	0,21	0,55	57,72	16,98
3,81	100,00	0,21	0,55	57,72	16,99
3,81	100,00	0,21	0,55	57,67	16,92

Tabla B.3: Oxidación parcial de etanol a temperatura fijada de 600°C.

Temperatura [°C]	Conversión de CO	Conversión de H_2	
90	35,93	3,72	ANTES CALC
90	33,57	3,40	ANTES CALC
90	34,87	3,55	ANTES CALC
90	35,99	3,66	ANTES CALC
90	35,06	3,66	ANTES CALC
90	35,43	3,62	ANTES CALC
90	35,48	3,52	ANTES CALC
90	35,76	3,69	ANTES CALC
200	94,28	54,00	CALC 200
200	94,15	54,55	CALC 200
200	95,43	55,94	CALC 200
200	100,00	62,20	CALC 200



Temperatura [°C]	Conversión de CO	Conversión de H ₂	
200	96,61	60,22	CALC 200
90	34,12	1,40	CALC 300
90	51,16	7,33	CALC 300
90	60,98	10,61	CALC 300
90	64,18	12,15	CALC 300
90	65,17	12,61	CALC 300
90	64,72	12,50	CALC 300
200	10,01	0,00	CALC 300
200	12,59	0,00	CALC 300
200	23,03	2,58	CALC 300
200	40,03	5,28	CALC 300
200	65,26	13,46	CALC 300
200	86,01	29,11	CALC 300
200	94,85	45,02	CALC 300
200	100,00	53,51	CALC 300
200	100,00	57,76	CALC 300
200	100,00	59,59	CALC 300
200	100,00	60,61	CALC 300
200	100,00	60,25	CALC 300
90	86,80	49,11	CALC 400
90	75,38	31,09	CALC 400
90	61,97	17,04	CALC 400
90	47,56	9,12	CALC 400
90	35,26	4,79	CALC 400
90	26,05	2,54	CALC 400
90	19,97	1,46	CALC 400
90	16,18	1,11	CALC 400
90	13,04	0,00	CALC 400
90	15,65	1,21	CALC 400
90	18,95	0,79	CALC 400
90	21,20	1,84	CALC 400
90	23,15	2,06	CALC 400
90	23,38	2,16	CALC 400
90	23,74	2,17	CALC 400
90	23,88	2,18	CALC 400
90	23,88	2,18	CALC 400
200	68,10	18,02	CALC 400
200	77,20	26,31	CALC 400
200	83,93	34,33	CALC 400
200	85,83	38,94	CALC 400
200	88,14	41,23	CALC 400
200	87,78	43,33	CALC 400
200	88,39	44,11	CALC 400
200	88,67	43,68	CALC 400
200	88,59	43,86	CALC 400
200	88,50	43,66	CALC 400



Temperatura [°C]	Conversión de CO	Conversión de H ₂	
200	88,46	44,10	CALC 400
200	88,47	43,69	CALC 400
90	3,45	0,00	CALC 500
90	2,85	0,00	CALC 500
90	2,67	0,00	CALC 500
90	2,77	0,00	CALC 500

Tabla B.4: Oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (Mezcla B).

Temperatura [°C]	Conversión de CO	Conversión de H ₂	
90	35,93	3,72	ANTES CALC
90	33,57	3,40	ANTES CALC
90	34,87	3,55	ANTES CALC
90	35,99	3,66	ANTES CALC
90	35,06	3,66	ANTES CALC
90	35,43	3,62	ANTES CALC
90	35,48	3,52	ANTES CALC
90	35,76	3,69	ANTES CALC
200	13,42	5,62	CALC 200
200	13,49	5,81	CALC 200
200	13,74	5,76	CALC 200
200	13,04	5,79	CALC 200
90	27,69	1,58	CALC 300
90	28,36	1,57	CALC 300
90	28,58	1,58	CALC 300
90	28,54	1,61	CALC 300
90	29,02	1,62	CALC 300
90	28,91	1,62	CALC 300
90	28,88	1,62	CALC 300
90	29,31	1,61	CALC 300
90	46,43	8,44	CALC 300
200	14,41	5,50	CALC 300
200	14,38	5,53	CALC 300
200	15,06	5,55	CALC 300
200	14,00	5,61	CALC 300
200	14,53	5,54	CALC 300
90	22,24	1,16	CALC 400
90	21,99	1,14	CALC 400
90	21,38	1,09	CALC 400
90	21,18	1,06	CALC 400
200	14,41	5,49	CALC 400
200	14,68	5,61	CALC 400
200	14,78	5,63	CALC 400
90	7,52	0,34	CALC 500



Temperatura [°C]	Conversión de CO	Conversión de H ₂	
90	7,23	0,36	CALC 500
90	7,30	0,39	CALC 500

Tabla B.5: Oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (Mezcla C).

Temperatura [°C]	Conversión de CO	Conversión de H ₂	
90	35,93	0	ANTES CALC
90	33,57	0	ANTES CALC
90	34,87	0	ANTES CALC
90	35,99	0	ANTES CALC
90	35,06	0	ANTES CALC
90	35,43	0	ANTES CALC
90	35,48	0	ANTES CALC
90	35,76	0	ANTES CALC
200	100,00	0	CALC 200
200	100,00	0	CALC 200
200	100,00	0	CALC 200
200	100,00	0	CALC 200
90	37,50	0	CALC 300
90	35,87	0	CALC 300
90	34,72	0	CALC 300
90	34,34	0	CALC 300
200	100,00	0	CALC 300
200	100,00	0	CALC 300
200	100,00	0	CALC 300
200	100,00	0	CALC 300
200	100,00	0	CALC 300
200	100,00	0	CALC 300
90	23,54	0	CALC 400
90	23,18	0	CALC 400
90	22,27	0	CALC 400
90	21,94	0	CALC 400
90	21,44	0	CALC 400
90	21,47	0	CALC 400
200	100,00	0	CALC 400
200	100,00	0	CALC 400
200	100,00	0	CALC 400
200	97,01	0	CALC 400
200	95,67	0	CALC 400
200	95,19	0	CALC 400
200	94,23	0	CALC 400
90	3,99	0	CALC 500
90	5,11	0	CALC 500



Temperatura [°C]	Conversión de CO	Conversión de H ₂	
90	5,69	0	CALC 500
90	6,19	0	CALC 500
90	6,54	0	CALC 500
90	6,62	0	CALC 500
90	6,75	0	CALC 500

Tabla B.6: Oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (Mezcla A).

Nº análisis	Flujo aire [mil/min]	Temperatura [°C]	CO entrada	H ₂ entrada	Conversión a CO ₂	Conversión a H ₂ O
1	94,56	200,00	2,52	4,66	79,07	70,94
2	94,56	200,00	2,22	4,07	87,92	73,16
3	94,56	200,00	2,17	3,84	91,21	75,50
4	94,56	200,00	2,16	3,71	92,21	76,38
5	94,56	200,00	2,13	3,68	92,64	76,82
6	94,56	200,00	2,11	3,68	92,78	77,00
7	94,56	200,00	1,98	3,66	92,64	77,29
8	94,56	200,00	1,98	3,65	92,90	77,68
9	52,86	200,00	2,02	3,67	94,47	79,19
10	52,86	200,00	2,00	3,57	96,87	81,50
11	52,86	200,00	1,95	3,50	100,00	83,69
12	52,86	200,00	1,97	3,42	100,00	83,21
13	52,86	200,00	1,96	3,43	100,00	83,31
14	10,43	200,00	1,97	3,39	100,00	83,55
15	10,43	200,00	2,01	2,97	100,00	96,59
16	10,43	200,00	2,00	2,92	100,00	96,45
17	10,43	200,00	0,01	2,98	100,00	95,59

Tabla B.7: Oxidación preferencial de CO en presencia H₂.



