

Información Importante

La Universidad de La Sabana informa que el(los) autor(es) ha(n) autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea de la Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad de La Sabana.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento para todos los usos que tengan finalidad académica, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le de crédito al documento y a su autor.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, La Universidad de La Sabana informa que los derechos sobre los documentos son propiedad de los autores y tienen sobre su obra, entre otros, los derechos morales a que hacen referencia los mencionados artículos.

BIBLIOTECA OCTAVIO ARIZMENDI POSADA
UNIVERSIDAD DE LA SABANA
Chía - Cundinamarca

**INTEGRACIÓN DE LAS REACCIONES DE REFORMADO CON VAPOR
DE ETANOL Y CO-PROX PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂**

Autores:

Juan David Camargo Páez

Adriana Milena Manrique Cuevas

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico



Universidad de
La Sabana

Programa de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería

Universidad de La Sabana

Bogotá D.C.

2017

**INTEGRACIÓN DE LAS REACCIONES DE REFORMADO CON VAPOR
DE ETANOL Y CO-PROX PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂**

Autores:

Juan David Camargo Páez

Adriana Milena Manrique Cuevas

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Dirigido por

Martha Isabel Cobo Ángel PhD

Codirigido por

Luis Fernando Córdoba PhD

Bernay Cifuentes Vanegas MsC

Edison Tello Camacho PhD

Programa de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería

Universidad de La Sabana

Bogotá D.C.

2017

DEDICATORIA

El presente trabajo de grado está dedicado de manera muy especial a toda la comunidad universitaria de Ingeniería Química de Colombia, que semestre tras semestre recibe cientos de alumnos con el sueño de convertirse en grandes herramientas intelectuales que quieren contribuir positivamente a la industria y la ciencia alrededor del mundo. Por ello quisimos compartir la siguiente frase:

“Tu tiempo es limitado, así que no lo malgastes viviendo la vida de otro. No quedes atrapado en el dogma, que es vivir como otros piensan que deberías vivir. No dejes que los ruidos de las opiniones de los demás silencien tu propia voz interior. Y lo más importante aún, ten el coraje de seguir tu corazón y tu intuición. Estos, de algún modo, ya saben en qué quieres convertirte realmente. Todo lo demás es secundario”.

– Steve Jobs.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer en primera instancia, a todas aquellas personas que contribuyeron con la elaboración del presente trabajo de grado, por compartir sus valiosas ideas con nosotros, orientarnos en el desarrollo del mismo, brindarnos apoyo y fortaleza en las etapas más difíciles y porque gracias a todos ellos, hoy podemos optar al título de INGENIEROS QUÍMICOS. De manera muy sincera y especial queremos agradecer a la Dra. Martha Isabel Cobo Ángel (directora de tesis) su valioso conocimiento aportado a nuestra formación como ingenieros y su respaldo incondicional desde el inicio, hasta hoy, a los docentes de la Universidad de La Sabana; Bernay Cifuentes Vanegas y Edison Tello Camacho por toda su invaluable y generosa colaboración durante la experimentación y al Dr. Luis Fernando Córdoba de la Universidad Nacional, por su apoyo y absoluto acompañamiento en la ejecución de este proyecto.

De manera muy particular, queremos expresar nuestros más sinceros y únicos agradecimientos a nuestros padres; Ana Cuevas, Martín Manrique, Elizabeth Páez y Humberto Camargo, pues deseamos agradecerles enormemente, por todo su apoyo brindado y porque su aporte ha contribuido significativamente en nuestro desarrollo profesional y el logro de todas nuestras metas y sueños.

A nuestros hermanos, familiares, colegas y amigos les enviamos un grande y enorme agradecimiento compartido, por tantos años de experiencias vividas que nos motivaron a ser quienes somos hoy en día, gracias a todos por sus alentadoras palabras y porque finalmente, el sueño se cumplió. Adriana Manrique agradece especialmente, a su pareja por el apoyo brindado en los buenos y malos momentos durante los últimos 6 años de vida.

Finalmente, nos resta agradecerles a todos por su inmenso cariño, mil y mil gracias a todos por estar ahí cuando fue necesario, que Dios los siga bendiciendo... porque han sido apoyo y regocijo para nosotros en estos años de cambio y transformación profesional. Gracias.

RESUMEN

En el presente estudio se llevó a cabo la evaluación de actividad de los catalizadores Au_(2,0wt%)/CeO₂, Cu_(2,0wt%)/CeO₂ y Au_(1,0wt%)Cu_(1,0wt%)/CeO₂ en la reacción de oxidación preferencial de monóxido de carbono (CO-PROX), como paso determinante en la purificación de H₂ proveniente del reformado con vapor de etanol (RVE), para ser usado en la producción de energía eléctrica en celdas de combustible (FC). Para la evaluación de actividad en la CO-PROX, los catalizadores se sometieron tanto a ambientes simulados de reacción como a corrientes provenientes directamente del RVE. Rh_(0,6wt%)Pt_(0,2wt%)/La₂O₃ fue el catalizador implementado en el RVE para producir H₂. El catalizador bimetalico de Cu/CeO₂ fue el que presentó la mayor actividad en comparación con los catalizadores compuestos de Au (Au/CeO₂ y AuCu/CeO₂), alcanzando conversión de 100%, una selectividad a CO₂ del 50% y un consumo máximo permitido de H₂ del 30% a 150 °C, ésta como condición óptima de operación, además de una reducción en la concentración de CO hasta alcanzar un valor de 1,79 ppm a la salida de la unidad CO-PROX. Sin embargo, todos los catalizadores presentaron decaimiento en la actividad a altas temperaturas (>200 °C), efecto que se asoció con la competencia de sitios activos entre H₂ y CO por su oxidación preferencial. Por su parte, AuCu/CeO₂ resultó ser el catalizador en oxidar la mayor cantidad de H₂, efecto indeseado que debe ser reducido dentro del sistema en futuras investigaciones. Los resultados de este estudio fueron considerados como preliminares y un primer paso determinante en el desarrollo de sistemas en continuo para la generación de electricidad en FC alimentadas por H₂ obtenido de bioetanol.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|-----------|
| ÍNDICE DE TABLAS | VII |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | VIII |
| ÍNDICE DE ANEXOS..... | IX |
| APÉNDICE DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS..... | X |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1. Planteamiento del problema y justificación | 1 |
| 1.2. Objetivo general | 3 |
| 1.3. Objetivos específicos | 3 |
| 1.4. Hipótesis..... | 3 |
| 2. MARCO TEÓRICO..... | 4 |
| 2.1. Reformado con vapor de etanol | 4 |
| 2.2. Oxidación preferencial de CO..... | 5 |
| 2.3. Celdas de combustible..... | 6 |
| 3. ESTADO DEL ARTE..... | 7 |
| 3.1. Reformado con vapor de etanol | 7 |
| 3.2. Oxidación preferencial de CO..... | 9 |
| 4. METODOLOGÍA | 11 |
| 4.1. Preparación de catalizadores | 11 |
| 4.2. Evaluación de actividad y selectividad de los catalizadores | 13 |
| 4.3. Sistema y procedimiento para la recolección de espectros | 15 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 17 |
| 5.1. Actividad y selectividad en la CO-PROX de corrientes simuladas | 17 |
| 5.2. Actividad y selectividad en la CO-PROX de corrientes provenientes directamente del RVE..... | 19 |
| 5.3. Evaluación de especies superficiales por DRIFT <i>in-situ</i> | 23 |
| 5.4. Ambiente I: bajo el suministro de O ₂ | 23 |
| 5.5. Ambiente II: bajo el suministro de CO | 26 |
| 6. CONCLUSIONES | 27 |
| 7. RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO | 28 |
| 8. BIBLIOGRAFÍA..... | 29 |
| 9. ANEXOS | 34 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| TABLA 1. Reacciones químicas involucradas en el reformado con vapor de etanol..... | 5 |
| TABLA 2. Reacciones químicas involucradas en la remoción de CO en corrientes de post-reformado | 6 |
| TABLA 3. Condiciones de operación y catalizadores evaluados en el RVE | 8 |
| TABLA 4. Condiciones experimentales y catalizadores evaluados en la CO-PROX | 9 |
| TABLA 5. Catalizadores implementados en el presente estudio..... | 12 |
| TABLA 6. Ecuaciones utilizadas para el cálculo de la conversión y selectividad | 15 |
| TABLA 7. Corrientes de salida obtenidas con la integración de la unidad RVE con la CO-PROX. Alimentación de una solución etanol/agua con relación molar 1:7 como reactante... | 19 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1. Secuencia experimental para la preparación de catalizadores a) Cu/CeO ₂ y b) Au/CeO ₂ | 13 |
| FIGURA 2. Sistema para la evaluación de las reacciones integradas de RVE y la CO-PROX | 14 |
| FIGURA 3. Sistema para la recolección de espectros de infrarrojo en la evaluación de las especies de superficie de los catalizadores de la CO-PROX | 15 |
| FIGURA 4. Rampa de calentamiento para la evaluación por DRIFT in-situ de los catalizadores de Au y Cu, (a) toma de datos con suministro de reactivo y (b) toma de blancos con gas de arrastre todo el tiempo | 16 |
| FIGURA 5. Conversión de CO vs. Temperatura en la CO-PROX de corrientes simuladas sobre catalizadores de Au/CeO ₂ , Cu/CeO ₂ y AuCu/CeO ₂ . Condiciones de reacción: 2% CO, 2% O ₂ , 7.5% N ₂ , 52% H ₂ , 36.5% He y 100.5 mg de catalizador..... | 17 |
| FIGURA 6. Selectividad hacia CO ₂ vs. Temperatura en la CO-PROX de corrientes simuladas sobre catalizadores de Au/CeO ₂ , Cu/CeO ₂ y AuCu/CeO ₂ . Condiciones de reacción: 2% CO, 2% O ₂ , 7.5% N ₂ , 52% H ₂ , 36.5% He y 100.5 mg de catalizador | 19 |
| FIGURA 7. Conversión de CO vs. Temperatura en la CO-PROX de corrientes provenientes de RVE sobre catalizadores de Au/CeO ₂ , Cu/CeO ₂ y AuCu/CeO ₂ . Condiciones de reacción: 5% CO, 5% O ₂ , 22% N ₂ , 68% H ₂ y 100.5 mg de catalizador | 20 |
| FIGURA 8. Selectividad hacia CO ₂ vs. Temperatura en la CO-PROX de corrientes provenientes de RVE sobre catalizadores de Au/CeO ₂ , Cu/CeO ₂ y AuCu/CeO ₂ . Condiciones de reacción: 5% CO, 5% O ₂ , 22% N ₂ , 68% H ₂ y 100.5 mg de catalizador..... | 22 |
| FIGURA 9. Conversión de H ₂ vs. Temperatura en la CO-PROX de corrientes provenientes de RVE sobre catalizadores de Au/CeO ₂ , Cu/CeO ₂ y AuCu/CeO ₂ . Condiciones de reacción: 5% CO, 5% O ₂ , 22% N ₂ , 68% H ₂ y 100.5 mg de catalizador..... | 23 |
| FIGURA 10. Espectros 3D-DRIFT series <i>in-situ</i> para blancos cuando los catalizadores se exponen a un ambiente de sólo He (Izquierda) y resultados de experimentación cuando se exponen a un ambiente de 1% O ₂ en He como gas de arrastre (Derecha) (a) y (b) soporte, (c) y (d) Cu/CeO ₂ , (e) y (f) Au/CeO ₂ , (g) y (h) AuCu/CeO ₂ (1/1) | 25 |
| FIGURA 11. Espectro DRIFT del catalizador AuCu/CeO ₂ y las principales especies de superficie, cuando se expone a un ambiente compuesto de 1% O ₂ y He como gas de arrastre en la región de 2900 – 700 cm ⁻¹ | 25 |
| FIGURA 12. Espectro DRIFT del catalizador AuCu/CeO ₂ y las principales especies de superficie, cuando se expone a un ambiente compuesto de 1% CO y He como gas de arrastre en la región de 2900 – 700 cm ⁻¹ | 26 |

ÍNDICE DE ANEXOS

| | |
|---|----|
| ANEXO 1. Bandas IR para las especies carbonato, carboxilato, formiato y -OH en el catalizador Pt/CeO ₂ | 34 |
| ANEXO 2. Base de datos 1, para las principales especies de superficie identificadas en las diferentes regiones de IR y reportadas por previas investigaciones en la literatura científica. Catalizadores de Co, Pd, Ce y otros | 35 |
| ANEXO 3. Base de datos 2, para las principales especies de superficie identificadas en las diferentes regiones de IR y reportadas por previas investigaciones en la literatura científica. Catalizadores de Au, Cu, Ce y otros | 36 |
| ANEXO 4. Curvas de calibración y expresiones matemáticas para la relación entre % Apertura del controlador de flujo másico y los flujos de aire, H ₂ y He en el sistema de reacción | 37 |
| ANEXO 5. Curvas de calibración y expresiones matemáticas para la relación entre % Apertura del controlador de flujo másico y los flujos de CO y CO ₂ en el sistema de reacción | 37 |
| ANEXO 6. Curvas de calibración y expresiones matemáticas para la relación entre área de pico reportada en cromatograma y concentración molar de O ₂ e H ₂ | 38 |
| ANEXO 7. Curvas de calibración y expresión matemática para la relación entre área de pico reportada en cromatograma y concentración molar de CO | 38 |

APÉNDICE DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

| | |
|--|--|
| Å: Angstrom | H₂: hidrógeno diatómico |
| Al: aluminio | H₂O: agua |
| Al₂O₃: óxido de aluminio | HAuCl₄: ácido cloroáurico trihidratado |
| atm: atmósferas | He: helio |
| Au: oro | HP: Hewlett Packard |
| Background: blanco | <i>in-situ:</i> en el sitio |
| Bulk: seno del fluido | IR: infrarrojo |
| C: carbono | Ir: iridio |
| °C: centígrados | K: kelvin |
| C₂H₆O: etanol | KBr: bromuro de potasio |
| C₂H₄: etileno | kJ: kiloJoules |
| Ce: cerio | La: lantano |
| CeO₂: óxido de cerio | La₂O₃: óxido de lantano |
| CH₃CHO: acetaldehído | µm: micrómetros |
| CH₃COCH₃: acetona | m: metros |
| CH₄: metano | M: concentración molar |
| Cl: cloro | mg: miligramos |
| cm: centímetros | mL: mililitros |
| Co: cobalto | mm: milímetros |
| CO: monóxido de carbono | Mg: magnesio |
| CO₂: dióxido de carbono | Mn: manganeso |
| CO*: CO de superficie | min: minutos |
| CO-PROX: oxidación preferencial de CO | mol: moles |
| Cr: cromo | NaOH: hidróxido de sodio |
| Cu: cobre | N₂: nitrógeno diatómico |
| CuO: óxido de cobre | Ni: níquel |
| Cu(NO₃)₂: nitrato de cobre (II) | NiO: óxido de níquel (II) |
| DI: diámetro interno | N.R.: no reporta |
| DRIFT: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (Reflectancia difusa de infrarrojo con transformada de Fourier) | O₂: oxígeno diatómico |
| DRS: Diffuse Reflectance Spectroscopy | OH: ión hidroxilo |
| EE.UU.: Estados Unidos | OMNIC: software para la recolección de espectros |
| F: flujo molar | Os: osmio |
| FC: Fuel Cell (Celdas de combustible) | OSC: oxygen storage capacity (Capacidad de almacenamiento de oxígeno) |
| g: gramos | Pd: paladio |
| GC: gas chromatography (Cromatografía de gases) | Pt: platino |
| ΔH°: entalpía estándar de reacción | pH: grado de acidez o basicidad |
| h: horas | ppm: partes por millón |
| | RDGA: reacción de desplazamiento de gas de agua. |

RDGA-R: reacción de desplazamiento
de gas de agua reversa.

Rh: rodio

RT: Room Temperature

Ru: rutenio

S: selectividad

SCS: síntesis por combustión en
solución

Si: silicio

SiAl/20: mezcla comercial de óxido de
silicio y aluminio

SiC: carburo de silicio

SiO₂: óxido de silicio

Sn: estaño

SnO: óxido de estaño (II)

SnO₂: óxido de estaño (IV)

RVE: reformado con vapor de etanol

(%T): porcentaje de transmitancia

Ti: titanio

USA: United States of America

vol%: concentración volumétrica
(volumen/volumen).

wt%: concentración másica
(peso/peso).

X: conversión

xi: fracción molar

Zr: zirconio

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema y justificación

El avance en el diseño de productos tecnológicos que no impacten negativamente el ambiente demanda la búsqueda de nuevas fuentes de energía que ofrezcan combustibles y productos energéticos sostenibles. Sin embargo, este desarrollo involucra diversos factores, tales como disponibilidad del recurso, factibilidad económica y tecnológica, además de tener en cuenta los efectos secundarios resultantes de la producción, uso y disposición de los materiales involucrados [1], [2], lo que implica todo un reto para la ingeniería.

Entre los modelos energéticos más promisorios, la opción de hidrógeno (H₂) como vector energético sobresale debido a la alta densidad energética que tiene y a la posibilidad de integrarse fácilmente a nuevos dispositivos tecnológicos. El H₂ ofrece ventajas frente a los combustibles fósiles por su aporte ecológico, disponibilidad y a la posibilidad de ser usado en celdas de combustible (FC), las cuales son dispositivos que generan electricidad y calor sin producir emisiones contaminantes. No obstante, actualmente la mayor parte de la producción de H₂ comercial proviene de fuentes no renovables (aceite de petróleo, nafta, gas natural, etc.) [3]. Por ello, la producción de H₂ es un punto clave en el desarrollo de un modelo energético sostenible. Una alternativa prometedora es obtener el H₂ a partir de etanol, el cual tiene baja toxicidad, se puede producir de fuentes renovables, su almacenamiento y transporte es económico [4].

El reformado con vapor de etanol (RVE) es uno de los métodos más usados para producir H₂ debido a que se puede obtener más H₂ por mol de etanol en comparación con otros métodos como el reformado autotérmico o la combustión directa [5]. El RVE involucra una serie de reacciones químicas, que conllevan a la formación de diversos productos como H₂, CO, CO₂, CH₄, etileno, acetaldehído, acetona, coque y otros, algunos de los cuales pueden disminuir significativamente la calidad del H₂ para uso en dispositivos tecnológicos como las celdas de combustible (FC, por sus siglas en inglés) [5], [6]. Por ejemplo, para una celda de combustible la concentración de CO

debe estar por debajo de las 10 ppm para ánodos de Pt y por debajo de las 100 ppm para ánodos de aleación [7]. Debido a ello, se debe considerar la remoción del CO presente en las corrientes de H₂ obtenidas en el RVE, para que el H₂ tenga la calidad necesaria y pueda ingresar a una celda de combustible.

Actualmente, existen dos alternativas viables para la remoción de CO de la corriente de H₂. En primer lugar, la reacción de desplazamiento de gas de agua (RDGA), la cual es una opción válida para reducir la presencia de CO del 10 al 5% [8]. Sin embargo, una opción más promisoria para retirar CO del H₂ producido, es la oxidación preferencial de CO (CO-PROX), la cual posee ventajas como un mayor favorecimiento termodinámico, facilidad de ser implementado a gran escala, es más económico, se puede usar aire del ambiente como agente oxidante y mayor rendimiento en la eliminación de CO [7], [9], [10].

En la CO-PROX, el estudio de catalizadores con metales como oro y cobre soportados sobre óxido de cerio (CeO₂) ha ido en aumento, debido a que este tipo de catalizadores han demostrado ser considerablemente más activos y selectivos hacia la oxidación de CO a temperaturas bajas [11]. No obstante, se ha reportado que a cargas altas de metales, se presenta una disminución en la selectividad hacia CO₂ y una oxidación del H₂, lo cual es un efecto indeseado [12]. Por tal razón, algunos autores han propuesto la combinación de Au y Cu en diferentes relaciones, soportados en CeO₂, como el catalizador más promisorio en la oxidación de CO, esto basado en el efecto cooperativo que existe entre los metales y las propiedades redox de los sitios activos resultantes de la combinación entre los metales y el soporte de CeO₂ [13], [14].

La influencia que ejerce la relación metálica Au/Cu en el catalizador bimetálico está directamente relacionada con el desempeño catalítico de éste en la CO-PROX, debido a que el exceso o carencia de un metal activo puede afectar la selectividad del proceso [9]. Por ello, una relación inapropiada de metales puede favorecer la formación de productos indeseados o acelerar la desactivación del catalizador. Por lo cual, es necesario seleccionar el catalizador más idóneo que permita obtener una mayor actividad y selectividad hacia CO₂. Por otra parte, a pesar de que el RVE y la CO-

PROX se han estudiado ampliamente, estos estudios se han realizado por separado. Por lo que actualmente la información sobre la integración de los dos procesos en continuo es limitada. De acuerdo a lo anterior, se plantea la siguiente pregunta de investigación:

¿Cuál es el desempeño catalítico en términos de actividad y selectividad de los catalizadores de Au/CeO₂, Cu/CeO₂ o AuCu/CeO₂ en la oxidación preferencial de CO de una corriente proveniente directamente del reformado con vapor de etanol?

1.2 Objetivo General

Evaluar el desempeño catalítico de Au/CeO₂, Cu/CeO₂ y AuCu/CeO₂ en la oxidación preferencial de CO de corrientes provenientes directamente del reformado con vapor de etanol, con el fin de obtener H₂ apto para su uso en celdas de combustible.

1.3 Objetivos Específicos

- Seleccionar el catalizador Au/CeO₂, Cu/CeO₂ o AuCu/CeO₂ que propicie una mayor actividad y selectividad en la oxidación preferencial de CO.
- Determinar las especies químicas de superficie que puedan afectar el rendimiento catalítico en la CO-PROX.
- Integrar en continuo las reacciones de reformado con vapor de etanol y oxidación preferencial de CO para producir corrientes de H₂ adecuadas para alimentar celdas de combustible.

1.4 Hipótesis

Existe un catalizador de Au/CeO₂, Cu/CeO₂ o AuCu/CeO₂ que promueve un mayor rendimiento en la oxidación preferencial de CO de corrientes de H₂ obtenidas a partir del RVE.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Reformado con vapor de etanol

Los modelos energéticos basados en H₂ han llamado la atención de la comunidad científica debido a que el H₂ puede ser integrado a diversos dispositivos tecnológicos y a que se puede obtener a partir de diferentes fuentes renovables [6]. Sin embargo, en la actualidad el 95% del H₂ producido en el mundo proviene de fuentes no renovables, específicamente del reformado de gas natural [15]. Por ello, se ha propuesto la producción de H₂ a partir de un combustible renovable como el bioetanol [16] como una alternativa más sostenible.

Entre los métodos para obtener H₂ a partir de etanol, el RVE sobresale por generar mayor cantidad de H₂ por mol de etanol y menores costos en comparación con otros métodos [17]. El RVE es un proceso endotérmico donde el etanol reacciona con el vapor de agua para producir H₂ y CO₂ (Tabla 1). No obstante, dependiendo de las condiciones de operación y el catalizador, en el RVE se suelen presentar un conjunto de reacciones químicas que pueden generar subproductos como CH₄, CH₃CHO, CH₃COCH₃ y C₂H₄, los cuales compiten con el H₂ molecular por el hidrógeno atómico [5]. Por ello, la selección del catalizador y las condiciones de operación son un paso importante en la producción de H₂ a partir de etanol. Por otra parte, el RVE ha sido estudiado ampliamente en reactores convencionales y se ha reportado que la conversión de etanol es favorecida a altas temperaturas (>500°C), bajas velocidades espaciales y altas relaciones vapor/etanol [18]. Asimismo, se ha reportado que el aumento en la relación vapor/etanol favorece la producción de H₂. Sin embargo, un exceso en la cantidad de agua lleva a un mayor consumo de energía por lo que el rendimiento global podría verse afectado. Por ello, se han recomendado relaciones vapor/etanol alrededor de 1:5 [5].

Entre los catalizadores más usados en el RVE aparecen metales como Ni, Rh, Pt, Pd y otros [19], [20] debido a su favorabilidad para romper enlaces C-C. No obstante, la desactivación del catalizador sigue siendo una limitación en el RVE. Recientemente, el uso de catalizadores bimetalicos, especialmente la combinación de Rh-Pt, ha tomado

gran interés porque combina las características de cada metal y una mayor resistencia a la desactivación [16].

Tabla 1. Reacciones químicas involucradas en el reformado con vapor de etanol [5].

| NOMBRE | Ecuación |
|--|--|
| Reformado de etanol con vapor (RVE) | $C_2H_5OH_{(g)} + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2(1)$ |
| Deshidratación de etanol a etileno | $C_2H_5OH_{(g)} \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O (2)$ |
| Descomposición de etanol a metano o craqueo | $C_2H_5OH_{(g)} \leftrightarrow CH_4 + CO + H_2(3)$ |
| Descomposición del etanol a acetona | $2C_2H_5OH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO + 3H_2(4)$ |
| Reacción de desplazamiento del gas de agua | $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2(5)$ |

2.2 Oxidación preferencial de CO

La CO-PROX es el método más usado para remover el CO de las corrientes de H₂ provenientes del reformado de alcoholes o hidrocarburos con el fin de evitar el envenenamiento de los ánodos de las celdas de combustible. Comúnmente, la corriente rica de H₂ contiene trazas de CO que pueden variar en un rango de composición que va desde 0,3 a 1 mol% [7], [21], [22]. Sin embargo, concentraciones de CO superiores a 10 ppm pueden afectar las celdas de combustible. Por ello, la CO-PROX es ampliamente usada debido a que puede asegurar concentraciones inferiores a 10 ppm con alta selectividad hacia CO₂ [23].

El CO en el RVE proviene de la deshidratación de etanol o craqueo (Ecuación (3), Tabla 1) [6], [24]. La Tabla 2 presenta las principales reacciones involucradas en la remoción de CO durante la purificación de H₂ proveniente de RVE. CO-PROX es un proceso fuertemente exotérmico ($\Delta H^\circ = -604$ kJ/mol), en el cual el CO reacciona con O₂ para producir CO₂ (Ecuación (6)). No obstante, durante el proceso es posible que una parte del H₂ presente en la corriente se oxide para formar agua (Ecuación (7)). Por

ello, es deseable el uso de catalizadores y condiciones de operación que minimicen la oxidación de H₂ [7].

Tabla 2. Reacciones químicas involucradas en la remoción de CO en corrientes de post-reformado [5], [8].

| NOMBRE | Ecuación |
|--|------------------------------------|
| Oxidación preferencial de CO | $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ (6) |
| Oxidación preferencial de H₂ | $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (7) |

2.3 Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos diseñados para la generación de electricidad a partir de H₂. Su funcionamiento consiste en transformar la energía química almacenada en el H₂ en energía eléctrica, calor y agua como único subproducto químico. Es decir, no se generan compuestos tóxicos para el ambiente o la salud. Con esto, es posible reducir el consumo y la dependencia de combustibles fósiles junto con la reducción en la emisión de contaminantes atmosféricos [25]. También llamadas celdas de membranas de polímero electrolítico o FC son las más usadas en aplicaciones comerciales [25]. En una FC se ingresa H₂ como combustible liberando iones hidronio, los cuales son transportados a través de la membrana electrolítica, para reaccionar con O₂ (Ecuación (7)) obteniendo así un flujo de iones hidronio el cual permite que el cátodo y el ánodo de la celda se carguen eléctricamente generando energía aprovechable (electricidad y calor) [5], [6].

Recientemente se han propuesto numerosas aplicaciones que involucran celdas de combustible [5]. No obstante, la principal aplicación se enfoca en la generación de energía para transporte debido a que contribuyen a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Sin embargo, otras aplicaciones incluyen desde la generación de energía portátil para diversos dispositivos, hasta la obtención de energía a gran escala, para dar funcionamiento a plantas de producción y edificios [25].

3. ESTADO DEL ARTE

3.1 Reformado con vapor de etanol

El diseño de catalizadores para el RVE se ha centrado en el descubrimiento de metales activos que promuevan una alta conversión de etanol y alta selectividad hacia H₂ [26]. La Tabla 3 presenta los catalizadores y las condiciones de operación para el RVE. La temperatura puede favorecer la producción de H₂ debido al carácter endotérmico del RVE, por lo que el proceso se suele llevar a altas temperaturas (400 – 750 °C) [27]–[29]. Dentro de los catalizadores más estudiados en el RVE se encuentran metales como Pt, Ni, Co, Pd, Ru, Rh y Cu debido a la favorabilidad que tienen de romper enlaces C-C [30]. Sin embargo, Ni y Pd tienden a favorecer la formación de subproductos como CO, CO₂ y H₂O₂ los cuales favorecen la desactivación de los catalizadores con el incremento de temperatura, cuando se intenta aumentar conversión [31]–[33]. Mientras que Rh ha mostrado una mayor resistencia a la formación de coque y menor desactivación [34]. Sin embargo, los estudios de catalizadores bimetalicos han tomado gran interés debido a que es posible aprovechar simultáneamente las características de cada metal. Por ejemplo, la adición de Pt en el catalizador de Rh/La₂O₃ reduce la susceptibilidad a ser desactivado por coque y facilita la regeneración en caso de que ocurra deposición de éste [5]. Pieruccini et al [35] evaluaron el comportamiento catalítico de Rh-Pt/La₂O₃ en el RVE entre 500 a 600°C, reportando que la conversión de etanol disminuye hasta un 50% cuando los tiempos espaciales y las relaciones etanol/agua son bajas. Asimismo, se ha informado que una relación agua/etanol de 7:1 exhibe mejores resultados en la conversión de etanol en el RVE sobre el catalizador de Rh-Pt/La₂O₃ [5]. En general, el orden de actividad de los metales en el RVE decrece en el siguiente orden: Rh>Ru>Pd>Ni=Pt [5].

Asimismo, se ha reportado que el soporte afecta el rendimiento catalítico y la distribución de productos en el RVE [36]. En general soportes ácidos como Al₂O₃ [37] y SiO₂ [28] promueven la deshidratación de etanol (ecuación (2)), mientras los soportes básicos como CeO₂ [32], La₂O₃ [29] y ZrO₂ [38] favorecen la deshidrogenación de etanol (ecuación (1)).

Tabla 3. Condiciones de operación y catalizadores evaluados en el RVE.

| Catalizador | T [K] | P [bar] | Relación molar H ₂ O/Etanol | Conversión de etanol [%] | Referencia |
|--|------------|------------|---|--------------------------------|------------|
| Pt/Ni-CeO₂ | 613 – 753 | 6 – 10 | 3/1 | 100 | [27] |
| Ru/Al₂O₃ | 673 – 723 | 1,2 – 1,5 | 8,4/13 | N.R. | [39] |
| Pt_{0,5%}/Al₂O₃ | 623 – 723 | 1,1 – 2 | 8,4/13 | N.R. | [28] |
| NiO_{2,5%}/SiO₂ | 623 – 723 | 1,1 – 2 | 8,4/13 | N.R. | [28] |
| Rh/La- Al₂O₃ | 873 – 1023 | 7 – 70 | 3/12 | 100 | [29] |
| Pd-Rh/CeO₂ | 873 – 923 | 4 – 12 | 3,2/6 | 100 | [32] |
| Co/Al₂O₃ | 673 | 3 – 8 | 3/1 | 100 | [33] |

Específicamente La₂O₃ como soporte catalítico muestra una alta selectividad hacia H₂ y al ser un soporte hidrófilo básico, promueve el RVE reduciendo el envenenamiento del catalizador por deposición de coque [5].

3.2 Oxidación preferencial de CO

En la CO-PROX es común que se utilicen metales como Ru, Pt, Rh, Pd, Ir, Au y Cu debido a que promueven la disociación de O₂ a través de diferentes mecanismos de reacción y así favorecen la oxidación de CO [14], [21]. En la Tabla 4 se presentan algunos catalizadores y las condiciones de operación evaluadas en la CO-PROX, donde Pt aparece como el más investigado de los metales, principalmente soportado en Al₂O₃ a 200 °C como temperatura óptima de operación [40]. Sin embargo, de acuerdo a la literatura científica Pt presenta baja selectividad a CO₂ y tiende a ser susceptible a cambios de temperatura generando reacciones altamente exotérmicas, lo que implicaría la aplicación de etapas de enfriamiento posteriores a la CO-PROX para disminuir la excesiva generación de calor [41]. Razón por la cual, investigadores se han centrado en la búsqueda de otros metales que reemplacen el Pt y sus efectos en la CO-PROX.

Tabla 4. Condiciones experimentales y catalizadores evaluados en la CO-PROX.

| Condición experimental | Nguyen T et al [42] | Moscu A et al [43] | Jardim E et al [44] | Liao X et al [9] |
|---------------------------------|--|--|--|--|
| Reducción <i>in-situ</i> | Calentamiento desde RT hasta 400 °C en H ₂ (50 mL/min). Rampa de 3 °C/min. 2 h sostenido a 400 °C | Calentamiento sostenido a 400 °C, 1 h en una corriente de H ₂ (20 mL/min) | Calentamiento sostenido a 523 o 773 K 1 h. rampa de 5 K/min en corriente de H ₂ (50 mL/min) | Calentamiento en horno bajo una mezcla gaseosa compuesta de 50% H ₂ en He (50 mL/min). 2 h a 10 °C/min. |
| Gas de reacción | 2% CO, 2% O ₂ , 48% H ₂ , 48% He | 1% CO, 2% CO ₂ , 80% H ₂ , 17% N ₂ | 2% CO, 2% O ₂ , 20 H ₂ , 76% He | 1% CO, 1% O ₂ , 10% CO ₂ , 35% H ₂ y 10% H ₂ O |
| Operación | Dos ciclos de enfriamiento y calentamiento (50-350-50 °C) | RT hasta 300 °C | 313 a 473 K a presión atmosférica | 25 a 300 °C a presión atmosférica |
| GHSV | N.R. | N.R. | 17000 h ⁻¹ | N.R. |
| Metales analizados | Ru, Rh, Ir, Pd, Pt | Pt, Sn | Pt | Au y Cu |
| % metal activo | 1 wt% de metal activo sobre CeO ₂ | 0,86 wt% para Pt/Al ₂ O ₃ y 0,65 wt% para Pt-Sn/Al ₂ O ₃ | 1 wt% de Pt sobre CeO ₂ | 2 wt% de Au sobre CeO ₂ . Relaciones (Cu/Au= 1:3, 1:1 y 1:3) |
| Diluyente | Al ₂ O ₃ para obtener un lecho de 800 mg | 25 mg de catalizador en 225 mg de SiC | N.R. | 150 mg de cordierita para obtener un lecho de 200 mg |
| Método de preparación | Síntesis por combustión en solución (SCS) | Ruta coloidal por ligandos | Impregnación húmeda y precipitación. | Impregnación húmeda e intercambio aniónico directo |

Nguyen et al [42] realizaron un estudio comparativo del desempeño catalítico de los metales Rh/, Pt/, Ru/, Pd/ e Ir/CeO₂ en la CO-PROX, en ausencia y presencia de H₂ [42]. Estos autores reportaron que el catalizador de Pt/CeO₂ es el más promisorio para la CO-PROX, debido a que fue el único de los catalizadores que alcanzó un 100% en la conversión de CO (alrededor de 140 °C), con una selectividad hacia CO₂ cercana al 100%. Contrariamente, Pd/CeO₂ fue el catalizador menos promisorio en términos de actividad, alcanzando la conversión más baja de 15% y una escasa selectividad del 7%. Esto porque Pd selectivamente adsorbe H₂ sobre sus sitios activos dando formación a agua en lugar de CO₂. Por su parte, Ir exhibió un comportamiento similar a Pt, pero gradualmente reduce su actividad con el aumento de temperatura. Ru tiene una selectividad estable en el rango de 160 a 260 °C con un valor cercano al 50%. Sin embargo, este metal junto con Rh, presentaron decaimiento de rendimiento a CO₂, a lo largo de los ciclos de calentamiento-enfriamiento de prueba. Los autores relacionan este efecto negativo en estos dos metales con la descomposición de CO sobre los 170 °C, donde la mayor parte de este CO, es oxidado a CO₂, mientras la otra parte es fuertemente adsorbida sobre los sitios activos, modificando selectividad y rendimiento del catalizador soportado con Rh y Ru en CeO₂, y la aparición de reacciones indeseadas como la formación de CH₄ o metanización. Finalmente, los autores llegaron a la conclusión de que la adición de H₂ a la CO-PROX es positiva, puesto que el H₂ facilita la activación de O₂, mediante la disponibilidad de la especie O* sobre la superficie del catalizador lo que promueve la oxidación rápida de CO, especie que puede reaccionar fácilmente con la especie CO* para formar CO₂, siendo este el paso determinante de la reacción [42].

Au y Cu son los dos metales más novedosos y estudiados en las investigaciones más recientes de CO-PROX. Luego del amplio estudio catalítico con los metales del grupo Pt, las investigaciones actuales se han centrado en buscar catalizadores más activos a bajas temperaturas, estables en grandes rangos de temperatura y condiciones de operación más desafiantes. Razones por las cuales, varios investigadores han convergido a Au y Cu como los metales más promisorios hasta ahora para la CO-

PROX. Particularmente, Au es un metal noble que presenta altas conversiones y selectividades, superiores a las alcanzadas por cualquiera de los metales del grupo Pt, incluso a bajas temperaturas. Además, permite cumplir otro de los objetivos de la unidad CO-PROX, que es el de disminuir la oxidación de H₂, puesto que, la baja energía de adsorción de H₂ sobre Au y Cu alcanza valores no superiores a los 40 kJ/mol, impidiendo así el fenómeno de quimisorción de H₂ y su posterior oxidación [14], [45]. Otra de las ventajas principales de Au es que puede activar la oxidación de CO inclusive desde temperatura ambiente, lo que permite tasas más rápidas de oxidación de CO que de H₂. Sin embargo, Au es un metal relativamente costoso y que se desactiva fácilmente debido a su baja tolerancia a CO₂, agua y sulfuros [9]. Razón por la cual aparece Cu, al ser un metal económico y significativamente activo a temperaturas bajas (100 – 200 °C) puede tolerar altas concentraciones de CO₂ y agua. Pero más importante aún, capaz de no promover la reacción de desplazamiento de gas de agua inversa (RDGAI) en todo el rango de temperaturas (<400 °C), incrementar la capacidad para el almacenamiento de O₂ (Oxygen storage capacity, OSC) y ofrecer estabilidad térmica a todo el sistema catalítico. Finalmente, CeO₂ como soporte catalítico trabaja de forma sinérgica con Au y Cu, para lograr altas conversiones de CO sin oxidar H₂. A través de sus propiedades de óxido-reducción más robustas y sitios más activos; relacionados con la alta dispersión resultante de la fuerte interacción de Au y Cu con CeO₂ y la fácil adsorción de CO a temperaturas muy bajas, CeO₂ contribuye a la oxidación preferencial de CO a diferencia de otros soportes como Al₂O₃, SnO, SnO₂ y combinaciones entre estos con dopantes [9], [14].

4. METODOLOGÍA

4.1 Preparación de catalizadores

Para la evaluación catalítica del RVE y el CO-PROX se prepararon los catalizadores mostrados en la Tabla 5. Primero, el catalizador RhPt/La₂O₃ para el RVE se preparó por co-impregnación húmeda incipiente. Para ello, se pesó la cantidad adecuada de sales precursoras, clorhidrato hidratado de Rh (RhCl₃·H₂O) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) y ácido cloroplátínico hexahidratado (H₂PtCl₆·6H₂O) (Sigma-Aldrich), y

se disolvieron en agua. Cargas de metales de 0,6% y 0,2% de Rh y Pt, respectivamente, se impregnaron sobre La₂O₃ (98%, Panreac, Spain). La mezcla se agitó, se secó a 100°C por 24 h y se calcinó a 700°C durante 2h en aire. El sólido obtenido se tamizó asegurando tamaños de partícula inferiores a 177 µm.

Por otra parte, el soporte de CeO₂ de los catalizadores para la CO-PROX se obtuvo de la calcinación de nitrato de cerio hexahidratado (Ce(NO₃)₃·6H₂O) (99.5%, Alfa Aesar, Haverhill, MA, USA) a 700°C durante 2 h. Mientras que el catalizador de Cu/CeO₂ se preparó de acuerdo al procedimiento mostrado en la Figura 1a. Para ello, la cantidad adecuada de Cobre (II) Nitrato 3-hidrato (Cu(NO₃)₂·3H₂O) (Aldrich Chem, Co., EE.UU.) se impregnó sobre el soporte de CeO₂ previamente preparado. La mezcla se agitó, se secó a 100°C por 12 h y se calcinó a 500°C por 2h en aire. El sólido obtenido fue tamizado asegurando tamaños de partícula inferiores a 125 µm. El sólido húmedo obtenido se llevó a una unidad de secado a 100 °C y posteriormente, se calcinó a 500 °C y se tamizó con mallas de 125 µm de diámetro.

Tabla 5. Catalizadores evaluados en el RVE y la CO-PROX.

| Catalizador | Carga de metal activo (% en peso) | Uso |
|---|-----------------------------------|---------|
| RhPt/La₂O₃ | 0.6 Rh y 0.2 Pt | RVE |
| AuCu/CeO₂ | 1.0 Au y 1.0 Cu | CO-PROX |
| Cu/CeO₂ | 2.0 Cu | CO-PROX |
| Au/CeO₂ | 2.0 Au | CO-PROX |

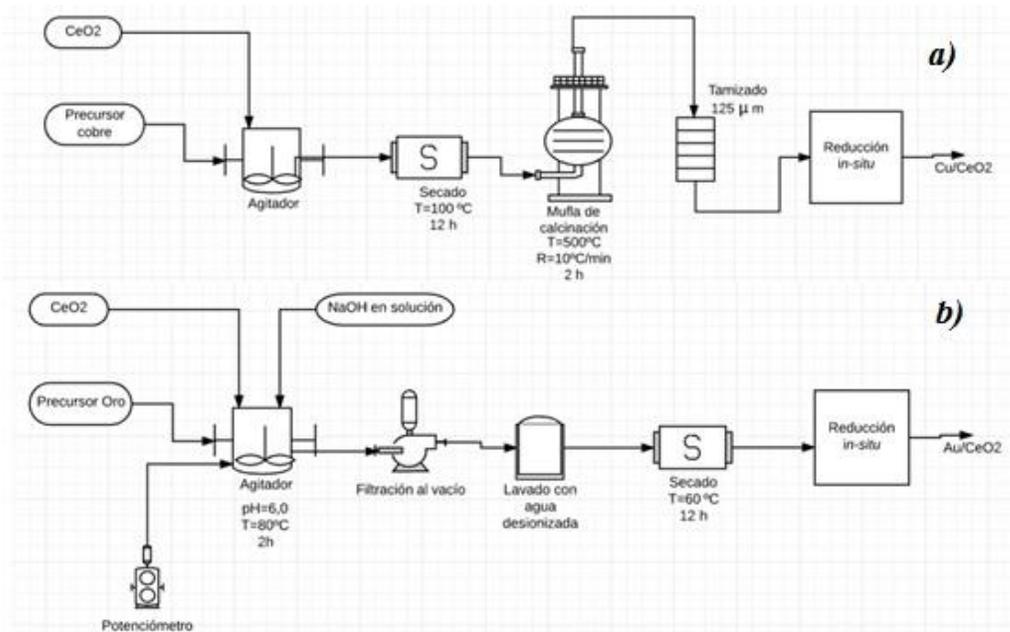


Figura 1. Secuencia experimental para la preparación de catalizadores a) Cu/CeO₂ [9] y b) Au/CeO₂ [46]

Por su parte, la síntesis del catalizador Au/CeO₂ se realizó de acuerdo al procedimiento mostrado en la Figura 1b. Para ello, la cantidad adecuada de ácido cloroáurico trihidratado (HAuCl₄·3H₂O) (Sigma -Aldrich Chem, Co., EE.UU.) se disolvió en agua des-ionizada y se ajustó el pH a 6 con una solución de NaOH (0,1 M). La solución se impregnó sobre el soporte de CeO₂ de acuerdo a lo reportado por Córdoba et al. [46]. El sólido obtenido fue secado a 60 °C por 12 h. Finalmente, el catalizador bimetalico de AuCu/CeO₂ se preparó partiendo del catalizador Cu/CeO₂, al cual se le impregnó una solución de ácido cloroáurico trihidratado (HAuCl₄·3H₂O) (Sigma -Aldrich Chem, Co., EE.UU.) de acuerdo al procedimiento previamente descrito. Cabe mencionar que la selección de estas metodologías de preparación, pretratamientos y cargas metálicas, se realizó con el objetivo de no alterar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, propiedades que afectan de forma directa el desempeño catalítico de los mismos [47].

4.2 Evaluación de actividad y selectividad de los catalizadores

En la Figura 2 se muestra el sistema de reacción usado en la evaluación del desempeño catalítico en el RVE y la CO-PROX, sistema proporcionado en cooperación o alianza

con la Universidad Nacional de Colombia en sus laboratorios de química instrumental. El sistema consistió en dos reactores de cuarzo en “U” de lecho fijo de 6 mm (DI) en continuo, situados en hornos eléctricos con control de temperatura y flujos. Inicialmente se evaluaron los catalizadores para la CO-PROX en corrientes de reformado simuladas, las cuales tenían una concentración molar de 2% CO, 2% O₂, 7% N₂, 52% H₂ y He como gas de balance [9], alimentada a 100 mL/min a presión atmosférica. Previamente a la evaluación catalítica, el sistema fue estandarizado y se llevaron a cabo curvas de calibración por especie, entre válvulas de operación, área de pico reportado en cromatograma, concentraciones y flujos molares (Anexos 4 – 7). Se diluyeron 100 mg de catalizador en 50,5 mg una mezcla comercial de sílice y aluminio denominada SiAl/20 y se redujeron *in-situ* con 50 vol% de H₂/He (50 mL/min) a 300 °C durante 1 h [9] [48]. La CO-PROX se evaluó entre 50 y 300 °C, con incrementos de 50 °C. Cada prueba se realizó por duplicado. La composición de las corrientes de salida se analizó por dos cromatógrafos de gases articulados en serie: GC HP 5890 series II con una columna HP-PLOT/Q (Hewlett Packard, EE.UU.) de 30 m de longitud y 0,53 mm (DI) para CO₂, C₂H₆O, He y agua, y una CG HP 5890 A con una columna molecular Sieve 5 Å (Agilent Technologies, EE.UU.) de 30 m de longitud y 0,53 mm (DI) para H₂, O₂, CH₄ y CO [5]. La actividad y selectividad de los catalizadores se calcularon de acuerdo a las ecuaciones presentadas en la Tabla 6, donde F es el flujo molar (mol/min) de la especie e (CO, O₂ o H₂), in como el flujo de entrada y out como el flujo de salida.

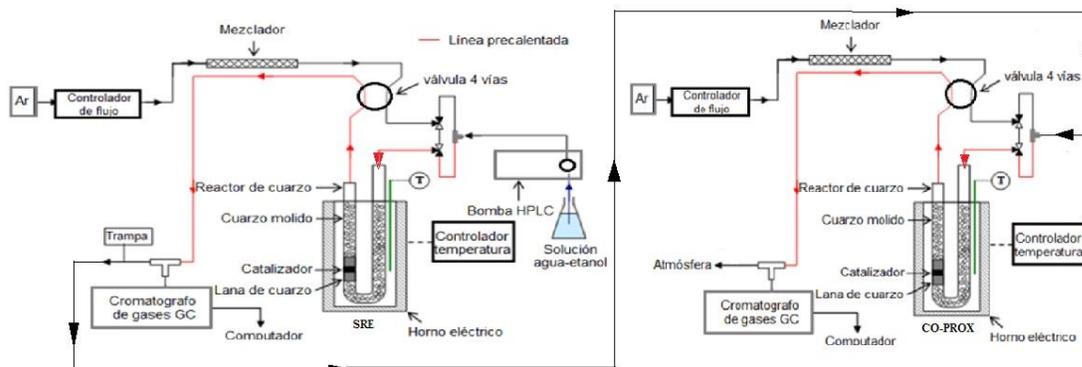


Figura 2. Sistema para la evaluación de las reacciones integradas de RVE y la CO-PROX proporcionado por la Universidad Nacional de Colombia [5].

Tabla 6. Ecuaciones utilizadas para el cálculo de conversión y selectividad.

| NOMBRE | Ecuación |
|--|---|
| Ecuación para el cálculo de conversión | $X_e(\%) = \frac{F_e^{in} - F_e^{out}}{F_e^{in}} \times 100,$ |
| Ecuación para el cálculo de selectividad a CO ₂ | $S_{CO_2}(\%) = \frac{F_{CO}^{in} - F_{CO}^{out}}{2x(F_{O_2}^{in} - F_{O_2}^{out})} \times 100$ |

4.3. Sistema y procedimiento para la recolección de espectros

La evaluación de las especies de superficie e intermedios de reacción de la CO-PROX se realizó por la técnica de DRIFT *in-situ* en un sistema integrado como se observa en la Figura 3, que incluía un panel para la mezcla de gases de reacción con rotámetros para el control de flujos máscicos, válvulas on/off y una conexión directa a la Praying Mantis DRIFT cell, donde ocurría la reacción. La recolección de espectros se realizó en un equipo Thermo Fisher (NICOLET, USA) contando con el acoplamiento del accesorio DRIFT. El proceso se llevó a cabo en una cabina de extracción de gases con el fin de mitigar el efecto de la presencia de CO₂ y humedad del ambiente en los resultados.

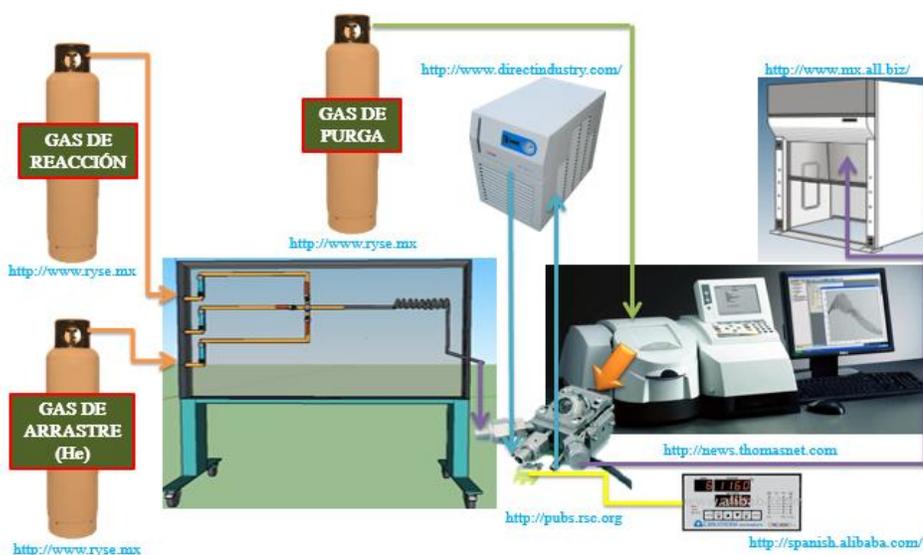


Figura 3. Sistema para la recolección de espectros de infrarrojo en la evaluación de las especies de superficie de los catalizadores de la CO-PROX.

Antes de cada evaluación, los catalizadores para la CO-PROX se redujeron de acuerdo al procedimiento reportado previamente (Sección 4.2). El catalizador reducido se diluyó al 1 wt% en KBr y se colocaron 90 mg de catalizador diluido en la celda de la Praying Mantis DRIFT. El catalizador se desgasificó a 300 °C con una rampa de 5 °C/min por 1h, posteriormente se enfrió hasta 20 °C. Finalizada la desgasificación, se suministró una corriente de He (10 mL/min) como gas de arrastre en la celda de reacción, y una de N₂ (10 mL/min) como gas de purga en la cabina. Para la recolección de espectros se programó un calentamiento, con una rampa a 5 °C/min desde 20 hasta 300 °C y viceversa, procedimiento que se especifica en la Figura 4.

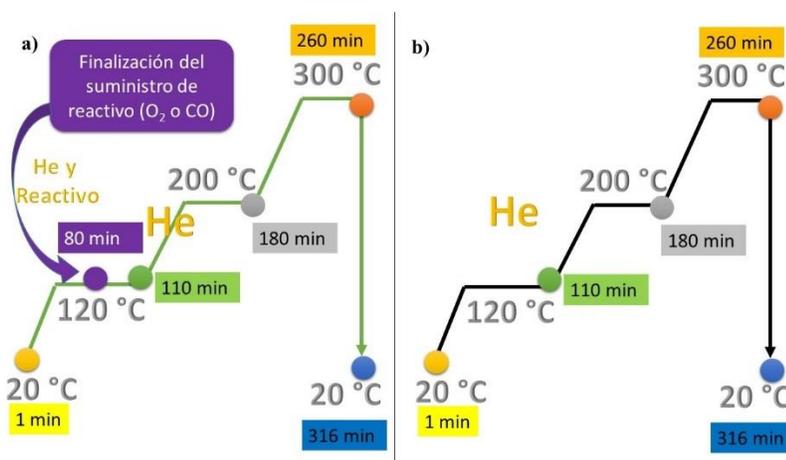


Figura 4. Rampa de calentamiento para la evaluación por DRIFT *in-situ* de los catalizadores de Au y Cu, (a) toma de datos con suministro de reactivo y (b) toma de blancos con gas de arrastre todo el tiempo.

La celda de reacción se acopló a un enfriador de agua (Chiller) para controlar la temperatura del equipo. Seguidamente, se programó la recolección de series para hacer colecta de espectros durante toda la rampa programada, y en la opción de “Background” se colectó el respectivo blanco asociado al experimento. Finalmente, los ambientes de reacción para la evaluación de especies de superficie sobre los catalizadores para la CO-PROX, estaban compuestos de 1% O₂ y He como gas de balance (Ambiente I), y 1% CO y He como gas de balance (Ambiente II). La identificación de especies de superficie e intermedios de reacción se realizó mediante tablas de IR reportadas previamente en literatura científica (Anexos 1 – 3).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Actividad y selectividad en la CO-PROX de corrientes simuladas

La evaluación de la actividad de los catalizadores de Cu/CeO₂, Au/CeO₂ y AuCu/CeO₂ en la CO-PROX de corrientes simuladas se muestra en la Figura 5. A bajas temperaturas (<150 °C), los catalizadores AuCu/CeO₂ y Cu/CeO₂ mostraron un aumento significativo en la conversión de CO con la temperatura, alcanzado un máximo de 92% (100 °C) y 89,7% (150 °C), respectivamente. Por su parte, con el catalizador de Au/CeO₂ se alcanzó un máximo de 84% (70 °C), después de este punto se observó una reducción progresiva en la conversión de CO con la temperatura.

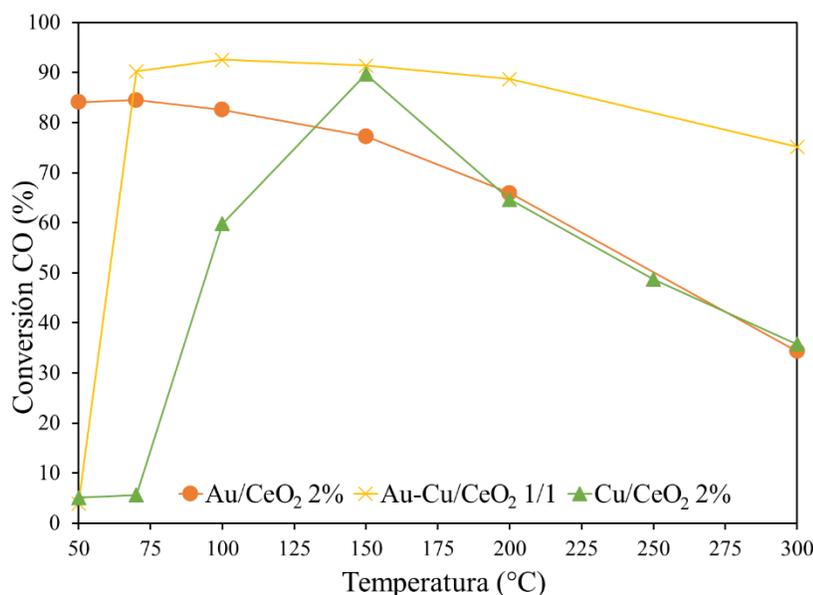


Figura 5. Conversión de CO vs. Temperatura en la CO-PROX de corrientes simuladas sobre catalizadores de Au/CeO₂, Cu/CeO₂ y AuCu/CeO₂. Condiciones de reacción: 2% CO, 2% O₂, 7.5% N₂, 52% H₂, 36.5% He y 100,5 mg de catalizador.

La mayor conversión de CO observada sobre los catalizadores de Au/CeO₂ y AuCu/CeO₂ a bajas temperaturas posiblemente se deba a que las partículas nanometálicas de Au son más activas a bajas temperaturas [9]. Sin embargo, con el aumento de temperatura se genera una reducción en la capacidad de Au para adsorber especies de CO [9], efecto que afecta notoriamente la actividad del catalizador

monometálico de Au. No obstante, la presencia de Cu en el catalizador bimetalico AuCu/CeO₂ mitiga este efecto, ya que las especies de Cu tienen una mayor interacción con CO [14]. Pero se observó que a altas temperaturas (> 150 °C) todos los catalizadores presentaron una reducción en la conversión de CO. Sin embargo, este efecto fue más leve en el catalizador bimetalico de AuCu/CeO₂. Los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado previamente en la literatura, donde a altas temperaturas, la oxidación de H₂ es termodinámicamente favorable [46], [49]. Por ende, la competencia entre el CO y el H₂ por los sitios activos del catalizador podría estar disminuyendo la conversión de CO [11].

En la Figura 6 se muestra la selectividad hacia CO₂ en corrientes simuladas sobre los catalizadores Au/CeO₂, Cu/CeO₂ y AuCu/CeO₂. A bajas temperaturas (<150 °C), el catalizador de Cu/CeO₂ presentó los mayores valores de selectividad hacia CO₂ con resultados que superaron el 70% de selectividad. Mientras Au/CeO₂ y AuCu/CeO₂ no consiguieron superar el 50%, manteniéndose prácticamente constantes. A altas temperaturas (>200 °C), la superioridad en selectividad se observó en el catalizador AuCu/CeO₂ que se mantuvo constante y decayó poco, incluso desde bajas temperaturas de operación. En lo que respecta a los catalizadores monometálicos, su selectividad disminuyó considerablemente hasta llegar a valores cercanos al 20%. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Fonseca et al [14], quienes estudiaron los catalizadores Au/CeO₂, CuO_x/CeO₂ y AuCuO_x/CeO₂ en la CO-PROX con cargas del 1 wt% para cada metal activo. Estos autores reportaron una zona de actividad a baja temperatura (100 °C) donde el catalizador monometálico de Au (Au/CeO₂) tiene una alta actividad, en cambio el catalizador monometálico de Cu (CuO_x/CeO₂) mostró deficiencias para convertir el CO, pero alta selectividad hacia CO₂. Por otra parte, el catalizador bimetalico AuCuO_x/CeO₂ mostró un comportamiento intermedio en actividad (<120 °C), pero por encima de los 120 °C demostró ser el más activo y selectivo en comparación con los catalizadores monometálicos.

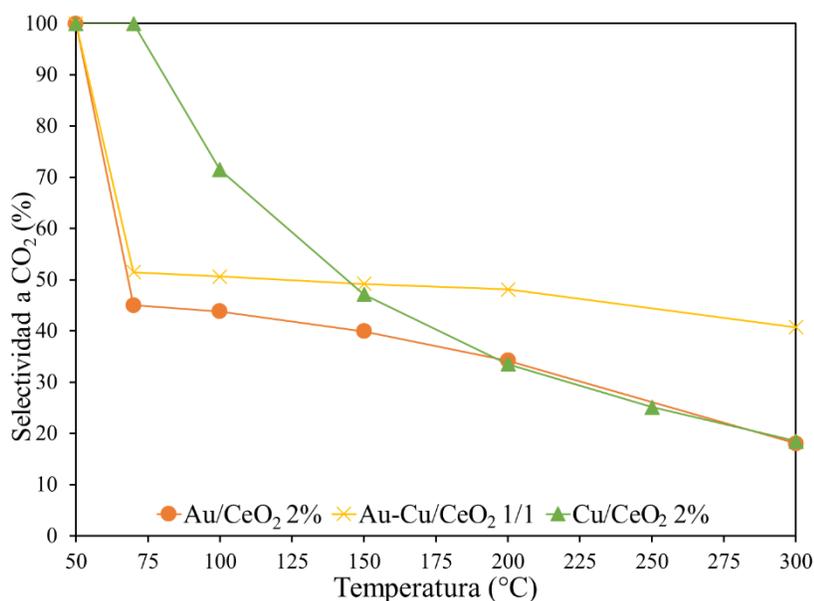


Figura 6. Selectividad hacia CO₂ vs. Temperatura en la CO-PROX de corrientes simuladas sobre catalizadores de Au/CeO₂, Cu/CeO₂ y AuCu/CeO₂. Condiciones de reacción: 2% CO, 2% O₂, 7.5% N₂, 52% H₂, 36.5% He y 100,5 mg de catalizador.

5.2 Actividad y selectividad en la CO-PROX de corrientes provenientes directamente del RVE

A pesar de que la CO-PROX es una reacción bastante estudiada, la mayor parte de los estudios se han llevado a cabo bajo corrientes simuladas. Sin embargo, es deseable estudiar la CO-PROX de corrientes que provengan directamente de RVE con el fin de contribuir al desarrollo de sistemas integrados para la producción de H₂ apto en el uso de FC. En la Tabla 7 se muestra la composición molar de las corrientes provenientes del RVE, donde el 7,5% corresponde a CO. Esta corriente fue mezclada con O₂ y se ingresó al reactor de CO-PROX en cantidades estequiométricas.

Tabla 7. Composición de las corrientes provenientes del RVE usadas en la CO-PROX. Alimentación de una solución etanol/agua con relación molar 1:7 como reactante.

| Corriente producida en reformado, antes de la adición de aire sintético | | | | | | |
|---|----------------|-------|----------------|----------------|------------------------|-----------------|
| Gas | H ₂ | CO | O ₂ | N ₂ | CH ₄ | CO ₂ |
| x _i (mol/mol) | 0,925 | 0,075 | 0,0 | 0,0 | 1,865.10 ⁻⁵ | 0,0 |
| Después de la adición de aire sintético al sistema CO-PROX | | | | | | |
| x _i (mol/mol) | 0,681 | 0,055 | 0,055 | 0,208 | 1,373.10 ⁻⁵ | 0,0 |

La Figura 7 muestra la conversión de CO presente en las corrientes provenientes del RVE [42]. A bajas temperaturas (<150 °C), se observó superioridad en actividad por parte de los catalizadores que contenían Au, obteniendo 100% de conversión de CO con Au/CeO₂ entre 70 y 100 °C, y un 99,7% de conversión con AuCu/CeO₂ a 100 °C. Contrariamente, Cu/CeO₂ mostró 69% en la conversión de CO a la misma temperatura. Este comportamiento de actividad es similar al observado en la CO-PROX de corrientes simuladas (Sección 5.1), donde el catalizador Au/CeO₂ se mostró más activo en la conversión de CO a bajas temperaturas pero su actividad decreció con el aumento de temperatura, efecto que a bajas temperaturas puede asociarse con la alta actividad de las partículas de Au y la baja interacción entre Cu y CO, y de forma opuesta a altas temperaturas [9].

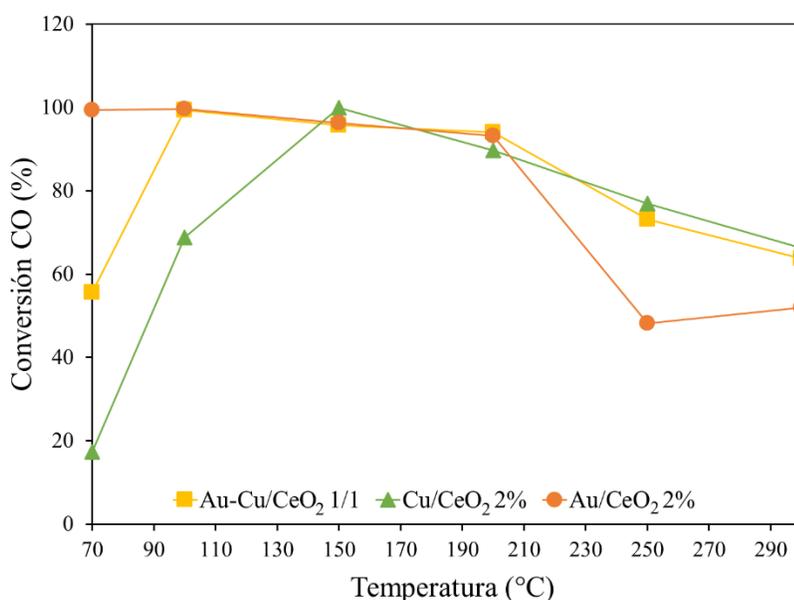


Figura 7. Conversión de CO vs. Temperatura en la CO-PROX de corrientes provenientes de RVE sobre catalizadores de Au/CeO₂, Cu/CeO₂ y AuCu/CeO₂. Condiciones de reacción: 5% CO, 5% O₂, 22% N₂, 68% H₂, y 100,5 mg de catalizador.

Particularmente, se observó un máximo de conversión (100%) a los 150 °C por parte del catalizador Cu/CeO₂, condición idónea de operación puesto que a esta temperatura se elimina la presencia de agua en el sistema, la cual afecta directamente el desempeño del catalizador en cuestión [50]. A altas temperaturas (>150 °C) se observa un decaimiento en la actividad para todos los catalizadores, similar al observado bajo

corrientes simuladas, lo cual puede estar relacionado con la competencia entre el CO y el H₂ por los sitios activos del catalizador. Luego de los 150 °C, la conversión de CO decae hasta un 60% sobre los catalizadores de Au/CeO₂ y AuCu/CeO₂. Sin embargo, algunos autores reportan que esta disminución en la actividad no podría asociarse completamente a una competencia entre el H₂ y el CO, debido a que a estas temperaturas se pueden formar nuevas especies de superficie disminuyendo así la capacidad de quimisorción del H₂ sobre los catalizadores de Au y Cu [14], [45]. Además, porque las atmósferas altamente reductivas compuestas por H₂ y CO aumentan la disponibilidad de O₂, tanto en el bulk, como en el soporte, para así favorecer la oxidación de CO a temperaturas de operación bajas, ubicadas entre los 100 y 130 °C [42], [51], [52].

Debido a lo anterior, fue necesario realizar un estudio sobre las especies superficiales presentes en los catalizadores y determinar el efecto de éstas sobre el decaimiento en la actividad de los catalizadores (Sección 5.3).

En la Figura 8 se muestra la selectividad hacia CO₂ bajo corrientes provenientes directamente del RVE sobre los catalizadores Au/CeO₂, Cu/CeO₂ y AuCu/CeO₂. Es posible notar que la baja selectividad de Au por la formación de CO₂ se mitiga considerablemente con la adición de Cu al catalizador bimetalico de AuCu/CeO₂, el cual siempre mostró una mayor selectividad en todo el rango de operación, con valores cercanos al 60% a temperaturas inferiores a los 150 °C. Comportamiento similar observado en corrientes simuladas, donde el catalizador bimetalico mostró una selectividad superior y constante sobre los 150 °C a diferencia de los demás catalizadores, donde la selectividad cae drásticamente. No obstante, los reportes sobre estudios que integren la producción y purificación de H₂ son limitados. Solamente se ha reportado información sobre simulaciones del proceso basada en estudios independientes de cada proceso [53], pero no se ha reportado un estudio que integre experimentalmente ambas reacciones (RVE y CO-PROX).

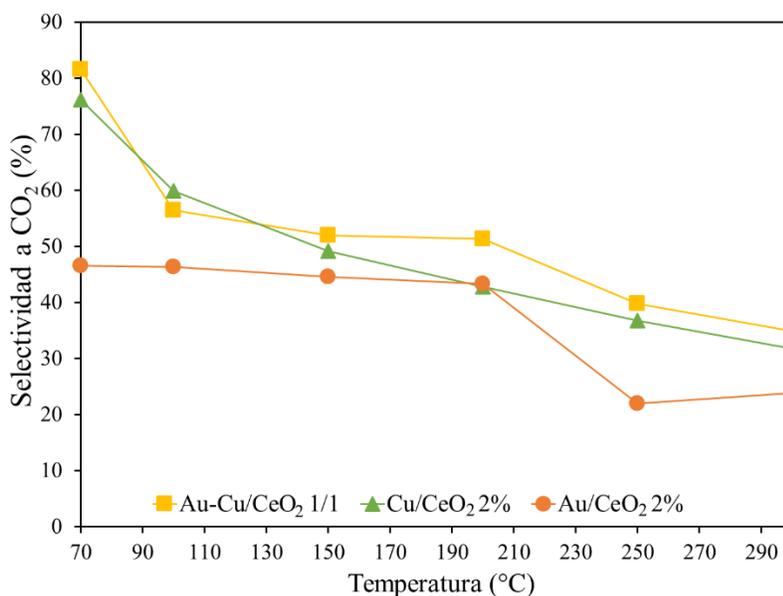


Figura 8. Selectividad hacia CO₂ vs. Temperatura en la CO-PROX de corrientes provenientes de RVE sobre catalizadores de Au/CeO₂, Cu/CeO₂ y AuCu/CeO₂. Condiciones de reacción: 5% CO, 5% O₂, 22% N₂, 68% H₂, y 100,5 mg de catalizador.

Por eso, la oxidación de H₂ es un factor indeseable y un punto relevante en la selección de los catalizadores para la CO-PROX. En general, se espera que un buen catalizador asegure pérdidas de H₂ menores al 10%, lo cual puede ser alcanzado bajo corrientes sintéticas [14]. No obstante, aún no se ha reportado información sobre las pérdidas de H₂ en la CO-PROX de corrientes provenientes directamente del RVE. En la Figura 9 se presenta la evolución en la oxidación de H₂ en corrientes provenientes directamente del RVE sobre los catalizadores Cu/CeO₂, Au/CeO₂ y AuCu/CeO₂. Se observa una alta conversión de H₂ sobre el catalizador bimetalico (AuCu/CeO₂), alcanzando un máximo de 57,3% (150 °C). Mientras que los catalizadores monometálicos (Au/CeO₂ y Cu/CeO₂) en promedio no superaron el 35% de conversión de H₂.

El consumo indeseado de H₂ en la integración de las unidades de reacción puede deberse a la mayor presencia de éste gas en el sistema que se obtuvo de usar el catalizador RhPt/La₂O₃, el cual produjo una mayor cantidad de H₂ bajo nuestras condiciones experimentales respecto a lo reportado por Pieruccini et al [5] y con un incremento porcentual del 23,6% en comparación al ambiente simulado. Pero como se

discutió previamente, los ambientes altamente compuestos por H₂ favorecen la oxidación preferencial de CO a bajas temperaturas (<150 °C) [42]. Lo cual pudo comprobarse en el presente estudio al observar 100% de conversión de CO a 150 °C con el catalizador Cu/CeO₂ bajo corrientes provenientes directamente del RVE. Respecto a los valores de concentración de CO en partes por millón a la salida de la CO-PROX, el catalizador de Au/CeO₂ fue el que entregó la concentración más baja de CO no convertido, con un valor de 0,026 ppm, seguido del catalizador bimetálico y el monometálico de Cu con 0,06 y 1,79 ppm respectivamente. De acuerdo a lo anterior, los tres catalizadores se mostraron prometedores para la eliminación de CO de corrientes provenientes directamente del RVE, logrando concentraciones por debajo de < 10ppm. Estos resultados indican que este sistema podría ser integrado a una FC para generar calor y electricidad sin emisiones contaminantes. Sin embargo, la oxidación de H₂ debe ser mitigada aún más con el fin de mejorar la eficiencia energética del proceso.

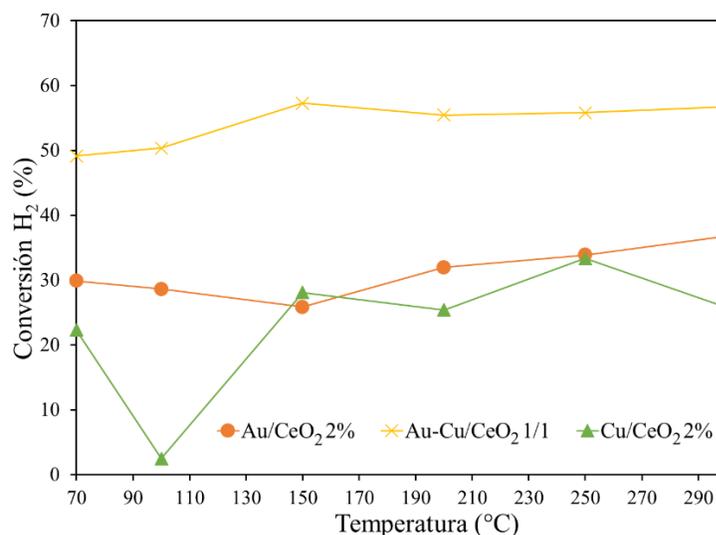


Figura 9. Conversión de H₂ vs. Temperatura en la CO-PROX de corrientes provenientes de RVE sobre catalizadores de Au/CeO₂, Cu/CeO₂ y AuCu/CeO₂. Condiciones de reacción: 5% CO, 5% O₂, 22% N₂, 68% H₂, y 100,5 mg de catalizador.

5.3 Evaluación de especies superficiales por DRIFT *in-situ*

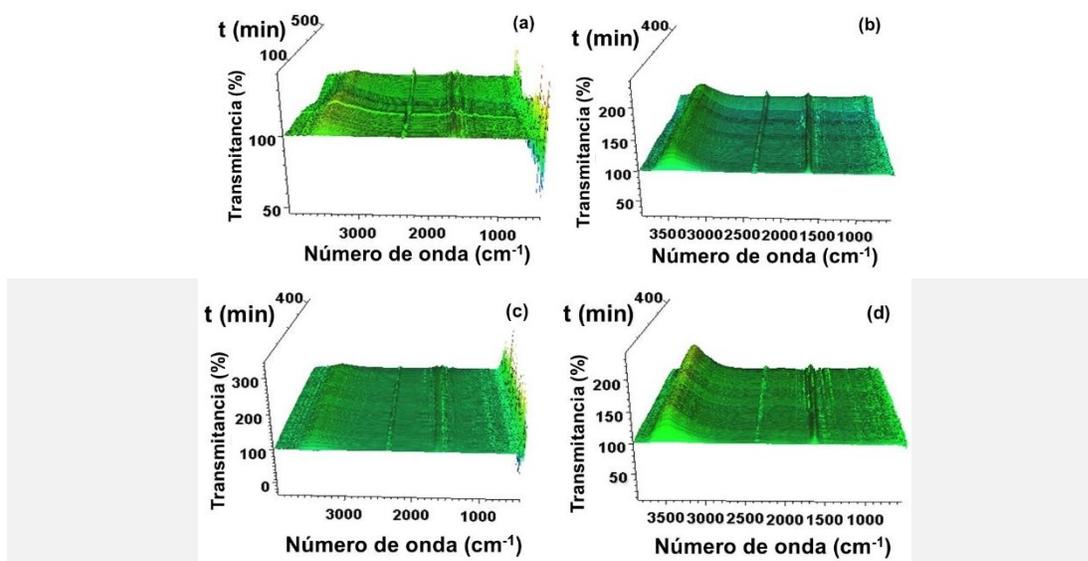
5.3.1 Ambiente I: bajo el suministro de O₂

Previamente se ha reportado [9] que algunas especies superficiales del tipo monodentado pueden afectar la actividad catalítica en la CO-PROX. Por esta razón, en

este trabajo se realizó un análisis DRIFT *in-situ* con el fin de identificar las posibles especies superficiales que pueden afectar el rendimiento catalítico de AuCu/CeO₂ en la CO-PROX y conocer la interacción existente entre reactivos y superficie de catalizador. Identificación de especies que se realizó mediante lo presentado en los Anexos 1 – 3.

La Figura 10 presenta los resultados correspondientes a los espectros IR en 3D obtenidos mediante la técnica de DRIFT *in-situ* para la determinación de especies de superficie de los catalizadores Au/CeO₂, Cu/CeO₂, AuCu/CeO₂ y el soporte de CeO₂ bajo una atmósfera compuesta de O₂ y He.

En los espectros de blancos o inicios de experimentos (Figuras 10 a, c, e y g), es posible observar gráficos casi lineales, lo que indicó idóneos procesos de pretratamiento, es decir, sin compuestos adsorbidos o generados durante los 316 minutos de experimentación con He, a diferencia del CO₂ ambiental a 2300 cm⁻¹ aproximadamente, el cual se intentó mitigar mediante una corriente de purga con N₂ dirigida al equipo DRIFT y la implementación de una cabina de extracción. Mientras en los resultados de experimentación con O₂ (Figuras 10 b, d, f y h), se observa una interacción más fuerte entre algunas especies generadas y la superficie del catalizador.



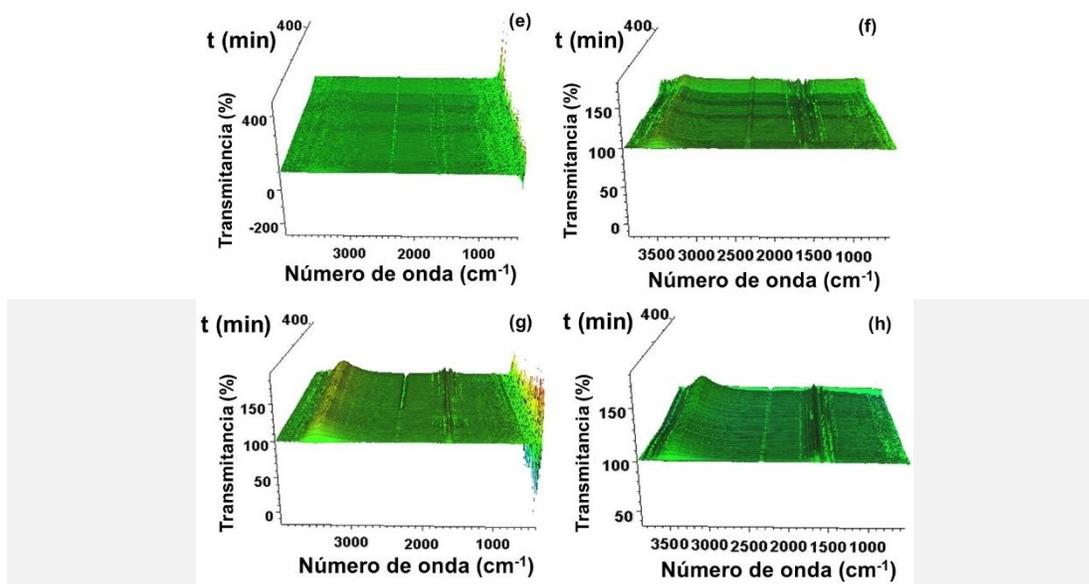


Figura 10. Espectros 3D-DRIFT series *in-situ* para blancos cuando los catalizadores se exponen a un ambiente de sólo He (Izquierda) y resultados de experimentación cuando se exponen a un ambiente de 1% O₂ en He como gas de arrastre (Derecha), (a) y (b) soporte de CeO₂, (c) y (d) Cu/CeO₂, (e) y (f) Au/CeO₂, (g) y (h) AuCu/CeO₂ (1/1).

La Figura 11 muestra los espectros DRIFT con aumento de temperatura, correspondientes a la evaluación de especies de superficie para el catalizador de AuCu/CeO₂ expuesto al ambiente I, donde se observa notoria y marcada presencia de carbonatos del tipo monodentado en la región de 1463 a 1213 cm⁻¹ y una leve presencia de formiatos en los picos característicos de 2935 y 2840 cm⁻¹.

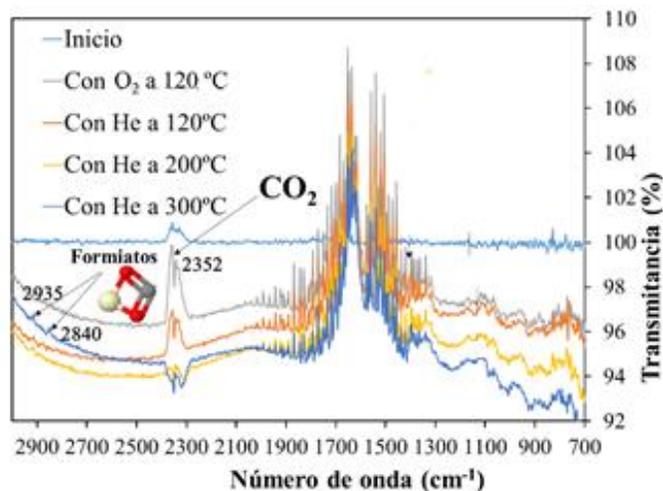


Figura 11. Espectro DRIFT del catalizador AuCu/CeO₂ y las principales especies de superficie, cuando se expone a un ambiente compuesto de 1% O₂ y He como gas de balance en la región de 2900-700 cm⁻¹.

5.3.2 Ambiente II: bajo el suministro de CO

La Figura 12 muestra los espectros DRIFT con aumento de temperatura, correspondientes a la evaluación de especies de superficie para el catalizador de AuCu/CeO₂ expuesto al ambiente II. En éste último espectro se observa de forma general la baja formación de carbonatos monodentados con picos débiles en 1420 y 1334 cm⁻¹, un notorio reconocimiento de CO₂ generado y caracterizado por un pico intenso y largo en forma de doblete a 2300 cm⁻¹, región en la que no se observó con la misma intensidad éste pico en espectros obtenidos bajo la exposición de O₂ y He (Ambiente I).

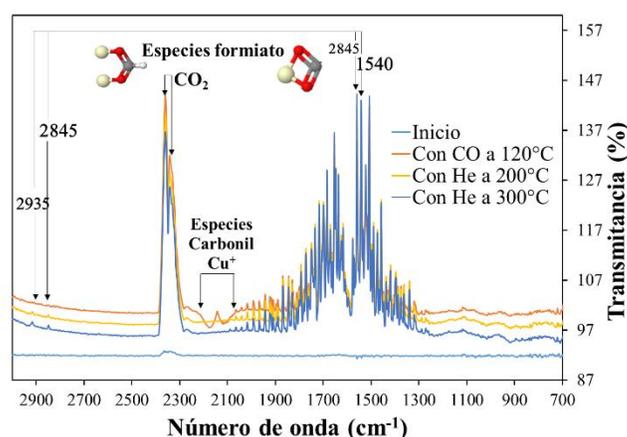


Figura 12. Espectro DRIFT del catalizador AuCu/CeO₂ y las principales especies de superficie, cuando se expone a un ambiente compuesto de 1% CO y He como gas de balance en la región de 2900-700 cm⁻¹.

Por su parte, la literatura científica ofrece escasos resultados sobre estudios IR de catalizadores compuestos de Au y Cu soportados en CeO₂ para la CO-PROX. Sin embargo, los autores del presente trabajo realizaron un contraste entre los resultados obtenidos por otros autores sobre otros metales activos y llegaron a la conclusión de que los resultados entregados por la técnica de DRIFT *in-situ* en éste estudio, permiten establecer el hecho que, bajo una atmósfera compuesta de CO, este gas interactúa directamente con la superficie del catalizador generando especies del tipo monodentado que fueron reconocidas en los espectros mostrados anteriormente. Mientras, O₂ como reactivo posiblemente no se adsorbe superficialmente sobre AuCu/CeO₂ y por consiguiente oxidando CO desde el bulk o seno del fluido,

principalmente en AuCu/CeO₂ se observó la idónea conversión de carbonatos en bidentados y estos en polidentados para poder ser desorbidos como moléculas de CO₂ [51], [55], lo cual pudo comprobarse por la presencia de estos últimos, en la zona de 1400 a 1200 cm⁻¹ [56], [57]. Al observar los espectros obtenidos para Cu/CeO₂ y AuCu/CeO₂, se observa una presencia baja de monodentados adsorbidos a nivel superficial a 1565, 1474 y 1405 cm⁻¹ para Cu/CeO₂, 1463 y 1213 cm⁻¹ para AuCu/CeO₂ respectivamente. Razón por la cual, la actividad estuvo menos comprometida o afectada en los catalizadores de Cu/CeO₂ y AuCu/CeO₂ porque en estos catalizadores el mecanismo de reacción básico se observó en efecto. Como era de esperarse, los espectros correspondientes a la evaluación del soporte de CeO₂ mostraron una baja o casi nula interacción entre el gas reactante y el soporte sin la adsorción o generación de ningún compuesto monodentado u otras especies de este tipo, lo que concuerda con el estudio de Nguyen et al [42] indicando que la formación de estas especies de superficie sobre los catalizadores de interés se atribuye a la exposición directa e interacción del gas reactivo de CO con el catalizador.

6. CONCLUSIONES

Se evaluó el desempeño catalítico de los catalizadores Au/CeO₂, Cu/CeO₂ y AuCu/CeO₂ en la oxidación preferencial de CO bajo una corriente de H₂ proveniente directamente del reformado con vapor de etanol. El catalizador de Cu/CeO₂ permite obtener una alta actividad (100 %) asegurando bajas concentraciones de CO (0,06 ppm) y bajo consumo indeseado de H₂ (30%) en la corriente de salida a una temperatura de 150 °C, temperatura óptima de operación en la cual se asegura la ausencia de vapor de agua en el sistema que afecta la oxidación de CO. Además, este catalizador presentó una selectividad intermedia a CO₂ (50%) en comparación con los otros catalizadores compuestos de oro (Au/CeO₂ y AuCu/CeO₂). Por otra parte, se identificaron las especies superficiales que permitieron establecer la relación existente entre reactivos (CO y O₂) con la superficie del catalizador, especies que también podrían estar asociadas a futuras desactivaciones de los catalizadores, los cuales podrían desactivarse debido a: (I) a la competencia por sitios activos entre H₂ y CO por su oxidación

preferencial y (II) la presencia de especies del tipo carbonato monodentado, las cuales son adsorbidas a nivel superficial con incrementos de temperatura sin reaccionar.

Todos los catalizadores mostraron una alta oxidación indeseada de H₂, especialmente el catalizador bimetalico de AuCu/CeO₂ (57%), y por tanto debe ser controlada dicha pérdida de H₂ en el sistema. Por último, la integración de las unidades de RVE y CO-PROX a nivel experimental representa el primer paso para diseñar un sistema energético basado en H₂ a partir de bioetanol.

7. RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO

- ✓ El método de síntesis del catalizador es un factor clave para obtener catalizadores de Au activos (Au/CeO₂ y AuCu/CeO₂). Por ello, se recomienda siempre controlar de forma estricta el pH en la preparación, de lo contrario es posible que los catalizadores obtenidos presenten comportamientos catalíticos distintos a los reportados en este trabajo.
- ✓ A pesar de que en este trabajo se estudió la actividad y selectividad de los catalizadores de Au/CeO₂, Cu/CeO₂ y AuCu/CeO₂, se recomienda desarrollar pruebas de caracterización para identificar los posibles cambios en la estructura de los materiales con el fin de comprender aún más el desempeño catalítico y poder diseñar catalizadores idóneos para la CO-PROX de corrientes provenientes directamente del RVE.
- ✓ Asimismo, estudios sobre el efecto de especies como el CO₂ y agua en la corriente de post-reformado podrían entregar información sobre la resistencia y la resiliencia de estos catalizadores en la CO-PROX.
- ✓ Se recomienda hacer pruebas de estabilidad durante exposiciones prolongadas con el fin de identificar el comportamiento de los catalizadores bajos condiciones más reales de operación.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. E. Kang and W. W. Recker, "Measuring the inconvenience of operating an alternative fuel vehicle," *Transp. Res. Part D Transp. Environ.*, vol. 27, pp. 30–40, Mar. 2014.
- [2] A. Hoen and M. J. Koetse, "A choice experiment on alternative fuel vehicle preferences of private car owners in the Netherlands," *Transp. Res. Part A Policy Pract.*, vol. 61, pp. 199–215, Mar. 2014.
- [3] B. Bej, N. C. Pradhan, and S. Neogi, "Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over alumina supported nano-NiO/SiO₂ catalyst," *Catal. Today*, vol. 237, pp. 80–88, 2014.
- [4] J. A. Calles, A. Carrero, and A. J. Vizcaíno, "Ce and La modification of mesoporous Cu–Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 119, no. 1, pp. 200–207, 2009.
- [5] D. Pieruccini, M. Cobo, and L. Córdoba, "Producción de hidrógeno por reformado de etanol usando el catalizador bimetálico Rh-Pt/La₂O₃," *Maest. en Diseño y Gestión Procesos. Fac. Ing. Univ. La Sabana*, vol. 1, 2013.
- [6] I. Uriz, G. Arzamendi, E. López, J. Llorca, and L. M. Gandía, "Computational fluid dynamics simulation of ethanol steam reforming in catalytic wall microchannels," *Chem. Eng. J.*, vol. 167, no. 2–3, pp. 603–609, Mar. 2011.
- [7] L. Ilieva *et al.*, "Preferential oxidation of CO in H₂ rich stream (PROX) over gold catalysts supported on doped ceria: Effect of preparation method and nature of dopant," *Catal. Today*, vol. 158, no. 1–2, pp. 44–55, Dec. 2010.
- [8] M. Manzoli, A. Chiorino, and F. Boccuzzi, "Decomposition and combined reforming of methanol to hydrogen: a FTIR and QMS study on Cu and Au catalysts supported on ZnO and TiO₂," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 57, no. 3, pp. 201–209, May 2005.
- [9] X. Liao, W. Chu, X. Dai, and V. Pitchon, "Bimetallic Au–Cu supported on ceria for PROX reaction: Effects of Cu/Au atomic ratios and thermal pretreatments," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142–143, pp. 25–37, Oct. 2013.
- [10] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, and E. Gulari, "Comparative studies of low-temperature water–gas shift reaction over Pt/CeO₂, Au/CeO₂, and Au/Fe₂O₃ catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 4, no. 5, pp. 215–221, May 2003.
- [11] O. H. Laguna, W. Y. Hernández, G. Arzamendi, L. M. Gandía, M. A. Centeno, and J. A. Odriozola, "Gold supported on CuOx/CeO₂ catalyst for the purification of hydrogen by the CO preferential oxidation reaction (PROX)," *Fuel*, vol. 118, pp. 176–185, Feb. 2014.
- [12] S. Guerrero, J. T. Miller, A. J. Kropf, and E. E. Wolf, "In situ EXAFS and FTIR studies of the promotion behavior of Pt–Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts during the preferential oxidation of CO," *J. Catal.*, vol. 262, no. 1, pp. 102–110, 2009.
- [13] a. Martínez-Arias, a. B. Hungría, G. Munuera, and D. Gamarra, "Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 65, no. 3–4, pp. 207–216, Jun. 2006.
- [14] J. da S. L. Fonseca *et al.*, "Cooperative effect between copper and gold on ceria for CO-PROX reaction," *Catal. Today*, vol. 180, no. 1, pp. 34–41, Jan. 2012.
- [15] N. Sanchez, R. Y. Ruiz, B. Cifuentes, and M. Cobo, "Hydrogen from glucose: A combined study of glucose fermentation, bioethanol purification, and catalytic steam reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 13, pp. 5640–5651, 2016.

- [16] M. Cobo, D. Pieruccini, R. Abello, L. Ariza, L. F. Córdoba, and J. a. Conesa, “Steam reforming of ethanol over bimetallic RhPt/La₂O₃: Long-term stability under favorable reaction conditions,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 14, pp. 5580–5593, 2013.
- [17] N. J. Divins, E. López, Á. Rodríguez, D. Vega, and J. Llorca, “Bio-ethanol steam reforming and autothermal reforming in 3- μ m channels coated with RhPd/CeO₂ for hydrogen generation,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 64, pp. 31–37, Feb. 2013.
- [18] R. Ma, B. Castro-Dominguez, I. P. Mardilovich, A. G. Dixon, and Y. H. Ma, “Experimental and simulation studies of the production of renewable hydrogen through ethanol steam reforming in a large-scale catalytic membrane reactor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 303, pp. 302–313, 2016.
- [19] Muhammad Bilala, S. D. Jackson, M. Bilal, and S. D. Jackson, “Ethanol steam reforming over Rh and Pt catalysts: effect of temperature and catalyst deactivation,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 754–766, Feb. 2013.
- [20] I. Llera, V. Mas, M. L. Bergamini, M. Laborde, and N. Amadeo, “Bio-ethanol steam reforming on Ni based catalyst. Kinetic study,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 71, pp. 356–366, Mar. 2012.
- [21] S. Scirè, C. Crisafulli, P. M. Riccobene, G. Patanè, and A. Pistone, “Selective oxidation of CO in H₂-rich stream over Au/CeO₂ and Cu/CeO₂ catalysts: An insight on the effect of preparation method and catalyst pretreatment,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 417–418, pp. 66–75, Feb. 2012.
- [22] G. Yi, H. Yang, B. Li, H. Lin, K. Tanaka, and Y. Yuan, “Preferential CO oxidation in a H₂-rich gas by Au/CeO₂ catalysts: Nanoscale CeO₂ shape effect and mechanism aspect,” *Catal. Today*, vol. 157, no. 1–4, pp. 83–88, Nov. 2010.
- [23] Q. Zhang, L. Shore, and R. J. Farrauto, “Selective CO oxidation over a commercial PROX monolith catalyst for hydrogen fuel cell applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 14, pp. 10874–10880, 2012.
- [24] J. A. Torres, J. Llorca, A. Casanovas, M. Domínguez, J. Salvadó, and D. Montané, “Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La₂O₃-Al₂O₃, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts,” *J. Power Sources*, vol. 169, no. 1, pp. 158–166, Jun. 2007.
- [25] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, “A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research,” *Appl. Energy*, vol. 88, no. 4, pp. 981–1007, 2011.
- [26] B. Cifuentes, M. Hernández, S. Monsalve, and M. Cobo, “Hydrogen production by steam reforming of ethanol on a RhPt/CeO₂/SiO₂ catalyst: Synergistic effect of the Si:Ce ratio on the catalyst performance,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 523, pp. 283–293, 2016.
- [27] M. A. Murmura, M. Patrascu, M. C. Annesini, V. Palma, C. Ruocco, and M. Sheintuch, “Directing selectivity of ethanol steam reforming in membrane reactors,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 17, pp. 5837–5848, 2015.
- [28] S. Tosti *et al.*, “Low-temperature ethanol steam reforming in a Pd–Ag membrane reactor: Part 2. Pt-based and Ni-based catalysts and general comparison,” *J. Memb. Sci.*, vol. 308, no. 1, pp. 258–263, 2008.
- [29] D. D. Papadias, S. H. D. Lee, M. Ferrandon, and S. Ahmed, “An analytical and experimental investigation of high-pressure catalytic steam reforming of ethanol in a hydrogen selective membrane reactor,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 5, pp. 2004–2017, 2010.
- [30] J. L. Contreras *et al.*, “Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review),” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 33, pp. 18835–18853, Nov. 2014.

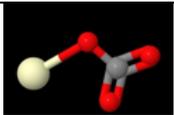
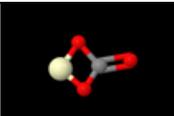
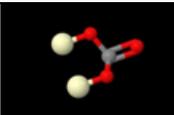
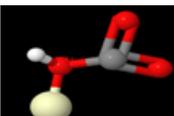
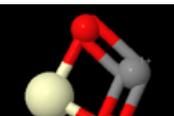
- [31] Z. Liu, S. D. Senanayake, and J. A. Rodriguez, "Elucidating the interaction between Ni and CeOx in ethanol steam reforming catalysts: A perspective of recent studies over model and powder systems," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 197, pp. 184–197, 2016.
- [32] A. Hedayati, O. Le Corre, B. Lacarrière, and J. Llorca, "Experimental and exergy evaluation of ethanol catalytic steam reforming in a membrane reactor," *Catal. Today*, vol. 268, pp. 68–78, 2016.
- [33] A. Basile *et al.*, "Ethanol steam reforming reaction in a porous stainless steel supported palladium membrane reactor," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 2029–2037, 2011.
- [34] A. M. da Silva *et al.*, "Steam and CO₂ reforming of ethanol over Rh/CeO₂ catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, no. 1–2, pp. 94–109, Feb. 2011.
- [35] M. Cobo, D. Pieruccini, R. Abello, L. Ariza, L. F. Córdoba, and J. a. Conesa, "Steam reforming of ethanol over bimetallic RhPt/La₂O₃: Long-term stability under favorable reaction conditions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 14, pp. 5580–5593, 2013.
- [36] B. Cifuentes, M. Valero, J. Conesa, and M. Cobo, "Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol on Rh-Pt Catalysts: Influence of CeO₂, ZrO₂, and La₂O₃ as Supports," *Catalysts*, vol. 5, pp. 1872–1896, Nov. 2015.
- [37] H. Ma, R. Zhang, S. Huang, W. Chen, and Q. Shi, "Ni/Y₂O₃-Al₂O₃ catalysts for hydrogen production from steam reforming of ethanol at low temperature," *J. Rare Earths*, vol. 30, no. 7, pp. 683–690, 2012.
- [38] I. Rossetti *et al.*, "Ni/SiO₂ and Ni/ZrO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 117–118, pp. 384–396, May 2012.
- [39] S. Tosti *et al.*, "Low temperature ethanol steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor: Part 1: Ru-based catalyst," *J. Memb. Sci.*, vol. 308, no. 1, pp. 250–257, 2008.
- [40] Y. Choi and H. G. Stenger, "Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications," *J. Power Sources*, vol. 129, no. 2, pp. 246–254, Apr. 2004.
- [41] A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, G. Munuera, and D. Gamarra, "Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 65, no. 3, pp. 207–216, 2006.
- [42] T.-S. Nguyen, F. Morfin, M. Aouine, F. Bosselet, J.-L. Rousset, and L. Piccolo, "Trends in the CO oxidation and PROX performances of the platinum-group metals supported on ceria," *Catal. Today*, vol. 253, pp. 106–114, 2015.
- [43] A. Moscu, L. Veyre, C. Thieuleux, F. Meunier, and Y. Schuurman, "CO PROX over Pt-Sn/Al₂O₃: A combined kinetic and in situ DRIFTS study," *Catal. Today*, vol. 258, pp. 241–246, 2015.
- [44] E. O. Jardim, S. Rico-Francés, F. Coloma, J. A. Anderson, J. Silvestre-Albero, and A. Sepúlveda-Escribano, "Influence of the metal precursor on the catalytic behavior of Pt/Ceria catalysts in the preferential oxidation of CO in the presence of H₂ (PROX)," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 443, pp. 45–55, 2015.
- [45] T. Bligaard, J. K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C. H. Christensen, and J. Sehested, "The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis," *J. Catal.*, vol. 224, no. 1, pp. 206–217, 2004.
- [46] L. F. Córdoba and A. Martínez-Hernández, "Preferential oxidation of CO in excess of hydrogen over Au/CeO₂-ZrO₂ catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 46, pp. 16192–16201,

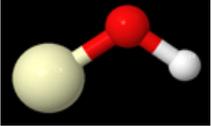
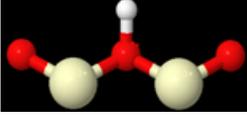
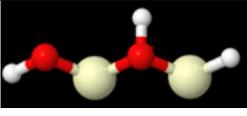
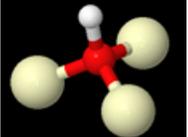
2015.

- [47] L. Ilieva *et al.*, “Gold catalysts supported on Y-modified ceria for CO-free hydrogen production via PROX,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 188, pp. 154–168, 2016.
- [48] N. K. Gamboa-Rosales, J. L. Ayastuy, M. P. González-Marcos, and M. A. Gutiérrez-Ortiz, “Effect of Au promoter in CuO/CeO₂ catalysts for the oxygen-assisted WGS reaction,” *Catal. Today*, vol. 176, no. 1, pp. 63–71, Nov. 2011.
- [49] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, and E. Gulari, “Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H₂ over gold catalyst,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 4, pp. 429–435, 2004.
- [50] C. Spiegel and C. Spiegel, “Chapter 12 – Modeling Fuel Cell Stacks,” in *PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using Matlab*, 2008, pp. 335–363.
- [51] F. Romero-Sarria *et al.*, “The role of carbon overlayers on Pt-based catalysts for H₂-cleanup by CO-PROX,” *Surf. Sci.*, vol. 648, pp. 84–91, 2016.
- [52] T. R. Reina, C. Megías-Sayago, A. P. Florez, S. Ivanova, M. Á. Centeno, and J. A. Odriozola, “H₂ oxidation as criterion for PrOx catalyst selection: Examples based on Au–CoOx-supported systems,” *J. Catal.*, vol. 326, pp. 161–171, 2015.
- [53] I. Rossetti, M. Compagnoni, and M. Torli, “Process simulation and optimization of H₂ production from ethanol steam reforming and its use in fuel cells. 2. Process analysis and optimization,” *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 1036–1044, 2015.
- [54] Y. Denkwitz, A. Karpenko, V. Plzak, R. Leppelt, B. Schumacher, and R. J. Behm, “Influence of CO₂ and H₂ on the low-temperature water–gas shift reaction on Au/CeO₂ catalysts in idealized and realistic reformat,” *J. Catal.*, vol. 246, no. 1, pp. 74–90, 2007.
- [55] O. POZDNYAKOVA *et al.*, “Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions,” *J. Catal.*, vol. 237, no. 1, pp. 1–16, Jan. 2006.
- [56] P. Gawade, B. Bayram, A. M. C. Alexander, and U. S. Ozkan, “Preferential oxidation of CO (PROX) over CoOx/CeO₂ in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 128, pp. 21–30, 2012.
- [57] J.-Y. Luo *et al.*, “Mesoporous Co₃O₄–CeO₂ and Pd/Co₃O₄–CeO₂ catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation,” *J. Catal.*, vol. 254, no. 2, pp. 310–324, 2008.

9. ANEXOS

Anexo 1. Bandas IR para las especies carbonato, carboxilato, formiato y –OH en el catalizador Pt/CeO₂ [33].

| Nombre | Formula | Numero de onda (cm ⁻¹) | CO | | CO + O ₂ | | PROX | | N ₂ | |
|------------------------------|---|---|-----|-----|---------------------|-----|------|-----|----------------|-----|
| | | | 383 | 523 | 383 | 523 | 383 | 523 | 383 | 523 |
| Carbonato Unidentado |  | Literatura. 1545, 1348, 1062. Valores experimentales. <u>1464, 1358, 1085.</u> | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Carbonato Bidentado |  | Literatura. 1562, 1286, 1028. Valores experimentales. <u>1565, 1298, 1014-1009.</u> | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Carbonato Polidentado | N.R. | Literatura. 1462, 1353, 1066. Valores experimentales. <u>1463, 1353, 1050-1040.</u> | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Carbonato de Puente |  | Literatura. 1728, 1396, 1219, 1132. Valores experimentales. <u>1740, 1393, 1232, 1145.</u> | + | - | + | - | - | - | + | - |
| Bicarbonato |  | Literatura. 3617, 1613, 1391, 1218, 1045. Valores experimentales. <u>3619, 1611, 1393, 1217, 1043.</u> | + | - | + | - | - | - | - | - |
| Carboxilato |  | Literatura. 1560, 1510, 1310. Valores experimentales. <u>1514, 1316.</u> | ¿? | + | ¿? | + | - | - | + | +? |
| Ácido Carboxílico |  | Literatura. 1670-1695, 1338-1310. Valores experimentales. <u>3590, 1700-1600, 1335.</u> | + | + | + | + | + | + | - | - |
| Formiato Bidentado |  | Literatura. 2945, 2852, 1558, 1369, 1329. 2845, 1547, 1358. Valores experimentales. <u>2936, 2848, 1545, 1372, 1360.</u> | + | + | - | + | + | + | - | - |
| Formiato de puente |  | Literatura. 2933, 2852, 1575, 1358. 2945, 1587, 1329. Valores experimentales. | + | + | - | + | + | + | - | - |

| | | | | | | | | | | |
|---------------------|---|---|----|---|---|---|----|---|----|---|
| | | 2950, 2844, 1582, 1372, 1330. | | | | | | | | |
| OH tipo I |  | Literatura. 3710. Valores experimentales. <u>3708-3700</u> | + | + | + | + | ¿? | + | + | + |
| OH tipo II A |  | Literatura. 3650. 3680-3660. Valores experimentales. <u>3658-3667.</u> | + | + | + | + | ¿? | + | + | + |
| OH tipo II B |  | Literatura. 3651. Valores experimentales. <u>3619-3625.</u> | +? | + | - | + | ¿? | + | +? | + |
| OH tipo III |  | Literatura. 3500, 3600. Valores experimentales. <u>3517</u> | + | + | + | + | + | + | + | + |

Convenciones: ■ oxígeno, □ Hidrógeno, ■ Carbono, ■ Cerio.

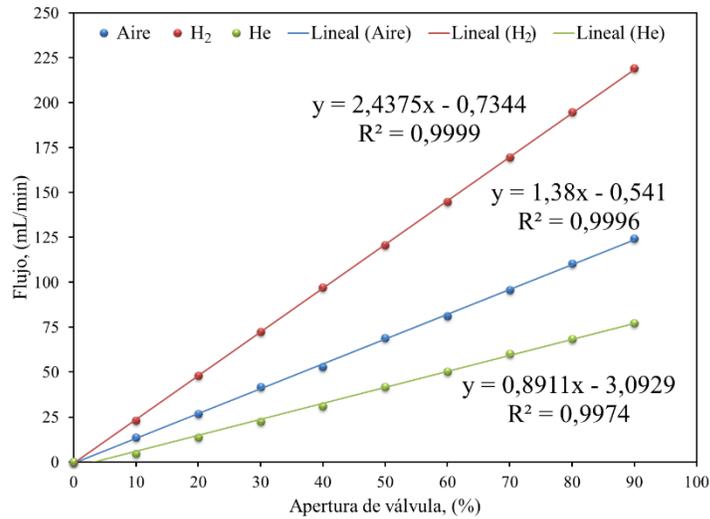
Anexo 2. Base de datos 1, para las principales especies de superficie identificadas en las diferentes regiones de IR y reportadas por previas investigaciones en la literatura científica. Catalizadores de Co, Pd, Ce y otros [56], [57]

| Nombre del documento en PDF | Especie | Catalizador | Números de onda (cm ⁻¹) | Características de los picos | Eje Y | T (°C) | Ambiente de reacción | Referencia | Método de preparación del catalizador |
|--|--|------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------|--|---|--|---------------------------------------|
| en Cobalto | Carbonatos Bidentados | CoOx/CeO ₂ | 1022 | Fuertes picos de carácter positivo | Absorbancia | 30 | Ambiente PROX compuesto de: 1% O ₂ , 1% CO, 60% H ₂ y helio | Preferential oxidation of CO (PROX) over CoOx/CeO ₂ in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading. P. Gawade, B. Bayram | Impregnación húmeda en medio acuoso |
| | | | 1290 | | | | | | |
| | | | 1581 | | | | | | |
| | Carbonatos Monodentados | | 1520 | Pico positivo débil | | 30 | | | |
| | | | 1260 | Pico ancho positivo | | | | | |
| | | | 1220 | | | | | | |
| | Carbonatos Polidentados | | 1463 | Bandas fuertes y marcadas | | Altas temperaturas (Aprox 200) | | | |
| | | | 1060 | | | | | | |
| | | | 854 | | | | | | |
| | Estiramiento simétrico de CO ₂ | | 1353-1390 | Rango de bandas | | 125 | | | |
| | 1380 | | Banda Aguda | | | | | | |
| | Presencia de CO ₂ | | 2358 y 2330 | Dobletes de CO ₂ que deben disminuir con el tiempo | | 125 | | | |
| | Intermedios carbonato generados por la adsorción de CO ₂ | | 1211 | "Hombro" bien definido | | Altas temperaturas (Aprox 200) | | | |
| 1403 | | Pico de acompañamiento | | | | | | | |
| 1380 | | Comúnmente tapa los dos anteriores | | | | | | | |
| Formiatos | 2929 | Sin características reportadas | 125 | | | | | | |
| | 2840 | | | | | | | | |
| | 1560-1540 | | | | | | | | |
| | 1361 | | | | | | | | |
| | (OH-I) 3712 | | | | | | | | |
| Interacción de especies OH con CO | (OH-II) 3665 | | | | | | | | |
| | | | (OH-III) 3610 | | | | | | |
| Especies formiato en ceria | | | 1548 | Bandas negativas | | | | | |
| | | | 1357 | | | | | | |
| Oxidación de CO en catalizadores de cobalto a Temp Amb | Carbonatos Bidentados | CeCo ₃₀ | 1591 | Bandas marcadas | K-M Units | Bajas temperaturas. Inferiores a 70 | Ambiente: CO+O ₂ | Mesoporous Co ₃₀₄ -CeO ₂ and Pd/Co ₃₀₄ -CeO ₂ catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low temperature CO oxidation. JY Luo, M Meng. | Modelo de surfactante |
| | | | 1268 | | | | | | |
| | | | 1027 | | | | | | |
| | 2360 | | Fuertes bandas | | | | | | |
| | 2342 | | | | | | | | |
| | Identificación de fase gas CO ₂ | | 1403 | Sin características reportadas | | | | | |
| | Especies de superficie generadas por la adsorción de CO ₂ | | 1216 | Aparición de bandas solapadas | | | | | |
| Desorción de carbonatos bidentados | 1459 | | | | | | | | |
| | 1291 | | | | | | | | |
| CO adsorbido en puente | 1250 | | | | | | | | |
| | | Pd/CeCo ₃₀ | 1982 | Picos que aumentan en intensidad con el aumento de temperatura de reacción | | Elevadas temperaturas. Superiores a 70 | | | |

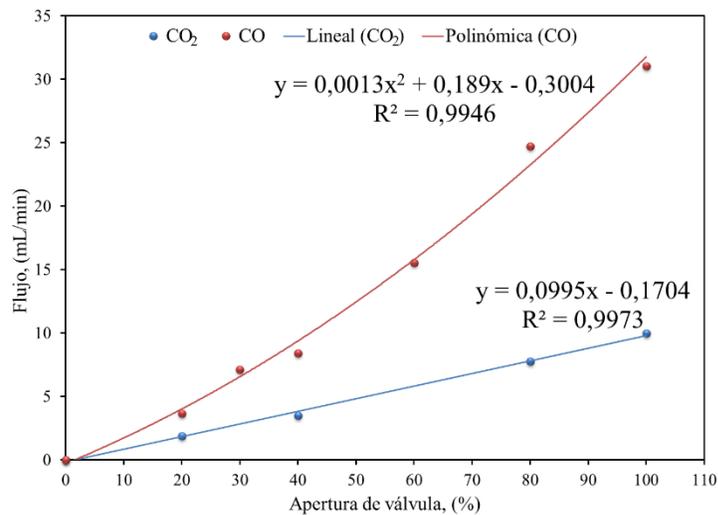
Anexo 3. Base de datos 2, para las principales especies de superficie identificadas en las diferentes regiones de IR y reportadas por previas investigaciones en la literatura científica. Catalizadores de Au, Cu, Ce y otros [13], [54].

| Nombre del Documento en PDF | Catalizador | Método de preparación | Especie | Número de Onda (cm ⁻¹) | Características del pico | Eje Y | T (°C) | Ambiente de Reacción | Referencia |
|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---|-------|--------|---|---|
| Au ceria DRIFT. | 4.5 W% Au/CeO ₂ | Deposition - precipitation | CO ₂ (fase gas) | 2363-2332 | | KMU | 180 | Reformado idealizado | Y. Denkwitz, A. Karpenko, V. Plzak, R. Leppelt, B. Schumacher, R.J. Behm |
| | | | Formiatos | - | adsorbidos en soporte de ceria con vibraciones C-H | | | | |
| | | | formiatos de puente | 2945 | flexiones vibracionales OCO simétricos y anti-simétricos. | | | | |
| | | | formiatos bidentados | 2833 | | | | | |
| | | | vas (OCO) | 1588 | | | | | |
| | | | vs (OCO) | 1374 | * = shoulder | | | | |
| | | | Carbonatos monodentados | 1420 | picos bien separados, adsorbidos en el soporte de CeO ₂ | | | | |
| | | | Carbonatos bidentados | 1291 | | | | | |
| | | | vas (OCO) | 1291 | Vibraciones de carbonatos bidentados | | | | |
| | | | vs (OCO) | 1051 | | | | | |
| | | | vδ (OCO) | 850 | | | | | |
| | | | v (C=O) | 1562-1610 | Vibraciones | | | | |
| | | | Pico de formiato | 1588 | Dominante | | | | |
| | | | Especies carbonato monodentado | 850 (1420 - 1334 *), 1089 | adsorbidos en ceria o bulk carbonatos. | | | | |
| | | | carbonatos de puente sobre el soporte | 1700-1750 | características vibracionales | | | | |
| puentes OH _{ad} | 3647 | | | | | | | | |
| | 4.5 wt% Au/CeO ₂ | Deposition - precipitation | Formiato | 2944,2835, 1588,1373 | aparición de picos débiles, tendencia parecida al reformado idealizado. Después de los 60 min de reacción estos picos disminuyeron en intensidad | | | Corriente de reformado simulado, Rico en H ₂ (1 CO, 99 H ₂ dry, 2H ₂ O). | |
| | | | Formiato de puente | 2960, 2933. | Después de los 60 min de reacción aparecieron estos picos, los cuales se forman solo bajo una atmósfera rica en H ₂ . Se explica que el Ce+4 pudo reducirse en Ce+3. | | | | |
| | | | Formiato bidentado | 2861, 1558 | | | | | |
| | | | Carbonatos bidentados | 1291 | la intensidad de estos carbonatos bidentados disminuyen en un 66% durante los 1000 min de reacción. | | | | |
| | | | Carbonatos monodentados | 1420 | mientras que estas especies monodentadas aumentaron en un 217% | | | | |
| CuO Ceria | CuO/CeO ₂ | | Carbonatos bidentados | 1586, 1297, 1033, 854 | picos más intensos | KMU | | CO - H ₂ - O ₂ | A. Martínez-Arias, A.B. |

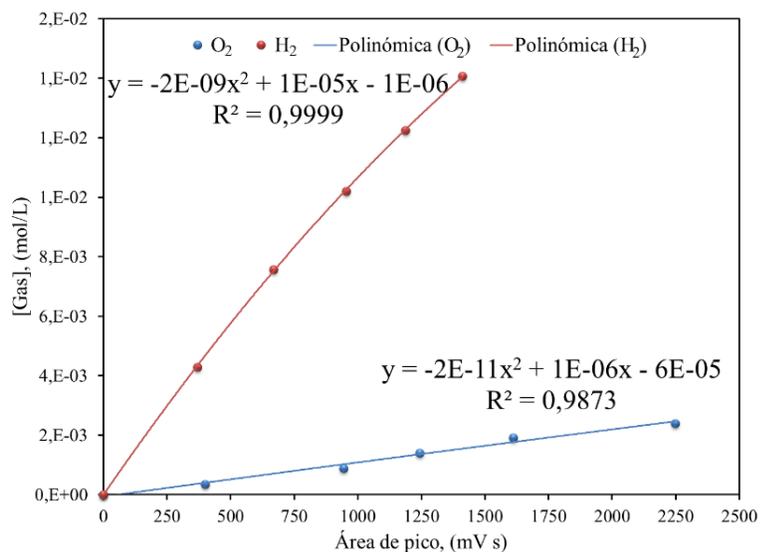
Anexo 4. Curvas de calibración y expresiones matemáticas para la relación entre %Apertura del controlador de flujo másico y los flujos de aire, H₂ y He en el sistema de reacción.



Anexo 5. Curvas de calibración y expresiones matemáticas para la relación entre %Apertura del controlador de flujo másico y los flujos de CO y CO₂ en el sistema de reacción.



Anexo 6. Curvas de calibración y expresiones matemáticas para la relación entre área de pico reportada en cromatograma y concentración molar de O₂ e H₂.



Anexo 7. Curva de calibración y expresión matemática para la relación entre área de pico reportada en cromatograma y concentración molar de CO.

