

**Producción de hidrógeno por reformado de etanol usando el catalizador
bimetálico Rh-Pt/La₂O₃**

Diana Carolina Pieruccini Ramírez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de Magister en Diseño y
Gestión de Procesos

Directora

Martha Isabel Cobo Ángel

Ingeniera Química. PhD en Ingeniería Química

Profesora Asociada de la Universidad de La Sabana



**Universidad
de La Sabana**

Maestría en Diseño y Gestión de Procesos

Facultad de Ingeniería

Universidad de La Sabana

Bogotá D.C

2013

Agradecimientos

Debo agradecer de manera especial y sincera a la Dra. Martha Isabel Cobo Ángel, directora de la tesis por su apoyo y confianza para realizar esta investigación y por su capacidad para guiar mis ideas lo cual ha sido un aporte invaluable en mi formación como investigador.

Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento al Dr. Luis Fernando Córdoba de la Universidad Nacional de Colombia y la Dra. Norma Amadeo de la Universidad de Buenos Aires (UBA) por su invaluable colaboración en la ejecución de la experimentación llevada a cabo en las respectivas universidades.

En general, todos aquellos que hicieron parte de esta contribución a la comunidad científica les doy mi más espontáneo agradecimiento por su amistad y apoyo incondicional cuando más lo necesitaba.

A mis padres José Luis y Esperanza y mi abuelita Josefina. Yo sé que siempre estuve en sus oraciones y plegarias, por esto y por mucho más de lo que puedo expresar aquí, les estoy eternamente agradecida.

Finalmente, quiero agradecer con el alma a mi esposo Oscar para quien mi corazón y mi alma no tiene como expresar el inmenso agradecimiento que siento por su apoyo dándome fuerzas para dar lo mejor de mí cada día, eso para mí es invaluable.

A todos ustedes mil gracias, que Dios los bendiga... han sido una bendición en mi vida...

Resumen

En esta tesis se llevó a cabo el estudio de la actividad catalítica del catalizador RhPt/La₂O₃ en la reacción de reformado con vapor de etanol (RVE) para la producción de H₂. El catalizador se preparó por el método de impregnación húmeda incipiente con cargas de metales Rh y Pt de 6% y 2% respectivamente. El estudio se realizó con el fin de contribuir al desarrollo de un catalizador activo para su posible aplicación en sistemas catalíticos que puedan ser insertados a bordo de vehículos eléctricos y así producir y consumir H₂ mediante una serie de etapas catalíticas integradas.

Para tal efecto el catalizador fue sometido a una serie de experimentos que permitieron evaluar el impacto de diferentes variables operación sobre la distribución de productos. En este sentido, los resultados experimentales y termodinámicos mostraron un comportamiento similar al incrementar la fracción mol de agua en el alimento, favoreciendo el rendimiento a H₂ y disminuyendo la producción de CO y CH₄, gracias al aumento en la velocidad de las reacciones de reformado con vapor de etanol (RVE) y de desplazamiento del gas de agua (RDGA). Por otro lado, el incremento de la temperatura favoreció la producción de CO e H₂ y disminuyó la producción de CO₂ lo cual indica que el aumento en la producción de H₂ está relacionado con la alta favorabilidad del RVE a mayor temperatura, mientras que el aumento de CO y la disminución de CO₂ muestran la desfavorabilidad de la RDGA con la temperatura.

Se llevó a cabo un estudio de la estabilidad, resistencia y regeneración del catalizador encontrando que durante las primeras 20 horas existe la clara presencia del RVE con una alta selectividad a H₂ y baja generación de productos intermedios como acetaldehído (C₂H₄O) (fracción mol <2x10⁻⁴). La reactivación del catalizador con aire produjo mayor efecto en la estabilidad y resistencia manteniendo el catalizador activo durante 47 h con mayor selectividad a H₂ que durante las primeras 20 horas de uso. Seguido a esto, la caracterización del catalizador antes y después

de la reacción de reformado se llevó a cabo utilizando técnicas como reducción a temperatura programada (TPR), oxidación a temperatura programada (TPO), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía de transmisión electrónica, acoplado a espectroscopia de dispersión de energía (TEM/EDX). Los resultados muestran que la desactivación del catalizador no se debe principalmente a la deposición de coque en la superficie del catalizador, sino que sugieren la presencia de pequeñas aleaciones Rh-Pt-Rh₂O₃ que pueden ser las responsables de la actividad catalítica del catalizador RhPt/La₂O₃ las cuales se hacen más estables en presencia de aire y pueden variar su estado de oxidación durante la reacción.

Finalmente, la evaluación cinética de la reacción de RVE empleando el catalizador RhPt/La₂O₃ permitió obtener bajas conversiones de etanol sin dejar de conservar el reformado de etanol. Esto facilitó evaluar el impacto de las variables tiempo espacial (W/F), temperatura y la relación etanol/agua bajo condiciones extremas de dilución del catalizador. Se estableció que los productos estables fueron CO y CO₂, mientras que el CH₄ es un producto intermedio-estable. Los resultados muestran que las reacciones de descomposición y reformado del acetaldehído y el reformado de etileno son mucho más rápidas que las reacciones de generación como la reducción de etanol a acetaldehído y la deshidratación de etanol a etileno. Por tanto, los compuestos acetaldehído (C₂H₄O) y etileno (C₂H₄) fueron considerados productos intermedios del proceso. De esta forma, se propuso un conjunto de cuatro reacciones en paralelo para representar el sistema de reacción en condiciones de operación diluidas. Para cada una de ellas se encontró una expresión cinética tipo Langmuir Hinshelwood donde la etapa controlante del mecanismo es la reacción superficial, ajustándose el modelo a los datos experimentales obtenidos.

Los resultados de esta investigación permitieron conocer el comportamiento del catalizador RhPt/La₂O₃ en la reacción de RVE para la producción de H₂ encontrando las mejores condiciones de operación que maximizan la producción de H₂ y minimizan la producción de CO.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	8
LISTA DE FIGURAS	9
INTRODUCCIÓN GENERAL.....	11
OBJETIVOS.....	16
GENERAL.....	16
ESPECÍFICOS	16
ESTRUCTURA DE LA TESIS	17
PUBLICACIONES.....	18
PARTICIPACIÓN EN EVENTOS.....	18
PASANTÍA.....	19
REFERENCIAS.....	20
CAPÍTULO I.....	23
EVALUACIÓN CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR RHPT/LA₂O₃ EN EL REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL PARA LA PRODUCCIÓN H₂.....	23
1.1. INTRODUCCIÓN	24
1.2. GENERALIDADES	24
1.3. ANTECEDENTES	27
1.3.1. REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL (RVE)	27
1.3.2. CATALIZADORES EMPLEADOS EN EL REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL	31
1.4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
1.4.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR BIMETÁLICO RH-PT SOPORTADO.....	35
1.4.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL CATALIZADOR RH ₆ PT ₂ /LA ₂ O ₃	37
1.4.3. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR EN EL TIEMPO.....	41
1.4.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE CATALIZADOR	42
1.4.4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN ACOPLADO A ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (TEM/EDX).....	42
1.4.4.2. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	43

1.4.4.3. REDUCCIÓN CON HIDRÓGENO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	45
1.4.4.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	45
1.5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	47
STEAM REFORMING OF ETHANOL OVER BIMETALLIC RHPT/LA ₂ O ₃ : LONG-TERM STABILITY UNDER FAVORABLE REACTION CONDITIONS	
ABSTRACT	48
KEYWORDS	49
1. INTRODUCTION	49
2. MATERIAL AND METHODS	51
2.1. CATALYST PREPARATION	51
2.2. CATALYST CHARACTERIZATION	52
2.3. CATALYTIC TESTS.....	53
2.4. STABILITY TESTS	54
2.5. CHEMICAL EQUILIBRIUM CALCULATIONS	55
3. RESULTS.....	56
3.1. CATALYST CHARACTERIZATION	56
3.1.1. TEM/EDX	56
3.1.2. XPS.....	60
3.1.3. H ₂ -TPR	63
3.1.4. TGA.....	65
3.2 CATALYTIC ACTIVITY FOR THE STEAM REFORMING OF ETHANOL BY RHPT/LA ₂ O ₃	67
3.2.1. INFLUENCE OF THE CATALYST.....	67
3.2.2. VARIATION OF WATER AND ETHANOL INITIAL CONCENTRATIONS.....	68
3.2.2.1. THE EFFECT OF WATER	69
3.2.2.2. THE EFFECT OF ETANOL	72
3.3. STABILITY TESTS	75
CONCLUSIONS.....	79
ACKNOWLEDGMENTS	79
REFERENCES	81
1.6. CONCLUSIONES	86
1.7. REFERENCIAS	87
<u>CAPÍTULO II.....</u>	<u>94</u>
<u>CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE REFORMADO DE ETANOL EN PRESENCIA DEL CATALIZADOR RHPT/LA₂O₃</u>	<u>94</u>
2.1. INTRODUCCIÓN	95
2.2. GENERALIDADES	96

2.2.1. ANTECEDENTES DEL ESTUDIO CINÉTICO DEL REFORMADO DE ETANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	96
2.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	101
2.3.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESTUDIO CINÉTICO	101
2.3.2. EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE REFORMADO ETANOL	102
2.3.3. PLANTEAMIENTO DEL MODELO CINÉTICO	106
2.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	107
2.4.1. EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL TIEMPO ESPACIAL, LA TEMPERATURA Y LA FRACCIÓN MOLAR DEL ALIMENTO	107
2.4.2. PLANTEAMIENTO DEL MODELO CINÉTICO PARA LA REACCIÓN RVE EN PRESENCIA DEL CATALIZADOR RHPT/LA ₂ O ₃	115
2.5. CONCLUSIONES	126
2.6. REFERENCIAS	128
<u>CONCLUSIONES GENERALES</u>	<u>132</u>
<u>RECOMENDACIONES GENERALES</u>	<u>133</u>
<u>ANEXO A</u>	<u>134</u>

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. 1. CONDICIONES EXPERIMENTALES EN LA EVALUACIÓN DEL RVE UTILIZANDO EL CATALIZADOR RH-PT/LA ₂ O ₃	37
TABLA 1. 2. CONDICIONES EXPERIMENTALES EN LA EVALUACIÓN DEL RVE A DISTINTAS FRACCIONES MOL DE ETANOL Y AGUA EN EL ALIMENTO.....	38
TABLA 1. 3. DESCRIPCIÓN Y NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS DE CATALIZADOR CARACTERIZADAS	47
TABLE 1. EXPERIMENTAL CONDITIONS	54
TABLE 2. BINDING ENERGIES (EV) AND RELATIVE ABUNDANCE PERCENTAGE (% , IN PARENTHESES) OF RH ₆ PT ₂ /LA ₂ O ₃ CATALYST SAMPLES DETERMINED BY XPS.....	62
TABLE 3. WEIGHT LOSS AND MAIN COMBUSTION PEAK OF FRESH AND SPENT CATALYST SAMPLES.....	66
TABLE 4. COMPARISON OF BLANK AND CATALYTIC TEST ON THE STEM REFORMING OF ETHANOL	68
TABLE 5. INFLUENCE OF ETHANOL AND WATER INITIAL CONCENTRATION ON ETHANOL CONVERSION.....	69
TABLE 6. H ₂ /CO RATIO FOR THE TEST WITH WATER MOLAR FRACTION CONSTANT	74
TABLE 7. COMPARISON OF VARIOUS CATALYTIC SYSTEMS FOR THE STEAM REFORMING OF ETHANOL (SRE).	78
TABLA 2. 1. PLURALIDAD EN LOS VALORES DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN REPORTADOS EN LA LITERATURA	100
TABLA 2. 2. CONDICIONES EXPERIMENTALES EN LA EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DEL RVE UTILIZANDO EL CATALIZADOR RH ₆ PT ₂ /LA ₂ O ₃	104
TABLA 2. 3. CONVERSIÓN DE C ₂ H ₆ O/CONVERSIÓN H ₂ O VS TEMPERATURA A DIFERENTES VALORES DE TIEMPO ESPACIAL (RELACIÓN MOLAR ETANOL/AGUA 1:6).	114
TABLA 2. 4. VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA CADA REACCIÓN DEL MODELO	120
TABLA 2. 5. PARÁMETROS ESTIMADOS PARA EL MODELO CINÉTICO DEL REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL EN PRESENCIA DEL CATALIZADOR RH-PT/LA ₂ O ₃	121
TABLA 2. 6. COEFICIENTE DE CORRELACIÓN R ²	124
TABLA 2. 7. COMPARACIÓN DE VALORES DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	125

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. 1. SECUENCIA DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	35
FIGURA 1. 2. SECUENCIA EXPERIMENTAL PARA LA PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR Rh ₆ Pt ₂ /La ₂ O ₃	36
FIGURA 1. 3. ESQUEMA DEL SISTEMA DE REACCIÓN EMPLEADO EN LA REACCIÓN DE REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL.....	40
FIG. 1 TEM IMAGES OF THE Rh ₆ Pt ₂ /La ₂ O ₃ CATALYST SAMPLES: (A) FRESH (RHPT-F), (B) CALCINED (RHPT-C), (C) REDUCED (RHPT-R), (D) SPENT AFTER ONE REACTION CYCLE WITH S/E=4 (RHPT-4), (E) AND (F) SPENT AFTER THE STABILITY TEST (RHPT-D). REACTION CONDITIONS: GHSV=55,000 h ⁻¹ ; S/E=4; CATALYST AMOUNT= 170 MG RHPT/LA ₂ O ₃	58
FIG. 2. (A) PARTICLE SIZE DISTRIBUTION AND AVERAGE PARTICLE SIZE OF FRESH (RHPT-F), CALCINED (RHPT-C), REDUCED (RHPT-R), SPENT AFTER ONE CYCLE USE (RHPT-4), AND SPENT AFTER ONE REACTION CYCLE WITH S/E= 4 (RHPT-D) CATALYST SAMPLES MEASURED BY TEM PARTICLE COUNTING. (B) ENERGY DISPERSIVE X-RAY MICROANALYSIS (EDX) OF THE CATALYST SAMPLES BY THE AVERAGE OF THREE MEASUREMENTS OVER A 50 NM PROBE (E: EXPECTED VALUE).	59
FIG. 3. Rh 3D AND Pt 4F XPS SPECTRA OF FRESH (RHPT-F), CALCINED (RHPT-C), REDUCED (RHPT-R), SPENT AFTER ONE REACTION CYCLE WITH S/E=4 (RHPT-4), AND SPENT AFTER THE STABILITY TEST (RHPT-D) CATALYST SAMPLES.	61
FIG. 4. TPR PROFILES OF THE Rh ₆ Pt ₂ /La ₂ O ₃ CATALYST SAMPLES: FRESH (RHPT-F), CALCINED (RHPT-C), REDUCED (RHPT-R), SPENT AFTER ONE REACTION CYCLE WITH S/E =4 (RHPT-4), AND SPENT AFTER THE STABILITY TEST (RHPT-D).	64
FIG. 5. TGA ANALYSIS OF Rh ₆ Pt ₂ /La ₂ O ₃ CATALYST SAMPLES: FRESH (RHPT-F), CALCINED (RHPT-C), REDUCED (RHPT-R), SPENT AFTER ONE REACTION CYCLE WITH S/E=4 (RHPT-4), AND SPENT AFTER THE STABILITY TEST (RHPT-D). ΔT1 [26-200 °C], ΔT2 [200-600 °C], ΔT3 [600-1000 °C].	66
FIG. 6. SELECTIVITY OF H ₂ , CO, CO ₂ AND CH ₄ VS. WATER MOLAR FRACTION AND TEMPERATURE IN THE STEAM REFORMING OF ETANOL OVER THE Rh ₆ Pt ₂ /La ₂ O ₃ CATALYST. FOR REACTION CONDITIONS, REFER TO TABLE 1.	71
FIG. 7. SELECTIVITY OF H ₂ , CO, CO ₂ AND CH ₄ VS. ETHANOL MOLAR FRACTION AND TEMPERATURE IN THE STEAM REFORMING OF ETANOL OVER THE Rh ₆ Pt ₂ /La ₂ O ₃ CATALYST. FOR REACTION CONDITIONS, REFER TO TABLE 1.	73
FIG. 8 (A) PRODUCT DISTRIBUTION (MOLE FRACTION) OF H ₂ , CO, CO ₂ AND CH ₄ AND (B) ETHANOL CONVERSION (%) AND MOLE FRACTION OF ACETALDEHYDE (C ₂ H ₄ O) FOR THE STABILITY TEST OF Rh ₆ Pt ₂ /La ₂ O ₃ ON THE STEAM REFORMING OF ETHANOL. REACTION CONDITIONS: 3.5 MOL% ETHANOL, 21 MOL% WATER, GHSV [55,000 h ⁻¹ , AND 127 MG OF CATALYST AT 600 °C. H ₂ REGENERATION AFTER 44 H: 3 H OF H ₂ FLOW AT 700 °C. AIR REGENERATION AFTER 67 H: 3 H OF AIR FLOW AT 650 °C.	76
FIGURA 2. 1. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS H ₂ Y SUB-PRODUCTOS CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ Y C ₂ H ₄ O DEL RVE EN PRESENCIA DEL CATALIZADOR RhPT/LA ₂ O ₃ VS TIEMPO ESPACIAL. RELACIÓN MOLAR ETANOL/AGUA 1:5, A) 550°C, B) 600°C Y C) 650°C RESPECTIVAMENTE (CONDICIONES EXPERIMENTALES VER TABLA 2.2).	108
FIGURA 2. 2. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS H ₂ Y SUB-PRODUCTOS CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ Y C ₂ H ₄ O DEL RVE EN PRESENCIA DEL CATALIZADOR RhPT/LA ₂ O ₃ VS TIEMPO ESPACIAL. RELACIÓN MOLAR	

ETANOL/AGUA 1:6, A) 550°C, B) 600°C Y C) 650°C RESPECTIVAMENTE (CONDICIONES EXPERIMENTALES VER TABLA 2.2).....	109
FIGURA 2. 3. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS H ₂ Y SUB-PRODUCTOS CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ Y C ₂ H ₄ O DEL RVE EN PRESENCIA DEL CATALIZADOR RHPT/LA ₂ O ₃ VS TIEMPO ESPACIAL. RELACIÓN MOLAR ETANOL/AGUA 1:7, A) 550°C, B) 600°C Y C) 650°C RESPECTIVAMENTE (CONDICIONES EXPERIMENTALES VER TABLA 2.2).....	110
FIGURA 2. 4. CONVERSIÓN DE ETANOL VS TEMPERATURA PARA CADA RELACIÓN MOLAR ETANOL/AGUA 1:5, 1:6, 1:7 Y CADA TIEMPO ESPACIAL $\Theta \cdot 10^3$ [MG _{CAT} * MIN/MOL _{ET}] A) $\Theta=0,06$, B) $\Theta=0,12$, C) $\Theta=0,16$, D) $\Theta=0,20$ (CONDICIONES EXPERIMENTALES VER TABLA 2.2).....	113
FIGURA 2. 5. CONVERSIÓN DE ETANOL VS TIEMPO DE RESIDENCIA PARA LA RELACIÓN MOLAR ETANOL/AGUA 1:7.	122
FIGURA 2. 6. RENDIMIENTO A H ₂ VS TIEMPO DE RESIDENCIA PARA LA RELACIÓN MOLAR ETANOL/AGUA 1:7.	122
FIGURA 2. 7. RENDIMIENTO A SUBPRODUCTOS VS TIEMPO DE RESIDENCIA PARA LA RELACIÓN MOLAR ETANOL/AGUA 1:7, A) CO ₂ , B) CH ₄ Y C) CO.	123

Introducción General

El aumento de la demanda energética a nivel mundial y la dependencia a los combustibles fósiles como materia prima para su generación, ha llevado a la necesidad de desarrollar nuevos modelos de producción energética sustentables, eficientes, seguros y económicamente viables que puedan contribuir de manera significativa a la solución de los problemas relacionados con el suministro de energía, la protección ambiental y el desarrollo social. Una posible solución sustentable a la dependencia de los combustibles convencionales es el hidrógeno (H₂). El hidrógeno ha sido considerado como una fuente energética alternativa por su alta densidad energética, su disponibilidad y porque a través de él se puede generar energía eléctrica vía celdas de combustible. En estas celdas se produce energía eléctrica sin generación de gases de efecto invernadero, principales responsables de los crecientes niveles de CO₂ en la atmósfera [1].

Los bioalcoholes son combustibles bio-derivados producidos fácilmente en una escala pequeña que han tomado gran auge dentro de la comunidad científica por su aplicación energética de forma directa y como materia prima en la generación de hidrógeno [2]. El H₂ ha tomado mayor interés ya que puede ser utilizado en aplicaciones a gran escala como las plantas de energía o para la producción de energía aplicada a vehículos eléctricos. Dentro de los mecanismos de producción de H₂ a través del bioetanol se encuentra la reacción catalítica de reformado con vapor de etanol, RVE (SRE por sus siglas en inglés), el cual puede producir más H₂ por mol de etanol consumida que otros métodos existentes [3]. Además, es posible extraer más H₂ por medio de la reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA) (Ver ecuaciones químicas capítulo 1 página 30 y 31) [4].

La favorabilidad termodinámica de la reacción de RVE hace que la conversión total de etanol se pueda lograr con una amplia variedad de catalizadores. En la actualidad se utilizan catalizadores basados en Ni, Co, Cu y metales nobles como Pd, Ru y Rh en soportes de carácter ácido como Al₂O₃ y básicos como ZrO₂, CeO₂. En general las selectividades hacia H₂ se encuentran entre 60-70%,

cercano al valor termodinámico reportado de alrededor de 70%, dependiendo de las condiciones de reacción, y conducen distintos mecanismos o rutas de reacción durante el reformado de etanol [5,6,7,8]. Sin embargo, la gran mayoría han presentado desactivación por diversos factores como la formación de coque, cambios en la interacción del metal con el soporte y la sinterización de los mismos [4], lo cual ha llevado a la necesidad re-diseñar y buscar nuevas propuestas de catalizadores que permitan disminuir las falencias encontradas. Aun así, los estudios de actividad del catalizador en la reacción han permitido entender que la selectividad y distribución de productos, la actividad y estabilidad del catalizador dependen del tipo y cantidad de metal utilizado, el tipo de soporte, condiciones de operación como la temperatura, tiempo espacial, contenido de agua en el alimento y el método empleado en la preparación del catalizador [4, 9, 8, 10,].

Los catalizadores que emplean metales nobles pueden ser económicamente más ventajosos ya que poseen una mayor actividad y una mejor resistencia a la desactivación que los catalizadores heterogéneos a base de metales como Ni o Cu [11]. El rodio fue identificado como un metal potencial para el reformado con vapor de etanol, ya que favorece la ruptura del enlace C-C del etanol [13,14]. Adicionalmente, se sabe que tienen una mayor resistencia a la desactivación por formación de coque o por sinterización [11,12]. Recientemente se propuso que el uso de catalizadores bi-metálicos promueve simultáneamente la SRE y la RDGA para aumentar la producción de H₂ y el descenso de CO [15]. En este sentido, la incorporación de Pt a los catalizadores de Rh aumenta la producción de hidrógeno debido a que el segundo metal promueve la RDGA y la reducción del etanol previniendo así la desactivación del catalizador por coque [3]. De manera que el catalizador de Pt-Rh tendría la ventaja de tener un metal muy activo para la reacción de reformado (Rh) [12] y para la reacción de desplazamiento del gas de agua (Pt) [16]. Por esta razón, el diseño de catalizadores bimetálicos de Rh y Pt ha sido objeto de estudio y ha originado resultados prometedores [17,18].

No obstante, el soporte del catalizador influye en gran medida en la estabilidad y selectividad del catalizador ya que proporcionan el área superficial para dispersar las partículas metálicas activas. Soportes ácidos como Al₂O₃ inducen la deshidratación de etanol aumentando la producción de etileno, que es una fuente de coque. La deshidratación se puede contrarrestar por la adición de K para neutralizar los medios ácidos, o por soportes básicos, tales como Mg, La, Ce y óxidos de Zr [4]. Birot et al (2008) estudiaron el RVE sobre catalizadores de Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ y encontraron que el soporte puede llevar un mecanismo bifuncional para el reformado con vapor, es decir, absorción de agua sobre el soporte y activación de moléculas de hidrocarburo en los sitios metálicos [9]. Como consecuencia, los soportes hidrófilos, básicos, con alta movilidad de oxígeno, se espera que actúen como promotores en reacciones de reformado con vapor por el mecanismo de deshidrogenación, contribuyendo así en la reducción de la formación de coque. Munera et al (2010) han propuesto La₂O₃ como un soporte estable del catalizador de Rh para el reformado de metano debido a la fuerte interacción metal-soporte y sus propiedades básicas [19]. Una vez que se controla la deposición de carbono en el catalizador es necesario evaluar la estabilidad del material catalítico a largo plazo con el fin de evaluar su actividad en condiciones reales que posiblemente sean más extremas [20].

En general, la investigación de la obtención de hidrógeno a partir de bioalcoholes mediante su reformado hace especial interés en el desarrollo de nuevos catalizadores más estables y activos que permitan crear sistemas integrados eficientes que puedan ser insertados a bordo de vehículos y así producir y consumir H₂ mediante una serie de etapas catalíticas integradas. Actualmente, el contenido de CO en la corriente de hidrógeno alimentado a la pila debe ser inferior a 10 ppm en estado estacionario, y entonces evitar la desactivación del ánodo, que contiene Pt. Para lograr esto, el catalizador debe conducir a un mecanismo tal que permita el reformado catalítico del alcohol y a su vez promueva la reacción de desplazamiento de gas de agua para disminuir la concentración de CO (hasta

alrededor de 1-2%), a la vez que aumentar el contenido de hidrógeno de la corriente.

Con el fin de establecer un catalizador que trabaje sinérgicamente en el reformado con vapor de etanol y proporcione alta actividad, selectividad, resistencia y estabilidad para la producción de hidrógeno, esta investigación estudió el reformado con vapor de etanol sobre un catalizador bimetálico Rh-Pt soportado en La₂O₃. Se contrastaron los datos termodinámicos de equilibrio con los resultados experimentales al variar la relación agua/etanol y la temperatura de reacción. Además se estudió la cinética de la reacción. Por otra parte, se llevaron a cabo pruebas de durabilidad y regeneración bajo las condiciones de reacción que maximizaron la conversión de etanol, la producción de H₂ y disminución de CO. Muestras de catalizador fresco y usado se caracterizaron por reducción a temperatura programada (TPR), oxidación a temperatura programada (TPO), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía de transmisión electrónica, acoplado a espectroscopia de dispersión de energía (TEM/EDS) para determinar las transformaciones de la fase activa, la cantidad y estabilidad de las deposiciones de coque en condiciones de reacción diferentes.

Objetivos

General

Evaluar el desempeño del catalizador bimetálico Rh-Pt soportado en óxido de lantano para la producción de hidrógeno a partir del reformado de etanol.

Específicos

- Sintetizar catalizadores de Rh-Pt soportados en óxidos de lantano y valorar su actividad catalítica en el reformado con vapor de etanol.
- Identificar las propiedades fisicoquímicas de los metales del catalizador, su interacción con el soporte empleado y el cambio que sufren durante la reacción de reformado mediante la aplicación de técnicas de caracterización de catalizadores.
- Evaluar la estabilidad de los catalizadores durante prolongados períodos de tiempo y estudiar diferentes técnicas de regeneración de los mismos.
- Proponer un modelo cinético para la reacción de reformado de etanol en presencia del catalizador RhPt/La₂O₃

Estructura de la tesis

Este trabajo se estructuró en dos capítulos. Cada capítulo contiene una sección introductoria en la que se presentan aspectos generales del tema específico, conceptos teóricos, metodología empleada, los resultados y las conclusiones parciales.

El capítulo 1 despliega los resultados de la evaluación catalítica en el reformado con vapor de etanol. Los resultados experimentales obtenidos al llevar a cabo la reacción de reformado se contrastan con los datos de equilibrio termodinámico a fin de evidenciar la presencia del RVE y la RDGA utilizando el catalizador de estudio. El análisis de los cambios superficiales en la estructura del catalizador fueron posibles mediante la caracterización del catalizador Rh-Pt/La₂O₃ antes y después de la reacción mediante la aplicación de técnicas de caracterización como TPR, TPO, TGA, XPS y TEM/EDX. La revisión se centra en los catalizadores actualmente disponibles para la producción de hidrógeno y su eficiencia en la producción de H₂.

En el capítulo 2 se muestra el desarrollo de un modelo cinético que describa lo que ocurre durante el reformado de etanol empleando el catalizador Rh-Pt/La₂O₃. En primer lugar se mencionan los antecedentes a lugar en la cinética de la reacción de RVE para la producción de H₂, además de las condiciones experimentales que se deben tener en cuenta durante la realización de un estudio cinético para la confiabilidad y repetitividad de los resultados. Posteriormente, se menciona la metodología utilizada para el estudio cinético del catalizador donde se evaluó el impacto de las variables tiempo espacial (W/F), temperatura y la relación etanol/agua bajo condiciones extremas de dilución del catalizador y finalmente, el mecanismo de reacción considerado y los valores de los parámetros cinéticos con el modelo planteado para este sistema catalítico. La experimentación fue llevada a cabo en el Laboratorio de Procesos Catalíticos del Departamento de Ingeniería

Química de la Universidad de Buenos Aires (UBA), Buenos Aires - Argentina bajo la dirección de la Dra. Norma Amadeo.

Durante la ejecución de esta tesis se realizaron varias comunicaciones dirigidas a la comunidad científica nacional e internacional a través de las siguientes publicaciones y participaciones en eventos.

Publicaciones

Artículo

Cobo, M., Pieruccini, D., Abello, R., Ariza, L., Córdoba, L. F., & Conesa, J. A. (2013). Steam reforming of ethanol over bimetallic RhPt/La₂O₃: Long-term stability under favorable reaction conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(14), 5580-5593.

Participación en eventos

D. Pieruccini, L. Córdoba, M. Cobo. Ponencia: "Caracterización del catalizador RhPt/La₂O₃ en el reformado con vapor de etanol para la producción de hidrógeno". II workshop on adsorption and porous materials. Bogotá, Colombia, Mayo 27-31, 2013.

M. Cobo, Q. Zheng, C. Janke, D. Pieruccini, R. Farrauto. Poster: "The effect of the carrier on the steam reforming of ethanol over Rh-Pt supported catalyst". 23rd North American Catalysis Society Meeting, Louisville, Kentucky, USA, Junio 2-7, 2013.

D. Pieruccini, L.F. Córdoba, M. Cobo. Ponencia: “RhPt/La₂O₃ stability in the steam reforming of etanol”. 23rd North American Catalysis Society Meeting, Louisville, Kentucky, USA, Junio 2-7, 2013.

M. Cobo, D. Pieruccini, L. Córdoba. Ponencia: “Evaluación del catalizador RhPt/La₂O₃ en el reformado con vapor de etanol para la producción de H₂”. VIII Simposio colombiano de catálisis VI Simposio de química aplicada, Armenia, Colombia, Septiembre 11-13, 2013.

M. Cobo, Q. Zheng, C. Janke, D. Pieruccini, R. Farrauto. Ponencia: “The effect of the carrier on the steam reforming of ethanol over Rh-Pt supported catalyst”. VIII Simposio colombiano de catálisis VI Simposio de química aplicada, Armenia, Septiembre 11-13, 2013.

Pasantía

Estancia investigativa en el Laboratorio de Procesos Catalíticos del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Buenos Aires (UBA). Junio – Julio 2012.

Referencias

1. Giunta, P., Amadeo, N., & Laborde, M. (2008). Hydrogen production from ethanol steam reforming: Fixed bed reactor design. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*.
2. Bion, N., Duprez, D., & Epron, F. (2012). Design of nanocatalysts for green hydrogen production from bioethanol. *ChemSusChem*, 5(1), 76-84.
3. Koh, A. C. W., Chen, L., Leong, W. K., Ang, T. P., Johnson, B. F. G., Khimyak, T., & Lin, J. (2009). Ethanol steam reforming over supported ruthenium and ruthenium-platinum catalysts: Comparison of organometallic clusters and inorganic salts as catalyst precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(14), 5691-5703.
4. Ni, M., Leung, D. Y. C., & Leung, M. K. H. (2007). A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15 SPEC. ISS.), 3238-3247.
5. de Lima, S. M., Silva, A. M., da Cruz, I. O., Jacobs, G., Davis, B. H., Mattos, L. V., & Noronha, F. B. (2008). H₂ production through steam reforming of ethanol over Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ and Pt/CeZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 138(3-4), 162-168.
6. Panagiotopoulou, P., & Verykios, X. E. (2012). Mechanistic aspects of the low temperature steam reforming of ethanol over supported pt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(21), 16333-16345.
7. Diagne, C., Idriss, H., Pearson, K., Gómez-García, M. A., & Kiennemann, A. (2004). Efficient hydrogen production by ethanol reforming over rh catalysts. effect of addition of Zr on CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂. *Comptes Rendus Chimie*, 7(6-7), 617-622.
8. Frusteri, F., Freni, S., Spadaro, L., Chiodo, V., Bonura, G., Donato, S., & Cavallaro, S. (2004). H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. *Catalysis Communications*, 5(10), 611-615.

9. Birot, A., Epron, F., Descorme, C., & Duprez, D. (2008). Ethanol steam reforming over Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Impact of the CO-CO₂-CH₄ interconversion reactions on the H₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79(1), 17-25.
10. Casanovas, A., Roig, M., De Leitenburg, C., Trovarelli, A., & Llorca, J. (2010). Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15), 7690-7698.
11. Simson, A., Waterman, E., Farrauto, R., & Castaldi, M. (2009). Kinetic and process study for ethanol reforming using a Rh/Pt washcoated monolith catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(1-2), 58-64.
12. Liguras, D. K., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2003). Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(4), 345-354.
13. Sheng, P. Y., Chiu, W. W., Yee, A., Morrison, S. J., & Idriss, H. (2007). Hydrogen production from ethanol over bimetallic Rh-M/CeO₂ (M = Pd or Pt). *Catalysis Today*, 129(3-4), 313-321.
14. Yee, A., Morrison, S. J., & Idriss, H. (2000). Reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts. evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂. *Catalysis Today*, 63(2-4), 327-335.
15. Wanat, E. C., Venkataraman, K., & Schmidt, L. D. (2004). Steam reforming and water-gas shift of ethanol on Rh and Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor. *Applied Catalysis A: General*, 276(1-2), 155-162.
16. Kalamaras, C. M., Gonzalez, I. D., Navarro, R. M., Fierro, J. L. G., & Efstathiou, A. M. (2011). Effects of reaction temperature and support composition on the mechanism of water - gas shift reaction over supported-Pt catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(23), 11595-11610.
17. Gutierrez, A., Karinen, R., Airaksinen, S., Kaila, R., & Krause, A. O. I. (2011). Autothermal reforming of ethanol on noble metal

- catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(15), 8967-8977.
18. Bi, J. -, Hong, Y. -, Lee, C. -, Yeh, C. -, & Wang, C. -. (2007). Novel zirconia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol. *Catalysis Today*, 129(3-4), 322-329.
19. Múnera, J. F., Coronel, L., Faroldi, B., Carrara, C., Lombardo, E. A., & Cornaglia, L. M. (2010). Production of ultrapure hydrogen in a pd-ag membrane reactor using noble metal supported on la-based oxides. modeling for the dry reforming of methane reaction. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 5(1), 35-47.
20. Simson, A., Farrauto, R., & Castaldi, M. (2011). Steam reforming of ethanol/gasoline mixtures: Deactivation, regeneration and stable performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(3-4), 295-303.

Capítulo I

Evaluación catalítica y caracterización del catalizador RhPt/La₂O₃ en el reformado con vapor de etanol para la producción H₂

1.1. Introducción

Los estudios en la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de etanol (RVE) se han centrado en el desarrollo de nuevos catalizadores más selectivos que permitan obtener conversión completa de etanol, alta selectividad a H₂ y estabilidad del catalizador empleando el menor consumo de energía. En esta dirección, diversos autores han estudiado el reformado de etanol en reactores convencionales (RC), considerando que los catalizadores basados en metales como Rh y Ni son los más usados [1,2,3]. Recientemente se ha propuesto el uso de catalizadores bimetálicos como Rh-Pt y Ru-Pt ya que promueven simultáneamente el reformado con vapor de etanol y la reacción de desplazamiento de gas de agua (RDGA) para aumentar la producción de H₂ y el descenso de la producción de monóxido de carbono (CO) [4, 5]. El Capítulo 1 presenta en primer lugar una revisión de la producción de hidrógeno mediante el RVE. La revisión se centra en los catalizadores actualmente disponibles para la producción de hidrógeno partiendo del intervalo de operación estudiado y el rendimiento obtenido. Posteriormente, se muestra la metodología implementada para la evaluación del catalizador RhPt/La₂O₃ en la reacción de reformado con vapor de etanol. Y finalmente se muestran los resultados obtenidos al evaluar el efecto de la relación molar etanol/agua y la temperatura en el RVE usando el catalizador RhPt/La₂O₃ y su efecto en el catalizador.

1.2. Generalidades

La energía, un elemento indispensable en la vida diaria, se deriva principalmente de combustibles fósiles (petróleo y sus derivados, gas natural y carbón). Su aplicación genera como subproducto, entre otros, el dióxido de carbono (CO₂), uno de los gases responsables del efecto invernadero, lo que incrementa la necesidad de desarrollar nuevos modelos de producción energética limpia y renovable. Entre ellas, la energía solar, del viento, las pilas fotovoltaicas y la biomasa (como el

bioetanol) son alternativas promisorias. Colombia realiza actualmente importantes inversiones en la producción de bioetanol para su uso en motores de combustión interna, bien sea de forma directa o en mezclas con gasolina [6,7]. Sin embargo, su aplicación como combustible en forma directa requiere la eliminación del agua proveniente de la fermentación lo cual eleva el costo de operación, haciendo inviable su uso directo [8]. El bioetanol puede ser usado en la generación de otras fuentes energéticas prometedoras como el hidrógeno (H₂), el cual es uno de los elementos más abundantes del universo.

El hidrógeno posee una elevada densidad energética en base másica (120 MJ/kg) en comparación con el gas natural (50 MJ/kg) y la nafta (44,8 MJ/kg), se le ha considerado como una fuente energética alternativa desde el punto de vista ambiental y de disponibilidad en comparación con los combustibles fósiles tradicionales dado su carácter limpio y no contaminante cuando proviene de fuentes energéticas renovables.

El sistema catalítico tradicional para la producción de hidrógeno es el reformado con vapor de metano que por ser derivado de combustibles fósiles genera un problema de disponibilidad a largo plazo. Además, el H₂ proveniente del reformado de metano requiere descarbonizar y retirar los sulfuros de hidrógeno durante su purificación para ser usado en celdas de combustible, lo cual eleva los costos de operación [9, 10]. Otro sistema catalítico para la obtención de H₂ es a partir de alcoholes como el etanol que se puede obtener a partir de recursos renovables como la biomasa. La obtención de alcoholes a partir del proceso de fermentación de biomasa produce bioetanol, que es un precursor renovable de elevado contenido de agua (8-12% etanol en peso) y de disponibilidad creciente, fácil de transportar, biodegradable y de baja toxicidad, comparada con la del metanol y la gasolina (Threshold Limit Value (TLV) para gasolina =1000 ppm).

Puesto que la conversión de etanol está fuertemente ligada a la presencia de enlaces C-C en su estructura, hace que su transformación a hidrógeno requiera altas temperaturas y la presencia de catalizadores que mejoren el rendimiento y la selectividad a H₂. Precisamente, los procesos de transformación más estudiados en la generación de H₂ a partir de etanol son el reformado con vapor etanol (en relación estequiométrica o en exceso de agua) y el reformado con vapor de etanol de agua en presencia de oxígeno (reformado autotérmico) [11].

El reformado oxidativo de etanol como ruta para la producción de hidrógeno requiere la alimentación de aire u oxígeno al reactor junto con la mezcla agua-etanol, lo cual crea la posibilidad de encontrar no solo las reacciones de reformado de etanol sino también las reacciones que involucran la oxidación de los productos del reformado como el CO y el CH₄ y la oxidación del H₂ para producir agua [11]. Mediante el análisis termodinámico del proceso autotérmico de varios combustibles incluyendo el etanol se ha confirmado que estas reacciones de oxidación no producen más hidrógeno que el producido por las reacciones de reformado [12]. Además, los costos necesarios que involucran la deshidratación del alcohol (vía fermentativa) mediante la aplicación de una destilación con rectificación y la baja producción de hidrógeno hacen del reformado oxidativo una vía poco atractiva [12, 13].

El reformado con vapor de etanol de agua produce más H₂ por mol de etanol consumido que otros métodos estudiados. Se caracteriza por ser una reacción endotérmica que requiere altas temperaturas y altas relaciones vapor/etanol (V/E entre 3-10) a fin de elevar la actividad del catalizador para lograr el reformado del alcohol; de ahí que el proceso de reformado esté sujeto a condiciones controladas de transporte de materia y calor [1]. Actualmente, ambos métodos para producir H₂ son carácter de estudio, pero el reformado con vapor de etanol presenta mayores ventajas por su alta conversión de etanol y menores costos de inversión.

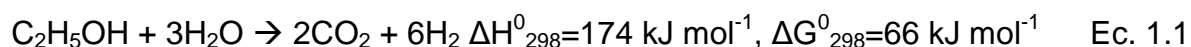
Los catalizadores empleados para el reformado de etanol están basados en Ni, Co, Cu y en metales nobles como Pt, Ru o Rh generalmente soportados [1,14, 15, 16, 17, 18]. Diversos estudios han mostrado que la conversión de etanol y la selectividad a hidrógeno adicionalmente dependen del tipo de metal, tipo de precursor, método de preparación, tipo de soporte y presencia de aditivos. En esta dirección, el diseño del catalizador juega un papel fundamental en la producción de hidrógeno.

A continuación se resumen detalles del proceso de producción de hidrógeno vía catalítica por reformado con vapor de etanol y los catalizadores empleados con mayor impacto.

1.3. Antecedentes

1.3.1. Reformado con vapor de etanol (RVE)

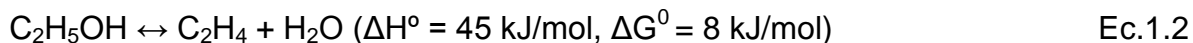
Los mecanismos de formación y la termodinámica del reformado con vapor etanol (RVE) se han estudiado ampliamente. Cuando se tiene una alimentación suficiente de vapor (mecanismo ideal para la maximización de H₂), la reacción endotérmica es la siguiente [1, 4]:



Para mantener un diseño económicamente viable en la generación de H₂ a través de esta reacción, el aporte energético de calor puede solventarse mediante el uso de energía que provenga de fuentes renovables o bien, a partir de otros combustibles, siempre que el procesamiento de los mismos incluya mejoras medioambientales [19]. Además de esta condición, el RVE involucra un sistema de ecuaciones químicas generalmente no deseadas, que producen especies como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), acetaldehído

(CH₃CHO), acetona (CH₃COCH₃) y etileno (C₂H₄), los cuales compiten con el hidrógeno molecular por el hidrógeno atómico. Algunas de las reacciones involucradas son las siguientes:

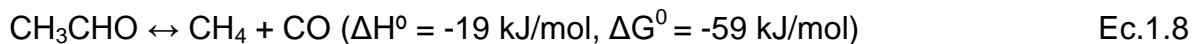
Deshidratación de etanol a etileno y el reformado de etileno [20, 21, 22, 23]:



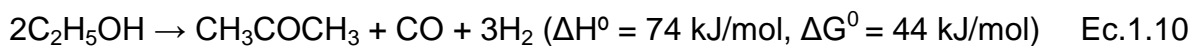
Descomposición de etanol a metano y el reformado de metano [20]:

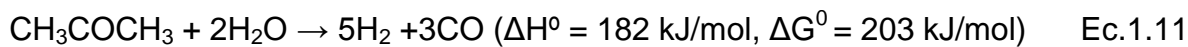


Reducción de etanol a acetaldehído, y descarbonilación y/o reformado con vapor del acetaldehído [20, 24]:



Descomposición del etanol a acetona y el reformado de la acetona [23]:

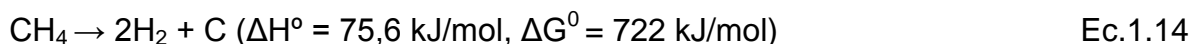




Metanación a partir de CO y CO₂ con el hidrógeno que se va formando en la reacción [20]:



Descomposición de metano:



Reacción de Boudouard:



Reacción de desplazamiento de gas de agua (RDGA):



La termodinámica ha mostrado que el RVE es factible a temperaturas superiores a los 280 °C, siendo CH₄, CO, CO₂ e H₂ los principales productos a altas conversiones de etanol [25, 26, 27]. Además, la alta producción de hidrógeno y la baja producción de subproductos no deseables es favorecida por las altas temperaturas, bajas presiones y altas relaciones agua-etanol [28]. De igual forma, un incremento en la cantidad de agua también tiene el efecto de aumentar la extensión de la RDGA (Ec.1.16) y el reformado de metano (Ec.1.6), reduciendo de esta manera la formación de los productos no deseados como CO y CH₄ [26].

Cuando no se conoce con precisión las posibles reacciones que tendrían lugar en el sistema de reacción, las composiciones de las especies involucradas en el equilibrio termodinámico pueden determinarse utilizando el método de la minimización de la energía libre de Gibbs (método no estequiométrico) [29, 30]. Este método es útil cuando la información disponible sobre el esquema de reacción es limitada o nula, sobretodo cuando se trata de llevar a cabo la reacción de reformado de etanol utilizando catalizadores de los cuales no se conoce el mecanismo involucrado.

El reformado con vapor de etanol (RVE) y la reacción de desplazamiento de gas de agua (RDGA) pueden tener lugar simultáneamente en un solo reactor dependiendo del tipo de catalizador utilizado. Algunos catalizadores facilitan la RDGA aumentando la producción de H₂ y reduciendo la producción de CO, mejorando así la estabilidad del catalizador en el tiempo por disminución de la probabilidad de envenenamiento del catalizador por coque [31].

Así, la selectividad de los productos obtenidos se sustenta en las reacciones implicadas en el mecanismo de reacción donde el catalizador y las variables de proceso involucradas como la temperatura, la presión y la relación molar etanol-agua (las cuales pueden ser seleccionadas a partir de la información termodinámica) juegan un papel crucial en la formación de los productos deseados. Entre los catalizadores evaluados, Rh y Ni exhiben la mayor reactividad y selectividad hacia el hidrógeno. Estudios han mostrado que el etanol se adsorbe como especies etoxi en la superficie de Rh y Ni y forma un intermedio ciclo oxametálico que favorece la ruptura del enlace C-C. La presencia de agua aumenta la estabilidad de estas especies en la superficie [32]. El Rh convierte el 100% del etanol en el reformado con vapor y presenta selectividades hacia hidrógeno superiores al 95% a temperaturas de reacción superiores a 600 °C y relaciones de vapor agua:etanol entre 3 y 8 a 1 [33, 34, 35]. Cuando disminuye la temperatura de reacción, se mantiene la conversión de etanol pero decrece

significativamente la selectividad a hidrógeno [36]. Por otra parte, la selección del soporte juega un papel importante en la operación del catalizador durante largos períodos. Los soportes ácidos como la alúmina inducen la deshidratación para producir etileno, que es una fuente de formación de coque. La deshidratación se puede reducir por la adición de potasio para neutralizar el soporte ácido, o usar soportes básicos como lantano o magnesio [1].

A continuación se describen los catalizadores más estudiados en el RVE para la producción de H₂.

1.3.2. Catalizadores empleados en el reformado con vapor de etanol

Para lograr alta producción de H₂ en el reformado con vapor de etanol es necesario utilizar un catalizador altamente activo que promueva una alta conversión de etanol y selectividad a H₂. Dentro de los catalizadores estudiados cobre y níquel se utilizan ampliamente en un gran número de procesos catalíticos industriales por su bajo costo. El cobre es útil para la RDGA pero no es eficaz en la ruptura de los enlaces C-C del etanol [38]. De igual forma, los catalizadores que emplean Ni presentan una alta producción de coque durante el RVE aumentando el envenenamiento y por tanto la desactivación del catalizador.

Un estudio realizado por Sun et al (2005) compara la actividad catalítica de Ni/La₂O₃, Ni/Y₂O₃ y Ni/Al₂O₃ en el RVE para la producción de hidrógeno. La conversión de etanol fue analizada a presión atmosférica y 320 °C, obteniendo mejores resultados (conversión del 99,5% y selectividad a H₂ del 48,5%) con el catalizador Ni/La₂O₃. La alta actividad y selectividad con el catalizador de Ni/La₂O₃ la atribuyen a la formación de óxidos de lantano y especies de carbonato (La₂O₂CO₃), que podría reaccionar con el carbono depositado en la superficie de reacción para evitar la desactivación del catalizador [39]. Actualmente, los estudios en catalizadores con Ni buscan principalmente mitigar la producción y deposición

de coque en el catalizador, ya que se considera un metal interesante por su bajo costo comparado con otros metales utilizados para el mismo fin.

Los catalizadores que emplean metales nobles aunque presentan mayores costos han demostrado tener una mayor actividad y resistencia a la desactivación en el RVE haciéndolos económicamente más útiles para la producción de H₂. La actividad de estos metales nobles soportados se ha estudiado en un intervalo de temperatura entre 400–850 °C, analizando la naturaleza de la fase metálica activa (Rh, Ru, Pt, Pd, Ni), la naturaleza del soporte (Al₂O₃, CeO₂, MgO, TiO₂, ZrO₂) y la carga de metal (0–5% en peso) [40, 41]. Con relación al tipo de metal, el orden de actividad fue el siguiente: Rh≥Ru>Pd>Ni=Pt. Cuando se utilizó el metal de Rh a partir de nitrato de rodio y acetilacetonato, se obtuvieron catalizadores altamente dispersos y con mayor resistencia a la formación de coque [42]. Además el Rh favorece la ruptura del enlace C-C del etanol [43, 44]. Sin embargo, estudios recientes han propuesto que la adición de Pt a los catalizadores de Rh los hace aún menos susceptibles a la formación de coque y se pueden regenerar fácilmente si esta deposición ocurre. Además, pueden promover simultáneamente el RVE y la RDGA, incrementando la producción de H₂ y reduciendo el CO formado. Es bien sabido que el Pt promueve esta reacción y, por lo tanto, se ha encontrado que el catalizador bimetálico Pt-Rh también lo hace en el reformado de etanol y mezclas de gasolina/etanol [4,45].

El catalizador bimetálico Rh-Pt también ha demostrado ser más resistente a la deposición de coque que el catalizador que utiliza los metales por separado durante el reformado de combustible [46]. Otro catalizador bimetálico estudiado es el RhPt/ZrO₂/SiO₂ recubierto en monolitos el cual presentó una conversión de etanol de 100% y una selectividad a H₂ de más de 65% a 600°C [4]. Resultados similares fueron reportados por Sheng et al (2007) usando un catalizador de RhPt/CeO₂, donde a temperaturas mayores a 400°C la selectividad hacia H₂ fue de 60% [43].

Los soportes de catalizadores no solamente son utilizados para mantener una buena dispersión de la fase activa y aumentar el área superficial. También se ha demostrado que pueden afectar significativamente la selectividad y estabilidad del catalizador. Por ejemplo, un soporte ácido como Al₂O₃ promueve la deshidratación de etanol a etileno el cual es una fuente de formación de coque [32, 40, 37]. La deshidratación puede ser contrarrestada con la adición de K para neutralizar los soportes ácido, o mediante soportes básicos, es decir, MgO o La₂O₃ [47, 48]. De manera que la elección del soporte es fundamental para evitar la alteración de la interacción metal-soporte y la sinterización del metal que puede involucrar la migración y aglomeración de las partículas metálicas reduciendo así la cantidad de sitios activos. El MgO, ZnO, CeO₂ son soportes eficientes para el reformado con vapor de etanol. En términos de estabilidad, el MgO presenta el mejor comportamiento. Soportes como ZrO₂ han mostrado fuerte interacción con el metal activo garantizando menor susceptibilidad a la sinterización del metal. Sin embargo, posee una baja área superficial en comparación con la SiO₂, aunque esta última ha mostrado una baja interacción metal-soporte. Munera et al (2010) propusieron La₂O₃ como un apoyo estable de catalizador de Rh en el reformado de metano debido a la fuerte interacción metal-soporte y sus propiedades básicas. [49].

La estabilidad es una propiedad fundamental en la elección de un catalizador para ser aplicado en la producción de H₂ que será usado posteriormente para la generación de energía eléctrica en pilas de combustible [45]. Las restricciones de volumen y peso de los reactores que serán integrados a los vehículos requieren catalizadores estables en un amplio intervalo de temperaturas y que no requieran largos pretratamientos para su reactivación [50].

Un catalizador estable es aquel que mantiene su actividad la mayor cantidad de tiempo posible [51]. Con el fin de evaluar el potencial de los catalizadores usados para el SRE por periodos largos de tiempo, es fundamental realizar pruebas de

durabilidad que den cuenta de su estabilidad y resistencia al envenenamiento. Araque et al (2011) sintetizaron un catalizador de $Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.47}Rh_{0.07}O_{8-d}$ y realizaron dos pruebas de estabilidad, una de 50 h y otra de 350 h a 550°C, para estos dos se mantuvo una conversión de 100% y una distribución de productos constante por las primeras 50 h, sin embargo, para la segunda prueba hubo un cambio en la distribución a las 153 h y la conversión de etanol disminuyó hasta 65% a las 350 h. De igual forma, la reactivación del catalizador mediante tratamiento con flujo de gas inerte a alta temperatura realizada después de las 250 h no mantuvo la actividad del catalizador por largo tiempo, mostrando que las principales causas de desactivación es la acumulación de especies de carbonatos y la formación de depósitos carbonosos que conducen a las bloqueo de los sitios activos [52].

Simson et al (2011) usaron aire para regenerar preventivamente el catalizador monolítico de RhPt cada 5 h de reacción, evitando pérdida de actividad del catalizador cuando estaba sometido a corrientes de etanol y gasolina azufrada [45]. Los catalizadores de Co-Ru(Na)/ZnO también han mostrado ser estables, pues mantienen una alta conversión durante periodos de tiempo superiores a 10 días de reacción con conversión completa de etanol bajo ciclos de vapor oxidativo de reformado de mezclas de glicerol/etanol y la activación con oxígeno [53].

Con el fin de proponer un catalizador que suministre alta actividad, selectividad y estabilidad para la producción de hidrógeno, esta investigación estudió el RVE empleando el catalizador bimetálico Rh-Pt soportado en La₂O₃.

1.4. Metodología experimental

De acuerdo con las evaluaciones experimentales que se encuentran en la literatura, se suelen considerar tres pasos fundamentales para el estudio de una

reacción catalítica: el método de la preparación del catalizador, la evaluación del catalizador en la reacción de estudio y la caracterización del catalizador en sus diferentes etapas de proceso. Sin embargo, pocos estudios publican el estudio del comportamiento del catalizador y su transformación durante la reacción catalítica al variar el tiempo, también llamadas pruebas de estabilidad. Este aspecto podría ser significativo ya que permite conocer la durabilidad y estabilidad del catalizador, además de sus cambios superficiales en un periodo de tiempo y sus posibles métodos de reactivación.

Con esta motivación, la Figura 1.1 detalla en forma global la metodología empleada para el estudio del catalizador Rh-Pt/La₂O₃ que incluye la evaluación de la estabilidad del catalizador en el tiempo para la reacción de reformado con vapor de etanol (RVE).

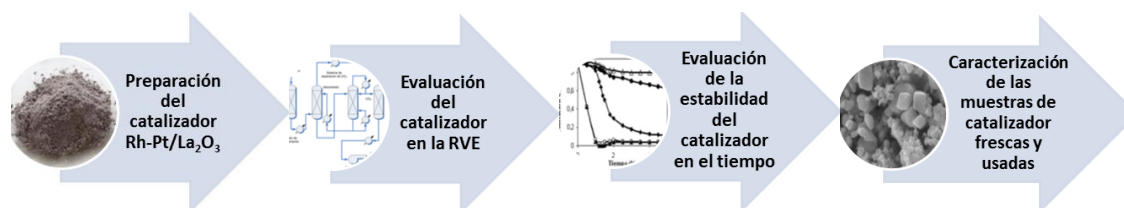


Figura 1. 1. Secuencia de la metodología experimental

A continuación se muestran los detalles en cada uno de los pasos empleados en la metodología experimental.

1.4.1. Preparación del catalizador bimetálico Rh-Pt soportado

La selección del método de síntesis del catalizador toma relevancia en la eficiencia y selectividad a H₂ durante la reacción de reformado ya que el método de

preparación influye sobre las propiedades fisicoquímicas del catalizador como la morfología, homogeneidad, grado de dispersión e interacción metal-soporte.

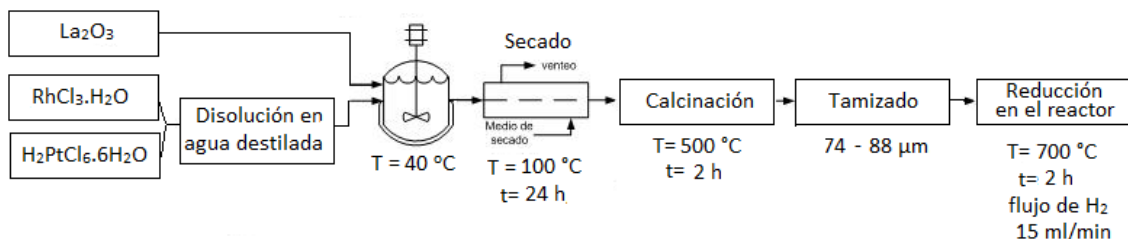


Figura 1. 2. Secuencia experimental para la preparación del catalizador Rh₆Pt₂/La₂O₃

En la Figura 1.2 se describe la síntesis del catalizador Rh-Pt soportado en La₂O₃ utilizado posteriormente en la reacción de reformado con vapor de etanol (SRE). El catalizador Rh-Pt/La₂O₃, se preparó por el método más utilizado en los sistemas catalíticos de tipo soportado conocido como impregnación húmeda incipiente de la sal metálica sobre el soporte óxido, utilizando como precursor de los metales activos las sales de cloruro de rodio (III) (RhCl₃.H₂O) (Aldrich Chem. Co., EE.UU.) y ácido cloroplatínico hexahidratado (H₂PtCl₆.6H₂O) (Aldrich Chem. Co., EE.UU.). Este método es sencillo, de alta reproducibilidad y produce materiales con alta dispersión del metal activo. La síntesis del catalizador se realizó empleando 6% de Rh y 2% de Pt. Las sales se disolvieron en agua a 40 °C y se añadió lentamente la cantidad requerida de óxido de lantano (La₂O₃) (Aldrich Chem. Co., EE.UU.) bajo agitación constante. El material resultante fresco se secó a 100 °C durante 24 h, luego se calcinó en un horno de mufla a 500 °C durante 2 horas y se tamizó para obtener un tamaño de partícula entre 74 a 88 µm. Antes de la reacción, las muestras de catalizador se redujeron *in-situ* con un flujo de H_{2(g)} de 15 ml/min a 700 °C durante 2 horas para obtener las especies catalíticas activas.

1.4.2. Evaluación de la actividad catalítica del catalizador Rh₆Pt₂/La₂O₃

La evaluación del impacto de las diferentes variables de operación sobre el RVE utilizando el catalizador Rh-Pt/La₂O₃ se llevó a cabo empleando un diseño factorial experimental 5x3x5 (75 experimentos) para las distintas relaciones agua-etanol (3:1 a 8:1), temperaturas (500-700°C) y velocidad espacial GHSV (50.000-57.000 h⁻¹). Los productos cuantificados durante la reacción fueron agua (H₂O), etanol (C₂H₅OH), acetaldehído (CH₃CHO), metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂).

Tabla 1. 1. Condiciones experimentales en la evaluación del RVE utilizando el catalizador Rh-Pt/La₂O₃

Variable	Unidad	Condiciones de Operación
T	[°C]	500 - 600 - 700
P	[atm]	1
W _{cat}	[mg]	120 - 185
F _{total}	[ml.min ⁻¹]	50 – 86,67
GHSV	[h ⁻¹]	50.000-57.000
$y_{H_2O}^{in}$	-	0.12 – 0.27
$y_{C_2H_6O}^{in}$	-	0.03 – 0.07
R: C ₂ H ₆ O-H ₂ O	-	1:3.4 - 1:8.0
Tamaño de partícula	[µm]	44-88

La Tabla 1.1 muestra el intervalo de operación utilizado para cada variable independiente en la experimentación. El intervalo de operación para las variables independientes se definió con base en la bibliografía consultada teniendo en cuenta que en la aplicación del catalizador de estudio se garantice el reformado de etanol es decir, la obtención del rendimiento a H₂ superior a 3 mol de H₂/mol de etanol consumida respecto de la cantidad máxima estequiométrica de 6 mol. De

igual forma, se emplearon tiempos espaciales donde la conversión de etanol se mantuvo por encima del 90%. Lo anterior, puesto que lo que se busca principalmente es encontrar los valores más competitivos de las variables independientes (dentro del intervalo de estudio) que permitan la mayor relación H₂/CO a la salida del reactor.

Tabla 1. 2. Condiciones experimentales en la evaluación del RVE a distintas fracciones mol de etanol y agua en el alimento.

	Unid	Variación de etanol		Variación de agua	
		Min	Max	Min	Max
En el alimento:					
EtOH	mol.%	2,6	6,1	3,6	3,3
H ₂ O	mol.%	20,9	21,1	12,5	26,3
Ar (gas arrastre)	mol.%	76,5	72,8	83,9	70,4
H ₂ O/EtOH	Relación molar	3,4	8,0	3,4	8,0
Flujo Total	L/h	3,0	4,0	3,2	5,2
GHSV	1/h	50,000	55,000	54,000	57,000
Masa de catalizador	mg	120	155	185	120
Rango de temperatura	°C	500-700	500-700	500-700	500-700

Con el fin de observar el efecto del agua y el etanol del alimento sobre el RVE se elaboró un diseño de experimentos. Así, se mantuvo la fracción mol de etanol constante para una fracción mol de agua variable y viceversa. En general se utilizaron cinco relaciones de agua/etanol y cinco distintas velocidades espaciales para cada temperatura. La Tabla 1.2 muestra las condiciones de operación utilizadas en la variación de la fracción mol de etanol y agua. Los cálculos para la cuantificación de la conversión de etanol, rendimiento, selectividad y velocidad espacial en cada experimentación se llevaron a cabo utilizando las ecuaciones Ec.1.17 a la Ec.1.20.

$$\text{Conversión Etanol} = \left(\frac{EtOH^{ent} - EtOH^{sal}}{EtOH^{ent}} \right) * 100 \quad \text{Ec.1.17}$$

$$\text{Rendimiento productos } (R_i) = \left(\frac{M_i^{sal} - M_i^{ent}}{EtOH^{ent}} \right) * 100 \quad \text{Ec.1.18}$$

$$\text{Selectividad productos } (S_i) = \left(\frac{\frac{M_i^{sal} - M_i^{ent}}{\sigma_i}}{EtOH^{ent} - EtOH^{sal}} \right) * 100 \quad \text{Ec.1.19}$$

$$(GHSV) = \frac{\text{Velocidad de flujo volumetrico entrante}}{\text{volumen del lecho}} \quad \text{Ec.1.20}$$

Dónde:

i = índice que identifica al compuesto ($H_2, CO_2, CH_4, CO, C_2H_4O$)

σ_i = Coeficiente estequiométrico ($H_2 = 6, CO_2 = CO = CH_4 = C_2H_4O = 2$)

$EtOH^{ent}$ = flujo molar de etanol a la entrada $\left[\frac{mol}{min} \right]$

$EtOH^{sal}$ = flujo molar de etanol a la salida $\left[\frac{mol}{min} \right]$

M_i^{ent} = flujo molar del producto i a la entrada $\left[\frac{mol}{min} \right]$

M_i^{sal} = flujo molar del producto i a la salida $\left[\frac{mol}{min} \right]$

$GHSV$ = Espacio velocidad del gas por hora a TPE $[h^{-1}]$

El sistema de reacción empleado se muestra en la Figura 1.3, el cual consistió en un reactor de cuarzo en "U" de lecho fijo de 6 mm DI situado en un horno eléctrico bajo condiciones controladas, garantizando el modelo de flujo pistón ideal, según el cual, la velocidad del fluido y las propiedades del mismo (temperatura, presión y composición) son uniformes en cualquier sección transversal al movimiento del fluido. Esta hipótesis también implica que la difusión es despreciable frente al flujo

global. Para cumplir con esta hipótesis autores como Perego et al (1999) sugieren que las relaciones D/D_p y L/D_p (diámetro del reactor (D), diámetro de la pastilla del catalizador (D_p) y longitud del reactor (L)) sean ≥ 10 y ≥ 50 respectivamente [54]. Para la experimentación a presión atmosférica se empleó la relación D/D_p y $L/D_p \geq 50$. El vapor de agua y etanol se mezclaron con el gas de arrastre para luego entrar al reactor a temperatura controlada.

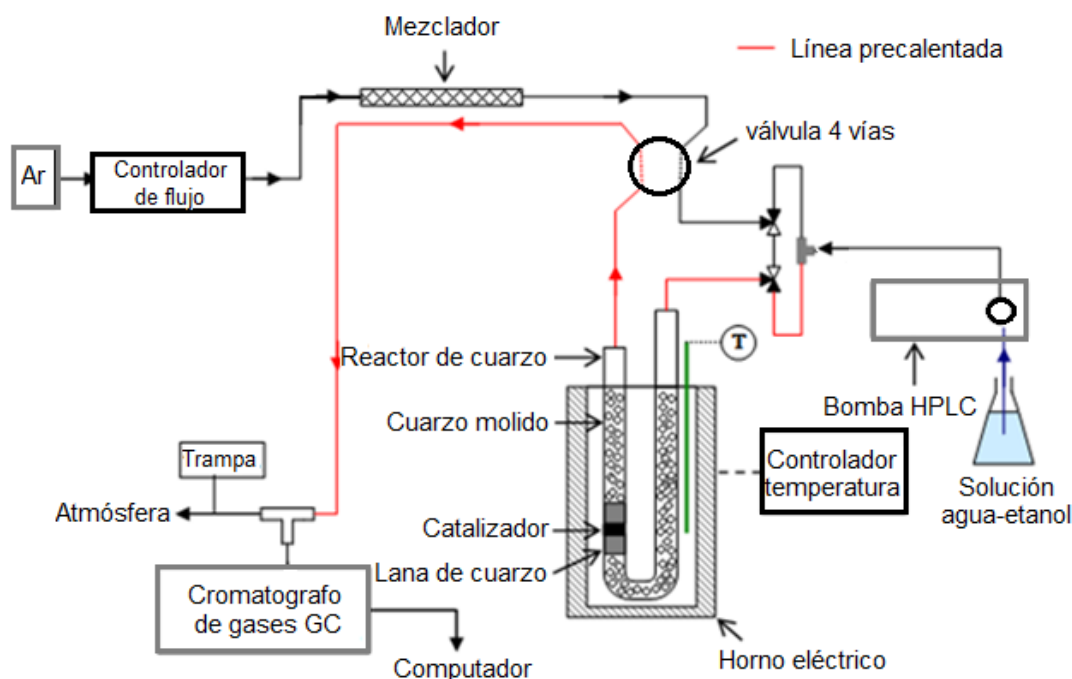


Figura 1. 3. Esquema del sistema de reacción empleado en la reacción de reformado con vapor de etanol.

La composición de la corriente de salida fueron analizadas 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 de diámetro interno para dióxido de carbono (CO₂), etanol (C₂H₆O) y acetaldehído (C₂H₄O), 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 de diámetro interno para hidrógeno (H₂), metano (CH₄) y monóxido de carbono (CO).

Los resultados obtenidos de la experimentación fueron contrastados con la termodinámica de la reacción a fin de evidenciar la presencia del reformado de etanol en cada una de las condiciones ensayadas. Los valores de equilibrio para diversas condiciones de operación a presión atmosférica fueron simulados en ASPEN Plus empleando la minimización de la energía libre de Gibbs y el método UNIFAC como método de predicción de las propiedades termodinámicas. Los resultados fueron validados por el uso del programa GASEQ [4] y comparados con artículos referentes al tema [26].

Inicialmente se llevaron a cabo pruebas en blanco, es decir, sin catalizador y con solo soporte (La₂O₃) para una relación agua etanol de 3:1. Los resultados del blanco fueron comparados con los resultados de la reacción utilizando el catalizador de estudio y con los datos de equilibrio para la relación agua-etanol correspondiente.

1.4.3. Evaluación de la estabilidad del catalizador en el tiempo

La estabilidad de los catalizadores también es un factor crucial en la definición de la selección de los mismos. Con el fin de evaluar el potencial de los catalizadores usados para el RVE por periodos largos de tiempo, se llevaron a cabo pruebas de durabilidad para evaluar su estabilidad y resistencia al envenenamiento. Las mejores condiciones de operación obtenidas (sección 1.3.2) que presentan mayor actividad y selectividad a hidrógeno fueron sometidas a 120 horas de operación continua a fin de comprender la ruta desactivación del RhPt/La₂O₃ en el RVE. La regeneración del catalizador se llevó a cabo mediante dos procedimientos de activación a fin de ser evaluados para posteriores aplicaciones en el reformado con vapor de bioetanol.

La experimentación permitió registrar la evolución en el tiempo de los productos H₂, CO, CH₄, CH₃CH₂OH y CH₃CHO, para una relación molar etanol/agua, GHSV (velocidad espacial) y temperatura específicas. Durante la prueba se utilizaron dos métodos de activación: (i) 17 ml/min de flujo de H₂ por 3 horas a 700 °C y (ii) 17 ml/min de flujo 43 v/v% h de Aire/Ar por 3 horas a 650 °C.

1.4.4. Caracterización de las muestras de catalizador

Para determinar los cambios de la fase activa, movilidad, cantidad y estabilidad del catalizador bajo diferentes condiciones de reacción se llevaron a cabo diferentes estudios de caracterización. A continuación se describen las técnicas de caracterización empleadas en el estudio del catalizador Rh-Pt/La₂O₃.

1.4.4.1. Microscopía electrónica de transmisión acoplado a espectroscopia de dispersión de energía (TEM/EDX)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite estudiar la estructura morfológica de los materiales a escala nanométrica (algunos equipos permiten la escala amströngs), evidenciando la presencia de defectos cristalinos, fases amorfas, etc. La información anterior se puede obtener en las partículas individuales, dominios de un área seleccionada, o agregados dependiendo de la naturaleza del material estudiado y el objetivo de la investigación [55]. La microcomposición elemental de los sólidos puede determinarse si el equipo de microscopía electrónica tiene acoplado un analizador de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).

Una descripción detallada del fenómeno físico de TEM fue propuesta por Drits (1987), Eberhart (1989), Buseck (1992), Reimer (1997), y Kogure (2002). Los métodos TEM se basan en fenómenos de interacción seleccionadas que ocurren entre la materia y el haz de electrones. La información sobre células unitarias y

dimensiones de la celda se pueden derivar de imágenes y diagramas de difracción a partir de la difusión y de la difracción de rayos de electrones. Los datos sobre la composición química se pueden extraer del espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra irradiada por el haz de electrones [55].

Los análisis TEM se realizaron a las muestras de catalizador fresco y usado utilizando un JEOL JEM-2010 a 200 kV acoplado a espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) de Oxford Instruments (model INCA Energy TEM100) con un detector de Si (Li), 30 mm² de área de detección y una resolución de 142 eV. Las muestras se dispersaron en etanol por la vibración ultrasónica y descendió sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono. Al menos 200 partículas individuales de Pd fueron contados para cada muestra de catalizador, y el tamaño de las partículas se expresa como el diámetro medio ponderado (\bar{d}_{Pd}) [56].

Los resultados de la caracterización mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) permitieron evaluar la interacción metal-soporte en cada uno de los tratamientos sometidos al catalizador y los posibles depósitos de carbono generados durante la reacción. La técnica de microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) adicionó información de los cambios en la distribución del tamaño de partícula (\overline{D}_p) y la variación del contenido de los elementos Rh, Pt, La y O respecto del valor esperado en cada muestra analizada.

1.4.4.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de caracterización XPS se basa en el efecto fotoeléctrico que surge cuando los fotones de alta energía (por lo general en el intervalo de keV) llegan a un material con la consecuente emisión de electrones (fotoelectrones). La energía

cinética de fotoelectrones, E_k , que es la cantidad medida en el experimento, está dada por la ley de Einstein [57].

$$E_k = h\nu - E_b \quad \text{Ec.1.21}$$

donde $h\nu$ es la energía de la radiación incidente y E_b la energía de unión del electrón en un nivel particular. Si el fotón incidente es suficientemente energético, se pueden ionizar muchos niveles diferentes en la muestra y por lo tanto se produce un espectro que muestra todos los niveles de energía accesibles como una distribución de los fotoelectrones con energías cinéticas regidas por la ecuación X[57].

La técnica XPS se apoya en la facilidad de interacción de los electrones con la materia y la baja energía emitida de los electrones lo que facilita que estos sean detenidos fácilmente. Solo los electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados, por lo que se le conoce como una técnica superficial en la que no solo se puede cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie (mediante las intensidades de los picos) sino que permite tener idea de los estados de oxidación y de las geometrías de coordinación por la posición de las bandas o valor de las energías de ligadura [57].

Se obtuvieron los espectros XPS en un espectrómetro VG-Microtech Multilab electrónica utilizando la radiación $K\alpha$ Mg (1253,6 eV) de radiación del ánodo doble en el modo de analizador de energía constante con una energía de paso de 50 eV. La cámara de análisis se mantuvo a $5,10 \times 10^{-10}$ mBar. La línea C1s se encuentra en 284,6 eV. La precisión de los valores de la energía de enlace (BE) los valores fué de $\pm 0,2$ eV. Los valores se han obtenido utilizando el programa de Pico-Fit implementado en el software de control del espectrómetro.

Los estudios de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) permitieron determinar los estados de oxidación y posibles enlaces formados por los metales del catalizador.

1.4.4.3. Reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica sensible, que permite estudiar el proceso de reducción de un catalizador o precursor reducible al exponerlo a un flujo de una mezcla gaseosa reductora (comúnmente se utiliza cierta cantidad de H₂ en un gas inerte), mientras se aumenta la temperatura linealmente [58]. La técnica de TPR se fundamenta en el cambio químico que experimenta un sistema redox cuando es expuesto a un ambiente reductor. Esta técnica permite analizar la interacción metal-soporte y el grado de dispersión de la fase metálica. Los análisis de TPR se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics II AutoChem 2920 (Norcross, Georgia, EE.UU.) equipado con un detector TCD. Las muestras de catalizador se desgasificaron en 50 ml/min de flujo Ar a 600 °C antes de los experimentos de TPR. Luego, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente bajo una corriente de gas Ar. El gas portador fue reemplazado con 50% H₂/Ar (100 ml/min), y la muestra se calentó a 10 °C/min hasta 1000 °C.

La reducción a temperatura programada (TPR) permitió evaluar la capacidad de consumo de H₂ en un intervalo de temperatura de 100 a 1000 °C de manera que se pudiese considerar la reducción de las especies oxidadas formadas y su estabilidad durante los cambios ocasionados por los tratamientos.

1.4.4.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se utilizó para validar el procedimiento de medida de la cantidad de coque formado tras los ensayos catalíticos de reformado con vapor de etanol. La técnica consiste en someter una muestra, de peso conocido, a un

calentamiento en una atmósfera y con una rampa de calefacción controlada, registrando la evolución del peso con la temperatura. Habitualmente, para establecer las fronteras entre estados de la muestra, se emplea a efectos prácticos la derivada de la curva de pérdida de peso (DTG) [59]. Las pérdidas de peso obtenidas, y las temperaturas correspondientes a los distintos máximos presentes en la curva diferencial (DTG), permiten conocer las diferentes etapas que se producen a lo largo de la descomposición térmica, así como las cantidades eliminadas en cada una de ellas.

La cantidad y estabilidad de los residuos carbonosos ha sido analizada estudiando la pérdida de peso con el aumento de la temperatura a través del análisis termogravimétrico (TGA) el cual se llevó a cabo en un STA 449 F3 Jupiter instrumento (Netzsch, Boston, EE.UU.). Aproximadamente 30 mg de la muestra de catalizador se desgasificó durante 1 hora a 25 °C en un ambiente de He y se calentó a 5 °C/min a 1000 °C en un ambiente O₂/Air 1% a 100 ml/min. Además, el TGA se llevó a cabo en un entorno a 4% H₂/N₂ a 100 ml/min utilizando la rampa de temperatura muy similar a los experimentos H₂-TPR.

Cada muestra utilizada para la caracterización describe un paso al que fue sometido el catalizador desde su preparación hasta su uso en la reacción de reformado (Ver Tabla 1.3).

Tabla 1. 3. Descripción y nomenclatura de las muestras de catalizador caracterizadas

Nomenclatura	Descripción
RhPt-F	Muestra de catalizador después de la preparación por el método de humedad incipiente y secado a 100 °C durante 24 horas.
RhPt-C	Muestra de catalizador seco y calcinado en mufla durante 2 horas y tamizado a un tamaño de partícula entre 74 a 88 µm.
RhPt-R	Muestra de catalizador calcinado con tamaño de partícula 74-88 µm reducido in-situ con un flujo de H _{2(g)} de 15 ml/min a 700 °C durante 2 horas.
RhPt-4	Muestra de catalizador resultante de un ciclo de reacción de reformado para una relación agua-etanol 4:1 a T= 500 a 700 °C y GHSV = 55,000 h ⁻¹ .
RhPt-D	Muestra de catalizador resultante de la prueba de durabilidad durante 120 horas. Utilizando dos métodos de reactivación: (i) flujo de H ₂ de 17 ml/min por 3 horas a 700 °C and (ii) Utilizando una relación 43 v/v% de Aire/Argón a 17 ml/min por 3 horas a 650 °C.

1.5. Resultados experimentales

Los resultados de la caracterización del catalizador, su actividad catalítica en el reformado con vapor de etanol y su estabilidad en el tiempo se presentan a continuación en la publicación “Steam reforming of ethanol over bimetallic RhPt/La₂O₃: Long-term stability under favorable reaction conditions”.

Steam reforming of ethanol over bimetallic RhPt/La₂O₃: Long-term stability under favorable reaction conditions

Martha Cobo^{a*}, Diana Pieruccini^a, Ricardo Abello^a, Laura Ariza^a, Luis Fernando Córdoba^b, Juan A. Conesa^c

^aEnergy, Materials, and Environment Laboratory, Department of Chemical Engineering, Universidad de La Sabana a, Campus Universitario Puente del Común, Km. 7 Autopista Norte, Bogotá (Colombia)

^bDepartamento de Ingeniería Química y Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 No 45-03, Bogotá, DC, Colombia

^cDepartment of Chemical Engineering, Universidad de Alicante, P.O. Box 99, E-03080 Alicante, Spain.

[International Journal of Hydrogen Energy](#) 38 (2013) 5580-5593

Abstract

Recently, the steam reforming of biofuels has been presented as a potential hydrogen source for fuel cells. Because this scenario represents an interesting opportunity for Colombia (South America), which produces large amounts of bioethanol, the steam reforming of ethanol was studied over a bimetallic RhPt/La₂O₃ catalyst under bulk mass transfer conditions. The effect of temperature and the initial concentrations of ethanol and water were evaluated at space velocities above 55,000 h⁻¹ to determine the conditions that maximize the H₂/CO ratio and reduce CH₄ production while maintaining 100 % conversion of ethanol. These requirements were accomplished when 21 mol% H₂O and 3 mol% C₂H₅OH (steam/ethanol molar ratio = 7) were reacted at 600 °C. The catalyst stability was assessed under these reaction conditions during 120 h on stream, obtaining ethanol conversions above 99 % during the entire test. The effect of both H₂ and air flows as catalyst regeneration treatments were evaluated after 44 and 67 h on stream, respectively. The results showed that H₂ treatment accelerated catalyst

deactivation, and air regeneration increased both the catalyst stability and the H₂ selectivity while decreasing CH₄ generation. Fresh and spent catalyst samples were characterized by TEM/EDX, XPS, TPR, and TGA. Although the Rh and Pt in the fresh catalyst were completely reduced, the spent samples showed a partial oxidation of Rh and small amounts of carbonaceous residue. A possible Rh-Pt-Rh₂O₃ structure was proposed as the active site on the catalyst, which was regenerated by air treatment.

Keywords

Hydrogen, steam reforming, ethanol, bimetallic catalyst, rhodium, platinum, lanthana

1. Introduction

Energy is an essential element in everyday life. However, most of the energy used today is derived from fossil fuels, a non-renewable resource that has caused many environmental problems [1]. The need for renewable alternatives is becoming ever more urgent. Among them, biomass, solar, and wind energy are promising renewable resources, but still have drawbacks such as intermittency, instability, and site-specific availability [2,3]. Hydrogen (H₂) has been identified as an ideal energy carrier to support sustainable energy development. It can be used in a fuel cell to generate electricity with high efficiency and emits water as the only by-product [4,5]. Today, H₂ is mainly produced by the steam reforming of fossil fuels, mainly natural gas or naphtha [6]. Because the demand for H₂ to run fuel cell-powered vehicles and power stations should increase in the next 10 years, it is highly desirable to incorporate renewable sources for H₂ generation to develop a more sustainable energy model [7,8].

Recently, Colombia (South America) has made important investments in biofuel production. Among them, bioethanol is produced via sugar cane fermentation, purified, and blended with gasoline (20:80 vol%) for internal combustion engines.

However, the elevated cost of ethanol purification and the greenhouse gases produced in the engine make it desirable to evaluate the steam reforming of this bioethanol (50 vol% ethanol after flash) for H₂ production. The steam reforming of ethanol (SRE) is one of the most promising methods for H₂ generation because it can produce more H₂ per mole of ethanol than other methods. The higher yield is possible because H₂ can be extracted from the steam using the water gas shift reaction (WGSR) [9]. Hence, SRE and WGSR are combined to increase the hydrogen yield according to the following reactions [7]:



Noble metals used as catalysts in the SRE can deliver total conversion of ethanol and produce a synthesis gas (syngas) with high amounts of hydrogen and low quantities of byproducts [10]. Moreover, it has been proposed that the use of bimetallic catalysts would simultaneously promote the SRE and WGSR to increase the production of H₂ and decrease the production of CO [11,12]. For instance, a Pt-Rh catalyst would have the advantage of having a very active metal for both hydrocarbon steam reforming (Rh) [13] and the water gas shift reaction (Pt) [14]. On the other hand, the catalyst carrier medium greatly influences the reaction product distribution and coke formation. Acid supports, such as Al₂O₃, induce ethanol dehydration, thus increasing ethylene production, which is a source of coke. Dehydration can be counteracted using basic supports, such as Mg, La, Ce, and Zr oxides [7]. Birot et al. [6] studied the SRE over Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts and found that the support can lead to a bi-functional mechanism for steam reforming: water absorption on the support and hydrocarbon molecule activation at the metallic sites. This bi-functional mechanism was also confirmed by Polychronopoulou et. al [15] by the use of use of isotopic D₂O and ¹⁸O₂ on the steam reforming of phenol over Rh supported on MgO and Mg-Ce-Zr-O. They found a large amount of active H-containing (H and/or -OH) intermediates mainly

residing on the supports rather than on the active metal. As a consequence, hydrophilic, basic supports with high oxygen mobility are expected to act as promoters in steam reforming reactions by a dehydrogenation mechanism. This mechanism also results in the subsequent reduction in coke. Munera et al. [10] proposed La₂O₃ as a stable support for Rh catalysts for methane reforming due to a strong metal-support interaction and basic properties. Once carbon formation is controlled, the long-term stability of the catalyst under bulk mass transfer conditions needs to be tested to propose a catalyst able to run under real conditions [12].

Here, we report the steam reforming of ethanol over a bimetallic RhPt/La₂O₃ catalyst. Thermodynamic equilibrium data were compared to experimental results when varying the steam:ethanol ratio (S/E) and reaction temperature. Catalyst durability and regeneration tests were conducted under those reaction conditions that maximized ethanol conversion and H₂ production, and diminished CO and CH₄ generation.

2. Material and methods

2.1. Catalyst preparation

Rh₆Pt₂/La₂O₃ catalyst samples, where the subscript corresponds to the theoretical metal loadings (wt. %), were prepared by the incipient wetness impregnation method. The active metals were obtained from rhodium (III) chloride hydrate (RhCl₃·H₂O) (Aldrich Chem. Co., USA) chloroplatinic acid hexahydrate (H₂PtCl₆·6H₂O) (Aldrich Chem. Co., USA). The salts were dissolved in water at 40 °C and slowly added to the required amount of lanthanum oxide (Aldrich Chem. Co., USA) under constant stirring. The resulting fresh material (RhPt-F, where F refers to fresh) was dried at 100 °C for 24 h, calcined in a muffle furnace at 500 °C for 2 h (RhPt-C, where C refers to calcined) and filtered to obtain 74 - 88 μm

particles. Before reaction, catalyst samples were reduced *in situ* with a 15 mL/min flow of H₂ at 700 °C for 2 h to obtain the active catalyst species (RhPt-R, where R refers to reduced).

2.2. Catalyst characterization

Fresh and used catalyst samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature programmed reduction (TPR), and thermogravimetric analysis (TGA) to determine active phase changes and the amount and stability of coke deposits under several reaction conditions. Transmission electron microscopy (TEM) experiments were conducted using a JEOL JEM-2010 microscope operating at 200 kV coupled to an X-ray energy dispersion spectroscope (EDX) from OXFORD instruments (model INCA Energy TEM100) with a Si(Li) detector, 30 mm² of detection area and a resolution of 142 eV. Samples were dispersed in ethanol by ultrasonic vibration and dropped on a copper grid coated with a carbon film. At least 200 individual Pd particles were counted for each catalyst sample, and the mean Pd particle size is expressed as the surface-area-weighted average size (\bar{a}_{Pd}) [16].

XPS spectra were obtained in a VG-Microtech Multilab electron spectrometer using the Mg K α (1253.6 eV) radiation of the twin anode in the constant analyzer energy mode with a pass energy of 50 eV. The analysis chamber was maintained at 5.10 E-10 mBar. The C1s line is at 284.6 eV. The accuracy of the binding energy (BE) values was \pm 0.2 eV. The BE values were obtained using the Peak-Fit Program implemented in the control software of the spectrometer.

H₂-TPR experiments were carried out in an AutoChem II 2920 Micromeritics (Norcross, Georgia, USA) instrument equipped with a TCD detector. Catalyst samples were degassed under a 50 mL/min Ar stream at 600 °C before TPR experiments. Then, samples were cooled down to ambient temperature under a

stream of Ar gas. The carrier gas was replaced with 50% H₂/Ar (100 mL/min), and the sample was heated at 10 °C/min to 1000 °C. TGA/DTG analysis was carried out in an STA 449 F3 Jupiter instrument (Netzsch, Boston, USA). Approximately 30 mg of the catalyst sample was outgassed for 1 h at 25 °C in a He environment and heated at 5 °C/min to 1000 °C in a 1% O₂/Air environment at 100 mL/min. In addition, TGA was conducted in a 4% H₂/N₂ environment at 100 mL/min using the same temperature ramp as the H₂-TPR experiments.

2.3. Catalytic tests

The effects of temperature and the initial concentrations of water and ethanol on the steam reforming of ethanol (SRE) were tested. For these tests, the SRE was conducted at atmospheric pressure in a quartz, “U”-shaped, 6 mm ID fixed bed reactor located in an electric furnace. Conditions of the plug flow reactor were ensured using L/D_p and $D/D_p > 50$ [17]. The catalyst was heated from room temperature to the reaction temperature (500 - 700 °C) under a flow of Ar gas controlled by Brooks Electronic gas flow meters. The reactant flow, added to the inert stream, was a liquid mixture of ethanol:water (steam to ethanol molar ratio, S/E=3 to 8) pumped into the system using a 303 Gilson HPLC pump (Middleton, Wisconsin, USA) and introduced into the reactor using a needle device. The reproducibility of the experimental results was checked and the experimental error less than 2,5% was found. The steady state condition was reached approximately after a 30 min of reaction. Carbon balance was close to 95% in all the experiments. Minimum and maximum reaction conditions when varying both ethanol and water are shown in Table 1. The gas hourly space velocity (GHSV) was calculated by the flow rate input (F_o , L/min) at standard conditions divided by the catalytic bed volume (V , L).

The reactor effluent was analyzed on-line by an assembly of two, in series, gas chromatographs. The first was a GC HP 5890 series II equipped with a HP-

PLOT/Q column (0.53 mm ID and 30 m length, Agilent Technologies, USA) for CO₂, ethanol, and acetaldehyde, and the second was a GC HP 5890 A equipped with a Molecular Sieve 5 Å column (Agilent Technologies, USA) for H₂, CH₄, and CO. Spent catalyst samples were recovered for further characterization and are referred to throughout the manuscript as RhPt-X, with X equal to the S/E ratio employed during the reaction cycle.

Table 1. Experimental conditions

Feature	Unit	Ethanol variation		Water variation	
		Min	Max	Min	Max
Molar flow in feed					
EtOH	mol.%	2.6	6.1	3.6	3.3
H ₂ O	mol.%	20.9	21.1	12.5	26.3
Carrier gas	mol.%	76.5	72.8	83.9	70.4
H ₂ O/EtOH	mole ratio	3.4	8.0	3.4	8.0
Flow features					
Total flow rate	L/h	3.0	4.0	3.2	5.2
GHSV	1/h	50,000	55,000	54,000	57,000
Catalyst features					
Catalyst amount	mg	120	155	185	120
Particle size	µm	74-88	74-88	74-88	74-88
Temperature range	°C	500-700	500-700	500-700	500-700

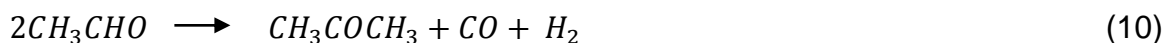
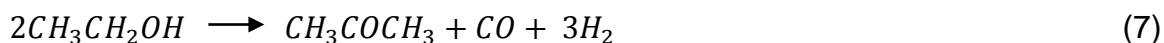
2.4. Stability tests

The Rh₆-Pt₂/La₂O₃ catalyst was used for 120 h at the reaction conditions that were found to promote mostly H₂ production and CO inhibition. These conditions were 4 mol% ethanol and 21 mol% water (corresponding to a S/E=6.9) flowed through 0.148 g of fresh catalyst at 600 °C and 55,000 h⁻¹. The evolutions of CO₂, H₂, CH₄,

CO, ethanol, and acetaldehyde were recorded. After a certain amount of time, the catalyst was subjected to two reactivation methods: (i) H₂ flowing at 17 mL/min for 3 h at 700 °C and (ii) a 43 v/v% Air/Ar mixture flowing at 17 mL/min for 3 h at 650 °C. Aged samples are referred to as RhPt-D throughout the manuscript.

2.5. Chemical equilibrium calculations

Equilibrium values at various reaction conditions and atmospheric pressure were calculated by minimizing the Gibbs free energy employing the ASPEN Plus simulator. An equilibrium reactor was selected, and UNIFAC was used as the prediction method for thermodynamic properties. Ar, CO₂, CO, CH₄, water, ethanol, ethylene, and acetaldehyde were considered in the analyses because those species were identified during experimental tests. Results were validated by the use of the GASEQ program [11] and compared to previous reports [18]. Beside reactions 1 and 2, the chemical equations considered in this work were:



In addition, only the WGSR (eq. 2) was evaluated according to the reaction conditions employed when the initial concentration of water was varied, as well as the thermodynamic favorability of CO₂ and CO methanation.

3. Results

3.1. Catalyst characterization

3.1.1. TEM/EDX

The effect of the catalyst pretreatment and reaction conditions on the RhPt/La₂O₃ particle size distribution were studied by TEM analysis. Figure 1 shows selected TEM pictures, and Figure 2a depicts their metal particle size distribution and average particle size (dp). Highly dispersed Rh and Pt particles were observed on fresh (RhPt-F, Figure 1a) and calcined (RhPt-C, Figure 1b) samples, with most particles between 2-3 nm (Figure 2a). Therefore, calcination at 500 °C did not change the particle size distribution of either Rh or Pt. H₂ reduction at 700 °C caused a slight metal agglomeration, raising the average particle size to 5.1 nm (RhPt-R in Figure 1c and 2a). Before reaction, these three samples showed small particles encapsulated into the support, owing to a strong metal-support interaction [19,20].

No important differences in particle size distribution were observed in aged samples after one reaction cycle using an S/E=4 (designated as catalyst sample RhPt-4) or after the 120 h stability test (designated as catalyst sample RhPt-D) (Figure 2a). However, metal particles seemed to be more spherical and exposed after those tests, suggesting a weaker metal support interaction (Figure 1d and e).

In addition, some amorphous carbon structures that covered the active metal sites were detected in the RhPt-D catalyst, as shown in Figure 1f. More crystalline carbon structures (i.e., carbon nanotubes) have been reported on Rh/Al₂O₃ after the dry reforming of methane [21] and on Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.47}Rh_{0.07}O_{8.8} after steam reforming of ethanol [22]. In contrast, the resistance to carbon deposition for the La₂O₃ support has been previously observed for the dry reforming of methane [23].

Very well dispersed Rh and Pt particles have been reported for a Rh and Pt monometallic supported catalyst calcined at temperatures below 500 °C. Rh particle sizes over La-containing supports between 2 - 4 nm were reported by Constantinou et al. [24]. Furthermore, the addition of Ru to these catalysts increased the average particle sizes to 3.64 [25] and 5.0 nm [26], respectively, in agreement with particle sizes found in this study. Although Kaila et al. [20] reported a well dispersed metal phase on monometallic Rh and Pt over ZrO₂ catalysts, they found sintering on fresh samples of bimetallic RhPt/ZrO₂. This particle size growth was attributed to the formation of small Rh-Pt-Rh₂O₃ alloys during calcination at 900 °C. After gasoline autothermal reforming, aged samples exhibited a stronger sintering, ascribed to the formation of orthorhombic Rh_iO_x-Rh_xPt_{1-x} alloys that acted as active sites. Strong metal sintering was also reported in the RhPt/Al₂O₃ catalyst after calcination at 800 °C with particle sizes over 20 nm [27]. These large orthorhombic Rh_iO_x-Rh_xPt_{1-x} alloys are preferentially formed in an oxidative environment over 700 °C [20,27]. At lower calcination temperatures (i.e., 500 °C) with a system having a strong Rh-La₂O₃ interaction, as used in the current report, metal particles remained small, spherical, and encapsulated in the La₂O₃.

After reaction, the active metal encapsulation, and thus the metal support interaction, diminished. This phenomenon is most likely due to the formation of small Rh-Pt-Rh₂O₃ alloys that increased the mobility of the metal particles onto the carrier [20] as a consequence of the partial oxidation of Rh (see Section 3.1.2 XPS). Although the reaction was conducted under a reducing environment, Rh can be oxidized when interacting with the oxygen present in the support.

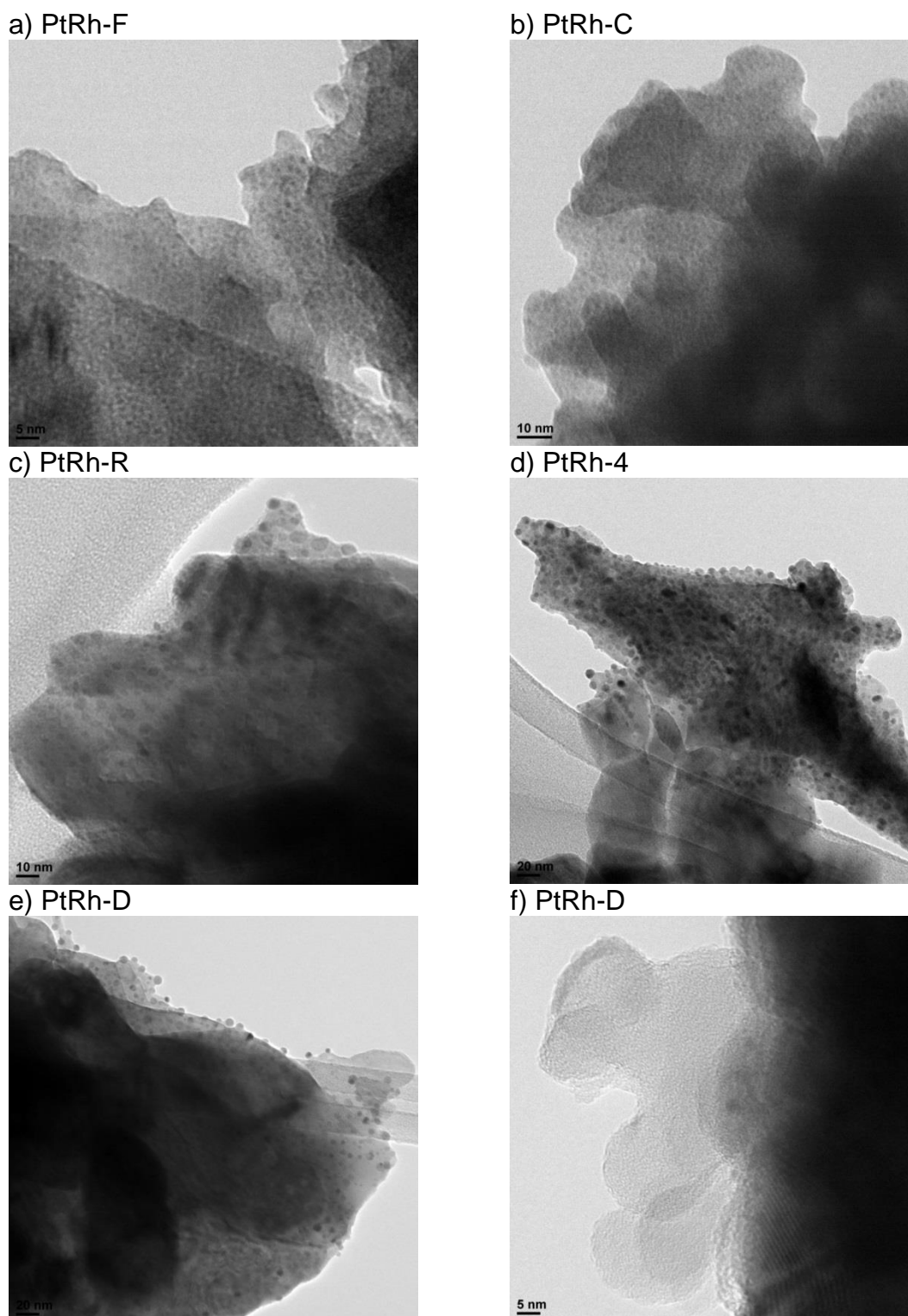
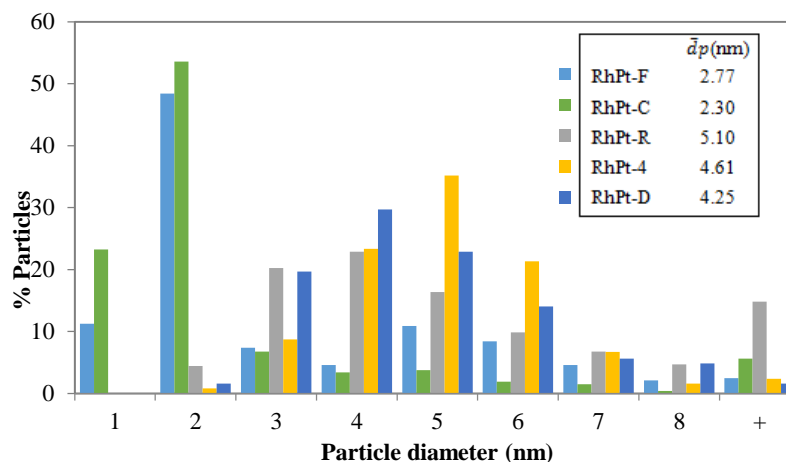


Fig. 1. TEM images of the Rh₆Pt₂/La₂O₃ catalyst samples: (a) fresh (RhPt-F), (b) calcined (RhPt-C), (c) reduced (RhPt-R), (d) spent after one reaction cycle with S/E=4 (RhPt-4), (e) and (f) spent after the stability test (RhPt-D). Reaction conditions: GHSV=55,000 h⁻¹; S/E=4; Catalyst amount= 170 mg RhPt/La₂O₃.

Anderson et al. [28] reported the presence of this Pt-Rh allows under reducing conditions at high temperature on the Pt-Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂-Al₂O₃ three-way catalysts. This oxygen mobility was also reported by Polychronopoulou et al. [29] on the steam reforming of phenol over Rh/40Mg-20Ce-20Zr-20La-O and He et al. [27] on the steam reforming of ethanol over Pt/CeO₂.

a)



b)

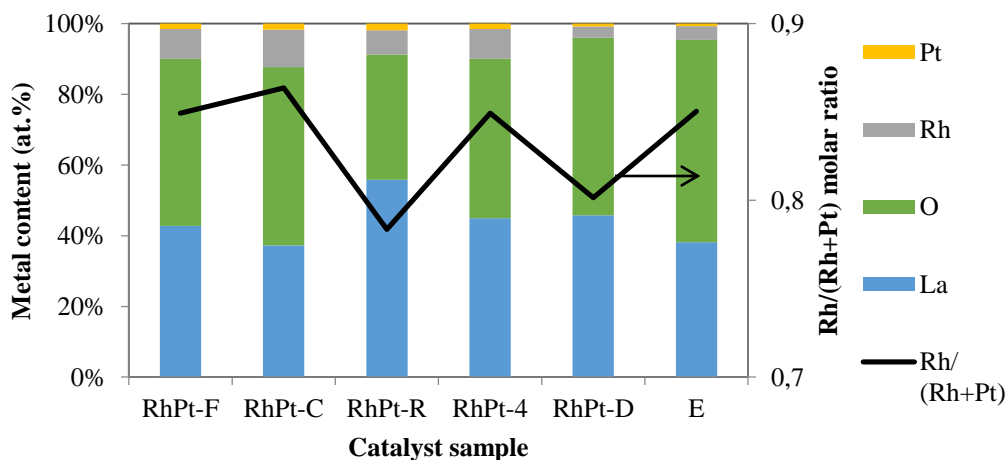


Fig. 2. (a) Particle size distribution and average particle size of fresh (RhPt-F), calcined (RhPt-C), reduced (RhPt-R), spent after one cycle use (RhPt-4), and spent after one reaction cycle with S/E= 4 (RhPt-D) catalyst samples measured by TEM particle counting. (b) Energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) of the catalyst samples by the average of three measurements over a 50 nm probe (E: expected value).

EDX measurements over the fresh and aged Rh₆Pt₂/La₂O₃ catalyst samples are shown in Figure 2b. All of the samples presented element contents similar to the theoretical ones (Expected: Pt: 0.69%; Rh: 3.94%; La: 38.15%; O: 57.22%). Furthermore, the Rh/(Rh+Pt) ratio was close to the expected value of 0.85 in all samples, consistent with a sample containing well-dispersed particles [20,22,30].

3.1.2. XPS

Figure 3 presents XPS spectra of the Rh 3d and the Pt 4f energy levels. The regional spectra were deconvoluted into sets of spin orbital doublets, and the binding energies (BE) are summarized in Table 2. A fresh RhPt/La₂O₃ catalyst sample (RhPt-F) had a single, intense Rh 3d_{5/2} peak at 309.6 eV corresponding to an oxidized Rh³⁺ species linked to the metal precursor [10,31] and consisted of small and homogeneous particles, as was confirmed by TEM (Section 3.1.1). After calcination at 500 °C (RhPt-C), the XPS peak shifted towards 308.5 eV, which indicates the presence of Rh₂O₃ [27]. These species are completely reduced to Rh⁰ after reduction at 700 °C (307.3 eV in RhPt-R sample) and the peak appeared to be less intense and more flattened, again consistent with the particle size increase observed by TEM. Constantinou et al. [24] reported the complete oxidation of Rh on a Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ catalyst after calcination at 750 °C and its subsequent complete reduction after a H₂ pretreatment at 200 °C. Munera et al. [32] observed the same oxidation and reduction cycle for Rh/La₂O₃ after calcination at 550 °C and reduction at 450 °C. In contrast, Avgouropoulos et al. [31] reported the presence of exclusively Rh³⁺ after reduction at 300 °C over CeO₂. Differences in Rh reducibility can be associated to the nature of the support. Constantinou et al. [24] observed that the addition of La to the catalyst promoted the Rh dispersion and increased the basic sites on the catalyst. Consistent with our results, the increase in the basic sites can contribute to the facile reduction of Rh when it comes in contact with H₂.

After reaction, two peaks can be deconvoluted in the Rh 3d_{5/2} signal at 307 and 308 eV (RhPt-4 and RhPt-D in Figure 3 and Table 2) due to the presence of both Rh⁰ and Rh⁺³, which have a similar relative abundance.

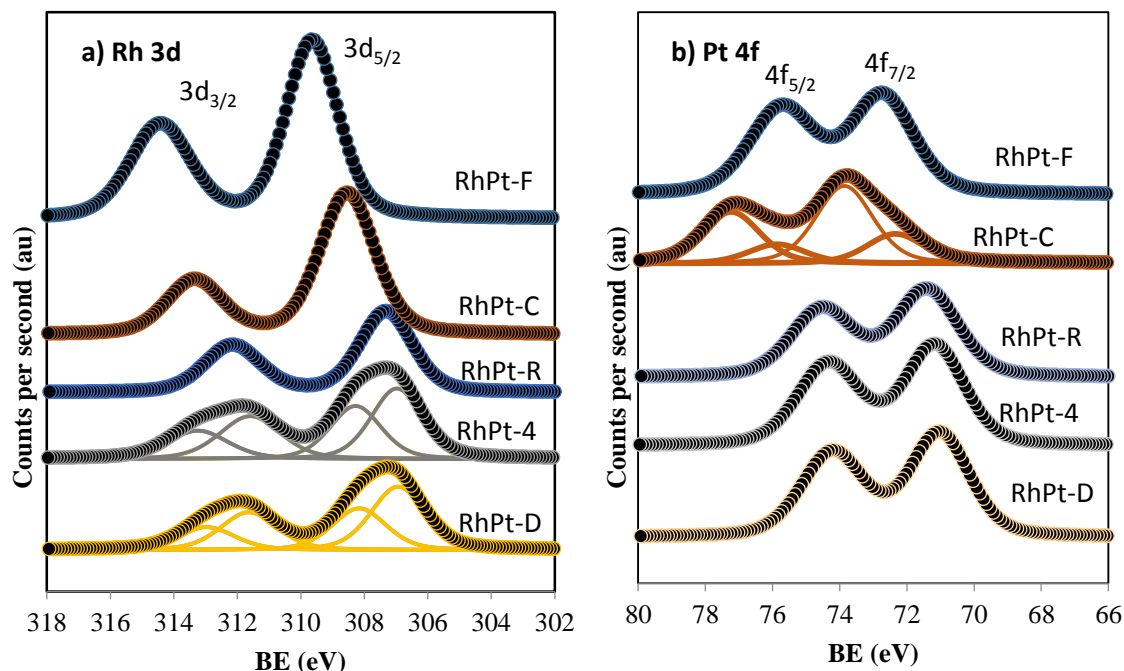


Fig. 3. Rh 3d and Pt 4f XPS spectra of fresh (RhPt-F), calcined (RhPt-C), reduced (RhPt-R), spent after one reaction cycle with S/E=4 (RhPt-4), and spent after the stability test (RhPt-D) catalyst samples.

The presence of similar proportions of reduced and oxidized Rh species on the catalyst after reaction is in agreement with the hypothesis that the small Rh-Pt-Rh₂O₃ alloys can be responsible for the catalytic activity in the steam reforming of ethanol over RhPt/La₂O₃. Furthermore, the partial oxidation of Rh impairs the strong metal support interaction and reduces the noble metal encapsulation [20,27]. The Pt 4f_{7/2} core level of RhPt-F displayed a band at BE=72.7 eV (Figure 3b and Table 2) corresponding to Pt⁺². After calcination (RhPt-C), some of the Pt⁺² was still present, but a band for a more oxidized Pt⁺⁴ appeared (BE=73.9 eV) with a relative abundance of 72 % [31]. When the catalyst was reduced at 500 °C, the entirety of the Pt was completely reduced and a single band at 71.4 eV was

observed. The Pt⁰ state is maintained in aged samples after both one reaction cycle and 120 h of time on stream (TOS) (RhPt-4 and RhPt-D, respectively) in spite of the fact that the RhPt-D was subjected to an air flow after 69 h of TOS. The irreversible H₂ chemisorption on platinum was previously reported by Kaila et al. [20] in a TPR experiment between 50 and 400 °C conducted to a Pt/ZrO₂ catalyst previously calcined at 700 °C. They associated this behavior to an impossibility of Pt to form stable oxides at high temperature²⁰. On the other hand, all of the Pt XPS spectra had a similar profile, indicating that no important changes occurred in the Pt particle distribution. Hence, the slight agglomeration after reductive pretreatment (plotted in Figure 2a) seems to be related to an increase in the Rh particle size, likely after its partial oxidation.

The BE values for the La 3d_{5/2} (Table 2) are consistent with the expected value for La₂O₃ [10, 24]. XPS analysis for C 1s and O 1s did not give a clear indication of any important change in the amount of carbonaceous deposits or the nature of those deposits on the catalyst before and after reaction (not shown).

Table 2. Binding energies (eV) and relative abundance percentage (% , in parentheses) of Rh₆Pt₂/La₂O₃ catalyst samples determined by XPS

Element	Catalyst					Possible chemistry
	RhPt-F	RhPt-C	RhPt-R	RhPt-4	RhPt-D	
Rh 3d _{5/2}	309.6 (100)					RhCl ₃
		308.5 (100)		308.3 (43)	308.2 (40)	Rh ₂ O ₃
			307.3 (100)	307.0 (57)	307.0 (60)	Rh ⁰
Pt 4f _{5/2}	72.7 (100)	72.3 (27)				H ₂ PtCl ₆ , PtO
		73.9 (72)				PtO ₂
			71.4 (100)	71.2 (100)	71.0 (100)	Pt ⁰
La 3d _{5/2}	835.3 (100)	834.5 (100)	835.0 (100)	834.6 (100)	834.6 (100)	La ₂ O ₃

3.1.3. H₂-TPR

H₂ consumption during the TPR of the fresh and spent RhPt/La₂O₃ catalyst is depicted in Figure 4. The RhPt-F sample, which corresponded to a fresh catalyst without any pretreatment, showed reducible species at 205 and 653 °C. The high temperature peak disappeared after calcination at 500 °C (RhPt-C), suggesting that the peak may be related to desorption of the chlorine residues from the precursor salt. All of the catalyst samples showed a hydrogen intake between 150-300 °C. In the RhPt-C, this H₂ intake occurred at both 197 and 228 °C and was represented by 2 peaks, ascribed to the reduction of the Rh₂O₃ particles interacting to different extents with the support (Rh³⁺ species detected by XPS, section 3.1.2) [20]. This two-step reduction of Rh₂O₃ on monometallic calcined Rh catalysts has been reported at 41 and 80 °C on SiO₂ [33], 77 and 137 °C [34] and 20 and 120 °C [35] on CeO₂, and 207 and 277 °C for 0.2% Rh loadings [36], and 150 and 178 °C for 0.6% Rh loadings [36] on La₂O₃. In agreement with our high temperature reduction peaks, Constantinou et al. [24] observed that the reduction temperature increased when La was added to the Rh/ZrCeO catalyst because of the improvement of the metal-support interaction. They also reported that after H₂ reduction of Rh₂O₃ particles, at temperatures lower than 200 °C, atomic hydrogen species chemisorbed on Rh_x⁰ can spill over from the metal to the support, partially reducing the last one [24]. This partial reduction can be also happened in the current TPR experiments.

After reduction at 700 °C (RhPt-R in Figure 4), the Rh₂O₃ species was reduced at approximately 200 °C and showed only one main peak. When studying the behavior of reducible species on bimetallic RhPt/ZrO₂ catalysts, Kaila et al. [20] concluded that the presence of Pt makes reducible Rh species more stable, but lower in quantity due to Rh-Pt cluster formation. This behavior is reflected in a single peak in the TPR experiments. The RhPt/La₂O₃ catalyst synthesized in this

work presented highly stable reducible species likely because of the stabilizing effect of the Pt and La on the Rh oxides.

The H₂-TPR of the spent RhPt/La₂O₃ catalyst is shown in Figure 4. The reduction of the Rh₂O₃ species occurs in one step at higher temperatures than the fresh samples and the peaks are broader. The hydrogen intake capacity of RhPt-4 (8 μmol H₂/g_{cat}) increased compared to RhPt-R (7.5 μmol H₂/g_{cat}) due to the increase in the amount of Rh³⁺ species after reaction (section 3.1.2).

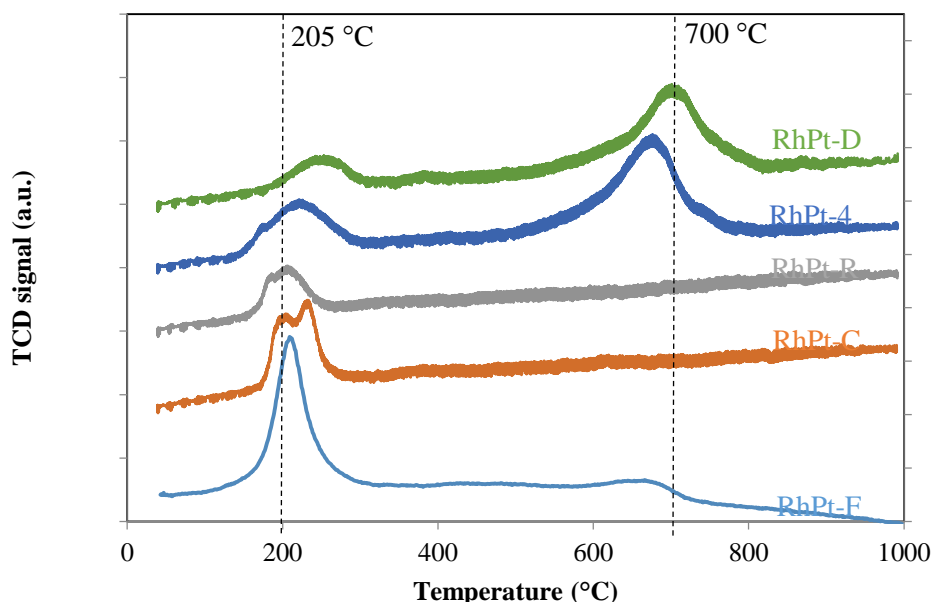


Fig. 4. TPR profiles of the Rh₆Pt₂/La₂O₃ catalyst samples: fresh (RhPt-F), calcined (RhPt-C), reduced (RhPt-R), spent after one reaction cycle with S/E =4 (RhPt-4), and spent after the stability test (RhPt-D).

The hydrogen intake capacity decreased for the RhPt-D (5.4 μmol H₂/g_{cat}), however, most likely due to the presence of carbonaceous deposits that block the H₂-metal interaction. In addition, an intense high temperature peak appeared in the aged samples. The stability of this peak increased in the RhPt-D, shifting their peak temperature from 676 to 701 °C. To evaluate the nature of this peak, H₂-TGA was conducted on the RhPt-D under the same TPR conditions and the outlet gas was

analyzed by GC (Figure S1, supplementary data). A 6.5 % weight loss was found, and the apparition of CO₂, CO, and H₂O, as well as the decrease of H₂ flow were detected at 725 °C. These results indicate that some species are being reduced while carbonaceous residues are being combusted from the catalyst surface. Therefore, the La₂O₃ support can be being reduced and providing oxygen for the carbon combustion and H₂O formation, in agree with that oxygen mobility from La-contained supports reported by Constantinou et al. [24] and Polychronopoulou [14, 28].

3.1.4. TGA

The amount and stability of the carbonaceous residues on the RhPt/La₂O₃ catalyst were studied by oxidative thermogravimetric analysis (TGA). Figure 5 shows the weight loss vs. temperature profile of the fresh and spent catalyst samples in three separate regions: $\Delta T_1 = 25\text{-}200$ °C for water and moisture evaporation, $\Delta T_2 = 200\text{-}600$ °C for less stable deposits, and $\Delta T_3 = 600\text{-}1000$ °C for more stable deposits. The amount of weight loss and the main combustion peak for each region are listed in Table 3. The largest weight loss recorded for RhPt-F was due to water and moisture desorption (ΔT_1) and the burning of the metal precursor at 331 °C (ΔT_2). Mass loss for RhPt-C was almost negligible in ΔT_1 and lower in ΔT_2 regions compared to the fresh catalyst (RhPt-F), but some precursor residues were still present.

Nevertheless, H₂ treatment at 700 °C completely burned all of the precursor salts, leading to a catalyst surface free of combustible materials that could interfere with the reaction (RhPt-R in Figure 5 and Table 3). The RhPt-7 (sample used in one reaction cycle with S/E=7) and the spent RhPt-D samples did not display any oxygen reactivity until the temperature reached 675 °C, where both started to lose mass until they reached stabilization at approximately 860 °C. This desorption process had a main peak at ca. 755 °C and very similar losses in weight were

observed for both spent samples (RhPt-7 and RhPt-D). These stable carbon deposits can be formed by the Boudouard reaction ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$)[37].

Table 3. Weight loss and main combustion peak of fresh and spent catalyst samples

Sample	Weight loss (%)			Maximun oxidation temperature (°C)		
	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3
RhPt-F	3.12	10.16	1.27	-	331	-
RhPt-C	0.25	3.16	1.21	-	323	-
RhPt-R	0.00	0.00	0.16	-	-	-
RhPt-7	0.00	0.00	3.50	-	-	755
RhPt-D	0.07	0.07	3.59	-	-	758

$\Delta T_1=26-200\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T_2=200-600\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T_3=600-1000\text{ }^\circ\text{C}$

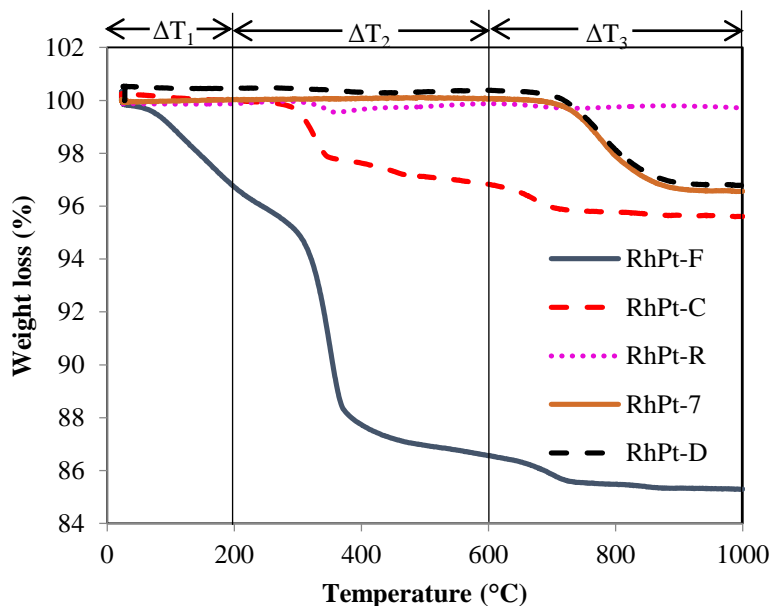


Fig. 5. TGA analysis of Rh₆Pt₂/La₂O₃ catalyst samples: fresh (RhPt-F), calcined (RhPt-C), reduced (RhPt-R), spent after one reaction cycle with S/E=4 (RhPt-4), and spent after the stability test (RhPt-D). ΔT_1 [26-200 °C], ΔT_2 [200-600 °C], ΔT_3 [600-1000 °C].

3.2 Catalytic activity for the steam reforming of ethanol by RhPt/La₂O₃

3.2.1. Influence of the catalyst

Blank tests in an empty reactor (thermal homogeneous reaction) and over a La₂O₃ support were carried out in the reaction system under the same conditions as the catalytic tests. The ethanol conversion and product distribution are shown in Table 4. Ethanol conversion was over 90% when the reactor was empty, and although some H₂, CH₄, CO, and CO₂ appeared at higher temperatures, the product distribution agrees with the decomposition (eq. 6, 10 and 13) and dehydration (eq. 4 and 14) reactions [7]:



The presence of the La₂O₃ support did not enhance the reforming reactions, instead showing a similar product distribution to the empty reactor test. However, other compounds such as ethylene and ethane not quantified in this study can be being formed during the blank test, which can show differences between the two different blank tests [7]. When the RhPt/La₂O₃ catalyst was loaded, H₂ production approached equilibrium with total ethanol conversion at temperatures above 600 °C (Table 4). At 500 °C, CO yield appeared higher than equilibrium (0.85 vs. 0.25, Table 4), whereas the other products kept lower. This behavior can indicate the presence of several intermediate reactions. For instance, CO can be being produced by the reforming of acetaldehyde (eq. 15) [11] and H₂ can be participating in the CO methanation (eq. 21) [6], only favored at low temperatures.



Table 4. Comparison of blank and catalytic test on the steam reforming of ethanol

Catalyst sample	T (°C)	Ethanol conversion (%)	Mole product/mole ethanol consumed				
			H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	CH ₃ CHO
Blank test (thermal reactions)	500	93	0	0	0	0.13	8E-04
	600	95	0.08	0	0.02	0.17	1E-03
	700	96	0.51	0.86	0.06	0.19	2E-03
La ₂ O ₃	500	94	0.02	0	0.02	0.18	8E-04
	600	96	0.34	0	0.04	0.18	2E-03
	700	96	0.64	0.72	0.08	0.18	2E-03
RhPt/La ₂ O ₃	500	98	1.02	0.81	0.06	0.42	7E-04
	600	100	3.53	1.13	0.10	0.74	3E-05
	700	100	4.69	1.33	0.23	0.85	4E-06
Equilibrium values	500	100	2.53	0.25	0.80	0.95	0.00
	600	100	4.06	0.90	0.32	0.84	0.00
	700	100	4.58	1.33	0.02	0.65	0.00

Reaction conditions: GHSV = 55,000 h⁻¹. S/E=3. Carrier amount = 123.8 mg La₂O₃. Catalyst amount = 185 mg RhPt/La₂O₃.

3.2.2. Variation of water and ethanol initial concentrations

Because the water concentration in ecological fuels from vegetable biomass fermentation may vary depending on the characteristics of production, the effect of variations in water and ethanol concentrations was evaluated in the steam reforming of ethanol over RhPt/La₂O₃. These variation studies enabled us to find

those conditions that maximize H₂ selectivity and minimize CO and CH₄ production under complete ethanol conversion.

3.2.2.1. The effect of water

The effect of water on the steam reforming of ethanol over the RhPt/La₂O₃ catalyst was evaluated for a 3.5 mol% ethanol sample according to the reaction conditions shown in Table 1. Table 5 shows the ethanol conversion and Figure 6 displays the product distribution after the SRE at different temperatures when H₂O was varied from 12.5 to 26.3 mol% (Table 1). According to the thermodynamics of the reaction, H₂ production is favored at high temperatures with an excess of water.

Table 5. Influence of ethanol and water initial concentration on ethanol conversion

	Ethanol conversion (%)		
	Reaction temperature (°C)		
	500	600	700
<i>y</i> _{water, in} (molar frac)	<i>y</i> _{ethanol, in} =cte=0.035		
0.12	0.981	1.000	1.000
0.15	0.973	0.981	0.987
0.21	0.985	1.000	1.000
0.25	0.971	0.974	0.994
0.26	0.970	0.974	0.993
<i>y</i> _{ethanol, in} (molar frac)	<i>y</i> _{water, in} =0.21		
0.026	0.966	0.974	0.998
0.030	0.970	0.985	0.998
0.037	0.980	0.992	1.000
0.047	0.981	0.996	1.000
0.061	0.983	0.998	1.000

Reaction conditions according to Table 1

Sun et al. [18] reported the highest H₂ yield and lower CO production at $T > 627$ °C and $S/E > 6$ in the thermodynamic analysis of the SRE. However, further increases in water concentration above 26 mol% led to a slight decrease in the H₂ yield (Figure 6) and ethanol conversion (Table 5). Verónica et al. [39] also reported this negative effect over Ni(II)-Al(III). That decrease was attributed to a competition between ethanol and water for the same active sites. Similarly, previous studies by Simson et al. [11] observed a decline in both ethanol and acetaldehyde reaction rates in the SRE using a RhPt catalyst for molar fractions of water greater than 14%. According to the thermodynamic evaluation, the WGSR is favored by H₂O concentration and disfavored by temperature. In this way, the contribution of the WGSR to the H₂ production in the SRE can be established by high CO₂/CO ratio and high H₂ yields [40].

According to Figure 6, H₂ yields were close to equilibrium values and CO₂/CO ratio continuously increased with H₂O and with temperature until 600 °C, from which they remained almost constant. This suggests that the WGSR may mostly contribute to H₂ production at temperatures until 600 °C and higher H₂O concentrations. When water molar fractions are greater than 26% the competition with ethanol by the catalyst active sites affects the ethanol conversion, due to the higher stoichiometry of the SRE towards H₂, thereby decreasing H₂ production. At higher temperature (above 700 °C) the SRE are the primary reaction and the negative effect of water excess is lower (Figure 6c).

In general, the maximum ethanol conversion and H₂ yield were observed at approximately 21 mol% H₂O in the temperature range of 500-700 °C and 3.5 mol% ethanol was fed into the reactor. These conditions corresponded to an $S/E=5.7$.

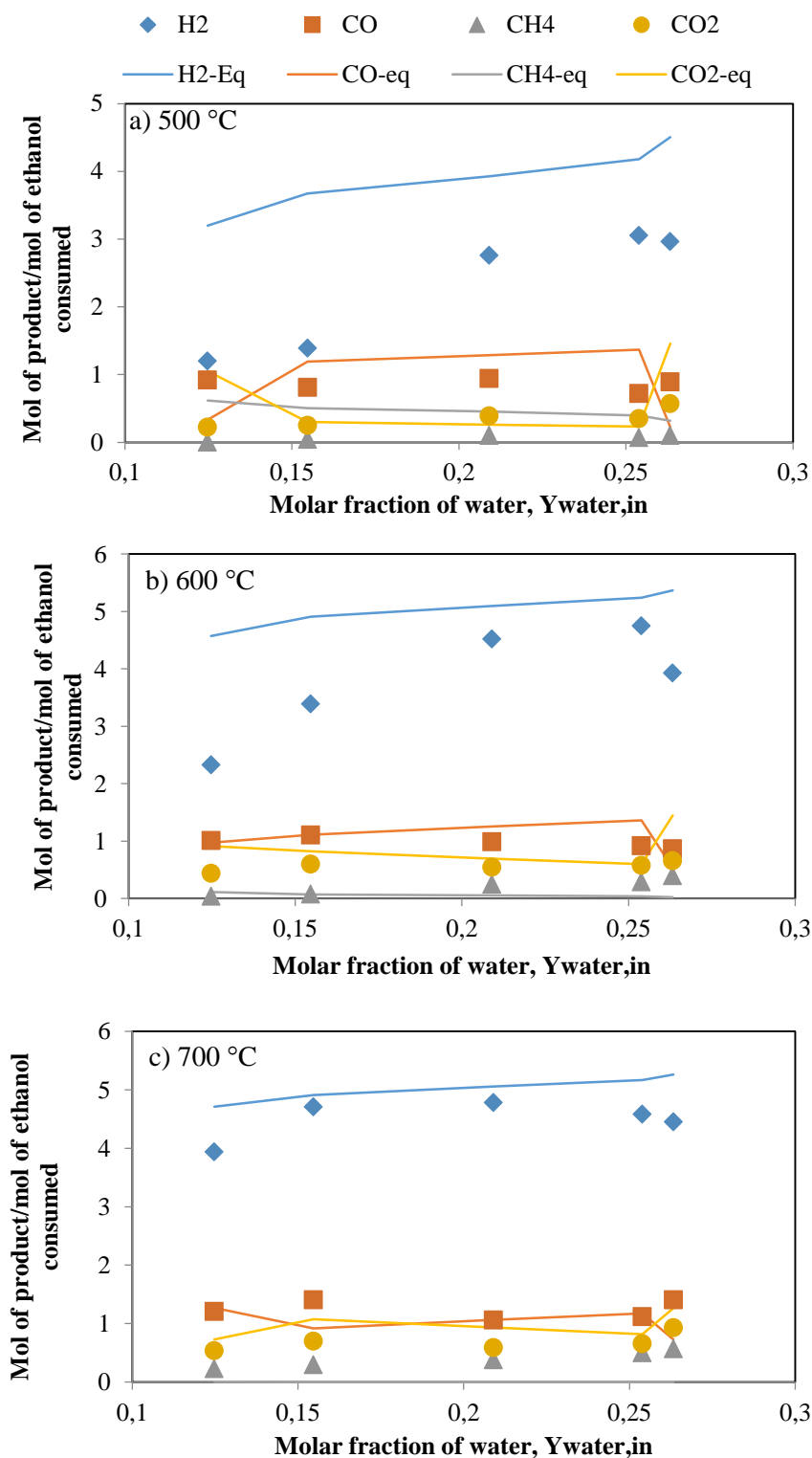


Fig. 6. Selectivity of H₂, CO, CO₂ and CH₄ vs. water molar fraction and temperature in the steam reforming of ethanol over the Rh₆Pt₂/La₂O₃ catalyst. For reaction conditions, refer to Table 1.

3.2.2.2. The effect of ethanol

Variation in the ethanol concentration between 2.6 and 6.1 mol% was evaluated with a constant water concentration of 21 mol% according to Table 1. Table 5 and Figure 7 show the ethanol conversion and product selectivity, respectively, in the SRE using the RhPt/La₂O₃ catalyst. The results show that higher temperature and higher concentrations of ethanol lead to increased ethanol conversion (Table 5) [11]. At 500 °C, H₂ selectivity tended to decrease, consistent with the thermodynamic prediction. At 700 °C, however, H₂ selectivity reached its maximum and did not appear to be affected by the initial concentration of ethanol (Figure 7). The same stable trend was observed for the other reforming products, which likely shows that there are enough active sites on the catalyst for reforming of all of the reactants. The H₂/CO ratio of these experiments is shown in Table 6, where the highest ratio (5.17) was obtained when 21 mol% H₂O and 3 mol% C₂H₅OH were used (S/E=7) at 600 °C. These conditions were selected for further catalyst stability tests, likely as a consequence of the highest contribution of both, SRE and WGS.

There is a variety of studies reporting active catalysts for the SRE. Ni et al. [7] reviewed them in 2007 and reported comparison tables for both noble metals and non-noble metals catalysts. The superior catalytic activity of the Rh-based catalysts was noticeable, with metal loading between 1 and 3 wt%, ethanol conversion approaching 100 %, and H₂ selectivity above 60 % at temperatures higher than 400 °C, depending on the reaction conditions and the catalyst support [7]. Table 7 compares the catalytic results obtained in this work with other Rh-based catalytic systems for the SRE reported recently on the literature.

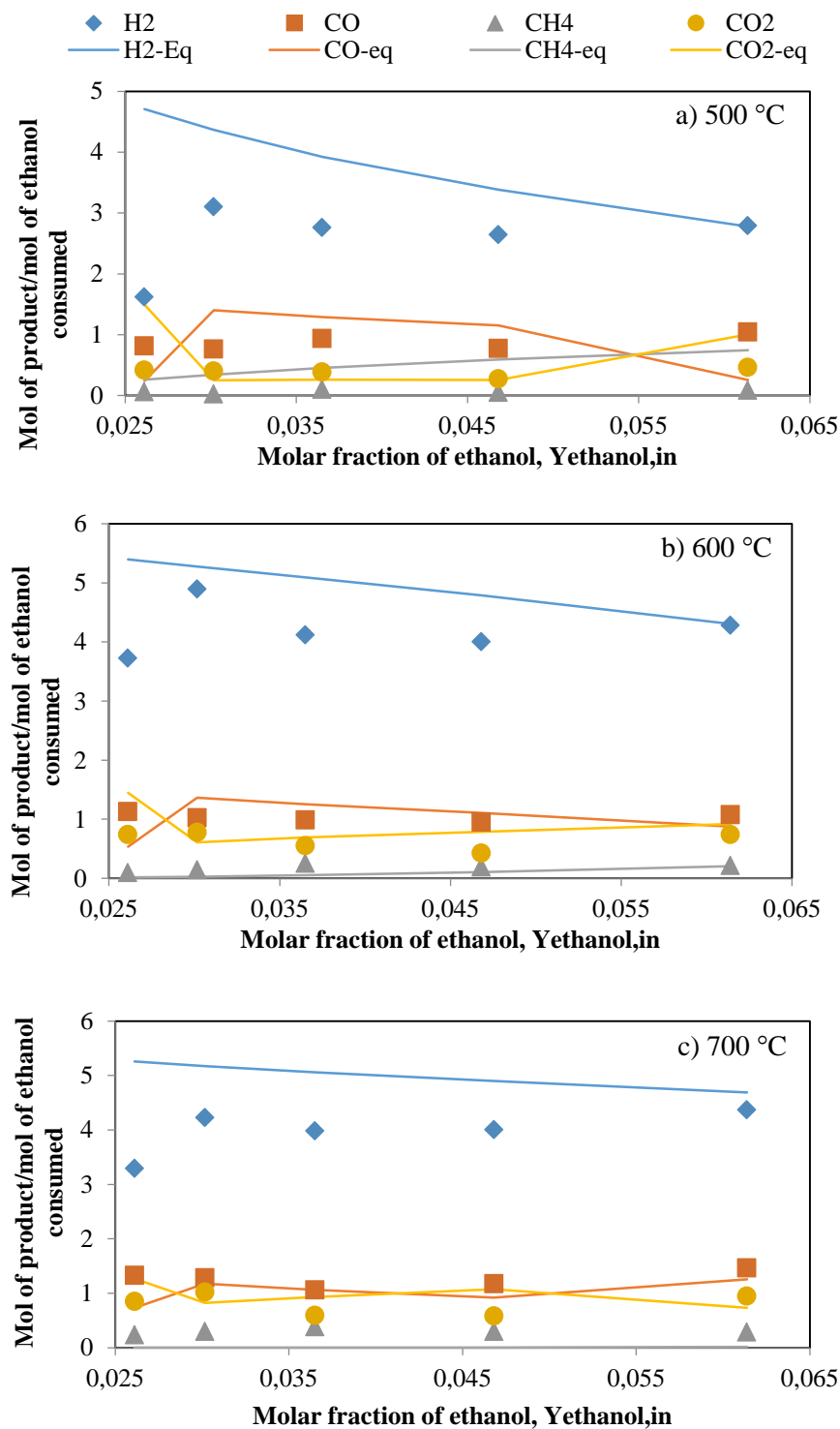


Fig. 7. Selectivity of H₂, CO, CO₂ and CH₄ vs. ethanol molar fraction and temperature in the steam reforming of etanol over the Rh6Pt2/La2O3 catalyst. For reaction conditions, refer to Table 1.

Although reaction conditions are variable, all the catalytic systems are very active for the ethanol reforming. New designs as monolith and micro-channel reactors presented very different flow and mass control regimes which make them difficult to compare to packed bed reactors (PBR). Even though, the current catalyst presented the highest H₂ selectivity. Several factors can improve the catalyst performance, such as the high Rh loading, the Rh/(Rh+Pt) ratio (0.85), and the highly basic support. As it was presented in section 3.1, Rh and Pt are likely forming small Rh-Pt-Rh₂O₃ alloys acting as active sites.

Table 6. H₂/CO ratio for the test with water molar fraction constant

Y _{water}	Y _{ethanol}	H ₂ /CO ratio		
		500°C	600°C	700°C
0.21	0.026	1.99	3.64	3.98
0.21	0.030	4.06	5.17	4.86
0.21	0.037	2.94	4.57	5.63
0.21	0.047	3.43	4.62	5.11
0.21	0.061	2.67	4.34	4.35

The presence of these alloys depends on the appropriate Rh/Pt ratio and the ease of Rh to form Rhⁿ⁺ species under the reaction conditions. Polychronopoulou et al. [14] reported that the addition of La to Rh/Mg-Ce-Zr-O improved the catalyst performance on the steam reforming of phenol due to an increase in Rhⁿ⁺ species promoted by the higher oxygen mobility between the support and the metal. Lanthana appears to highly promote the oxygen mobility necessary to produce the partially oxidized Rh-Pt alloys. Kaila et al. [20] evaluated the effect of Rh/(Rh+Pt) ratio on the autothermal reforming of simulated gasoline over RhPt/ZrO₂. They found a better catalyst performance when this ratio was about 0.7. In this way, further studies with several loadings of Rh and Pt are being tested in our laboratory to optimize the metal loadings and evaluate the effect of Rh/Pt ratio on catalytic activity and selectivity for the steam reforming of ethanol over RhPt/La₂O₃.

3.3. Stability tests

The RhPt/La₂O₃ stability towards the steam reforming of ethanol (SRE) was studied when 3 mol% C₂H₅OH and 21 mol% H₂O were feed into the reactor at 600 °C and a space velocity of 55,000 h⁻¹. The product distribution vs. TOS is shown in Figure 8. The RhPt/ La₂O₃ catalyst reformed the ethanol/water mixture during the first 18 h with complete ethanol conversion, low acetaldehyde production, and an H₂ stream of approximately 50 mol%. However, an elevated CH₄ generation (over 20 mol%) was constant during the 18 h period. This CH₄, produced by the decomposition of the ethanol at higher temperatures, is likely related to slow methane reforming as the rate determining step [40]. A slight decrease in ethanol conversion was detected after 18 h (99.4%), with a small reduction in CH₄ production.

This reduction in ethanol conversion may be related to a porous occlusion in the active phase by carbon deposits. A rapid decline in the H₂ and CH₄ output and a slight increase in the acetaldehyde production were observed after 42 h. This change in catalytic product distribution could be due to a major porous occlusion because the carbonaceous species formed have less time to form desirable products [41]. The change could also be due to changes in the catalyst chemistry that could affect the reaction pathway [12]. At that point, the catalyst was subjected to a 3 h flow of H₂, after which the reaction was restarted. Although the H₂ yield rose from 38 to 60 mol% and the ethanol conversion reached 100% again, in the next 16 h of TOS the reduction in ethanol conversion was faster and some changes in the product distribution were observed. For example, the production of CO and C₂H₄O increased and the production of CH₄ declined, which can again suggest changes in the catalyst chemistry.

To evaluate another reactivation method, the catalyst was subjected to 2 h of air flow after 67 h of TOS. This reactivation method allowed total ethanol conversion to

be maintained during the next 46 h. H₂ yield approached equilibrium (73 mol%) and CH₄ production decreased, suggesting the presence of more active phase in the catalyst. After 118 h of TOS, a slight catalyst deactivation was again observed, but product distribution was not affected.

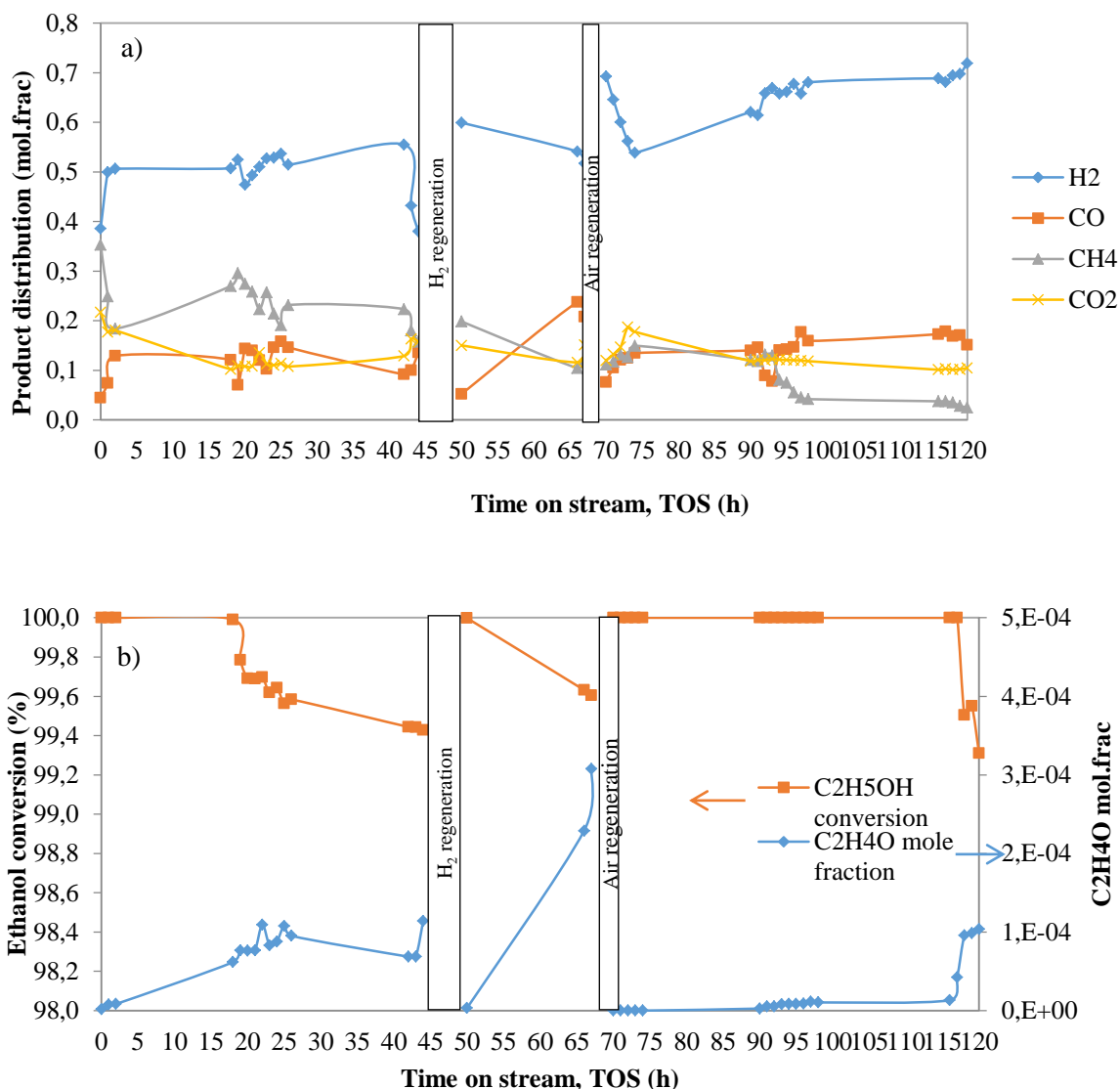


Fig. 8. (a) Product distribution (mole fraction) of H₂, CO, CO₂ and CH₄ and (b) ethanol conversion (%) and mole fraction of acetaldehyde (C₂H₄O) for the stability test of Rh₆Pt₂/La₂O₃ on the steam reforming of ethanol. Reaction conditions: 3.5 mol% ethanol, 21 mol% water, GHSV [55,000 h⁻¹, and 127 mg of catalyst at 600 °C. H₂ regeneration after 44 h: 3 h of H₂ flow at 700 °C. Air regeneration after 67 h: 3 h of air flow at 650 °C.

The increased stability and H₂ yield of the bimetallic RhPt catalyst compared to the monometallic Ru over ZrO₂ catalysts was previously reported by Gutierrez et al. [42] for the autothermal reforming of ethanol. Kaila et al. [20] ascribed this behavior to a possible formation of a more stable Rh_xPt_{1-x}-Rh₂O active phase. Although the current RhPt/La₂O₃ catalyst remained active during the stability test with an ethanol conversion rate of over 99%, some changes in the product distribution with time, and after different regeneration processes, can give information about the active sites and the deactivation mechanisms. Pereira et al. [33] reported that the Co-Rh/SiO₂ catalytic activity was recovered by air regeneration in the oxidative SRE. They also found that CH₄ production was drastically reduced compared to fresh catalyst with the consequent increase in the yield of CO, which suggested an increase in the reforming activity of the catalyst after the air treatment. Simson et al. [12] studied the deactivation and regeneration of a bimetallic RhPt catalyst in the steam reforming of sulfur-containing gasoline (E85). Again, air regeneration allows for the recovery of the catalytic activity. Although the recovery of activity using air regeneration of aged catalyst has been ascribed to the oxidation of carbonaceous deposits [33] that can act to expose the active metals again, several authors have also reported that a change in the catalyst chemistry can be mostly responsible for the regeneration [12,22, 28].

Given that the characterization of the aged catalyst (RhPt-D) did not show a significant increase in carbon deposits compared to the catalyst after one reaction cycle (TPR and TGA results, sections 3.1.3-3.1.4), the deactivation/reactivation cycle in the catalyst can be ascribed to changes in the catalyst chemistry associated with small Rh-Pt-Rh₂O₃ alloys acting as active sites (XPS results, section 3.1.2). Therefore, air reactivation allows us to control possible negative effects caused by changes in the Rh oxides that are formed, thus providing major stability to the bimetallic Rh-Pt/La₂O₃ catalyst. Longer stability tests and other reactivation mechanisms are currently ongoing in our laboratory.

Table 7. Comparison of various catalytic systems for the steam reforming of ethanol (SRE).

Description	This Work ¹	Otros Autores			
		Campos-Skrobot (2008) [6]	Birot (2008) [7]	Simson (2009) [3]	Peela (2011) [8]
Metal(s)	RhPt	Rh	Rh	RhPt	Rh
Support	La ₂ O ₃	Zeolite NaY	Ce _x Zr _{1-x} O ₂	N.A.	CeO ₂ /Al ₂ O ₃
Rh loading (wt.%)	6	5	1	4	2
Reactor Type	PBR ²	PBR ²	PBR ²	Monolítico	Micro-canales
S/E³	5.7	3-10	4-8	3	6
T (°C)	600	300	600	650	600
Conversión of ethanol (%)	98.5	90-97	100	91.58	100
H₂ (mol/mol)	5.3	4	3.2-3.6	3.34	4.9
CO (mol/mol)	1.02	N.A. ⁴	0.21-0.44	0.67	0.6
CH₄ (mol/mol)	0.15	N.A. ⁴	0.38-0.5	0.09	0.24

¹ Reaction conditions: 3.5 mol% ethanol, 21 mol% water, Space velocity (GHSV)= 55,000 h⁻¹, y 127 mg of catalyst.

² PBR: Packed bed reactor

³ S/E = steam/ethanol molar ratio

⁴ N.A.: not applicable

Conclusions

The steam reforming of ethanol was accomplished over a RhPt/La₂O₃ catalyst under bulk mass transfer conditions. During the reaction, Rh was partially oxidized in the reducing environment, likely due to oxygen mobility from the lanthana support, which led to the formation of more exposed Rh-Pt-Rh₂O₃ particles. These Rh-Pt-Rh₂O₃ particles might act as active sites in the reaction.

The variation of the initial concentrations of water and ethanol showed a complete ethanol conversion and a maximum H₂/CO ratio when 21 mol% H₂O and 3 mol% C₂H₅OH (S/E=7) were used in the SRE over RhPt/La₂O₃ at 600 °C. At higher temperatures, the concentration of CH₄ increased, likely because the ethanol decomposition towards methane was faster than the subsequent methane reforming, which became the limiting step.

The catalyst remained active with an ethanol conversion above 99 % during the 120 h stability test at these favorable reaction conditions. Nevertheless, the catalyst was treated with either H₂ or air flow when changes in product distribution were detected. Although initial catalytic activity was recovered after H₂ regeneration, a faster deactivation occurred. On the contrary, air treatment completely recovered the catalytic activity, increased the catalyst stability and H₂ selectivity, and decreased CH₄ generation. The favorable recovery after air treatment is most likely due to both the burning of the carbonaceous residues and the regeneration of the Rh-Pt-Rh₂O₃ active sites.

Acknowledgments

The authors are grateful to the Universidad de La Sabana for the financial support of this work through the ING-120 project. We are also grateful to Professor Robert Farrauto from Columbia University (New York, USA) for his collaboration on catalyst

characterization. Luis F. Cordoba is thankful to the Universidad Nacional de Colombia.

References

- [1] Lopez Sastre JA, San José Alonso J, Romero-Ávila García C, Lopez Romero-Ávila EJ, Rodríguez Alonso C. A study of the decrease in fossil CO₂ emissions of energy generation by using vegetable oils as combustible. *Build Environ* 2003;38:129-33.
- [2] Lior N. Energy resources and use: The present situation and possible paths to the future. *Energy* 2008;33:842-57.
- [3] Panwar NL, Kaushik SC, Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renew Sust Energ Rev* 2011;15:1513-24.
- [4] Goltsov VA, Veziroglu TN, Goltsova LF. Hydrogen civilization of the future - A new conception of the IAHE. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:153-9.
- [5] Heck RM, Farrauto RJ. *Catalytic air pollution control*. 3th ed. New York: Wiley; 2009.
- [6] Birot A, Epron F, Descorme C, Duprez D. Ethanol steam reforming over Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Impact of the CO–CO₂–CH₄ interconversion reactions on the H₂ production. *Appl Catal B* 2008;79:17-25.
- [7] Ni M, Leung DY, Leung MKH. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:3238-47.
- [8] Casanovas A, de Leitenburg C, Trovarelli A, Llorca J. Catalytic monoliths for ethanol steam reforming. *Catal Today* 2008;138:187-92.
- [9] Koh ACW, Chen L, Leong WK, Ang TP, Johnson BFG, Khimyak T, Lin J. Ethanol steam reforming over supported ruthenium and ruthenium-platinum catalysts: Comparison of organometallic clusters and inorganic salts as catalyst precursors. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:5691-703.
- [10] Múnera JF, Carrara C, Cornaglia LM, Lombardo EA. Combined oxidation and reforming of methane to produce pure H₂ in a membrane reactor. *Chem Eng J* 2010;161:204-11.

- [11] Simson A, Waterman E, Farrauto R, Castaldi M. Kinetic and process study for ethanol reforming using a Rh/Pt washcoated monolith catalyst. *Appl Catal B* 2009;89:58-64.
- [12] Simson A, Farrauto R, Castaldi M. Steam reforming of ethanol/gasoline mixtures: Deactivation, regeneration and stable performance. *Appl Catal B* 2011;106:295-303.
- [13] Liguras DK, Kondarides DI, Verykios XE. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Appl Catal B* 2003;43:345-54.
- [14] Polychronopoulou K, Efstathiou AM. Spillover of labile OH, H, and O species in the H₂ production by steam reforming of phenol over supported-Rh catalysts. *Catal Today* 2006;116:341-347.
- [15] Kalamaras CM, Americanou S, Efstathiou AM. "Redox" vs "associative formate with -OH group regeneration" WGS reaction mechanism on Pt/CeO₂: Effect of platinum particle size. *J Catal* 2011;279:287-300.
- [16] Cobo M, Quintero A, Correa CMd. Liquid phase dioxin hydrodechlorination over Pd/ γ -Al₂O₃. *Catal Today* 2008;133-135:509-19.
- [17] Sahoo DR, Vajpai S, Patel S, Pant KK. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst. *Chem Eng J* 2007;125:139-47.
- [18] Sun S, Yan W, Sun P, Chen J. Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production. *Energy* 2012;44:911-24.
- [19] Irusta S, Múnera J, Carrara C, Lombardo EA, Cornaglia LM. A stable, novel catalyst improves hydrogen production in a membrane reactor. *Appl Catal A* 2005;287:147-58.
- [20] Kaila RK, Gutiérrez A, Slioor R, Kemell M, Leskelä M, Krause AOI. Zirconia-supported bimetallic RhPt catalysts: Characterization and testing in autothermal reforming of simulated gasoline. *Appl Catal B* 2008;84:223-32.

- [21] Ghelamallah M, Granger P. Impact of barium and lanthanum incorporation to supported Pt and Rh on α -Al₂O₃ in the dry reforming of methane. *Fuel* 2012;97:269-76.
- [22] Araque M, Vargas JC, Zimmermann Y, Roger A-. Study of a CeZrCoRh mixed oxide for hydrogen production by ethanol steam reforming. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:1491-502.
- [23] Cornaglia LM, Múnera J, Irusta S, Lombardo EA. Raman studies of Rh and Pt on La₂O₃ catalysts used in a membrane reactor for hydrogen production. *Appl Catal A* 2004;263:91-101.
- [24] Constantinou DA, Álvarez-Galván MC, Fierro JLG, Efstathiou AM. Low-temperature conversion of phenol into CO, CO₂ and H₂ by steam reforming over La-containing supported Rh catalysts. *Appl Catal B* 2012;117-118:81-95.
- [25] Kakati N, Maiti J, Lee SH, Yoon YS. Core shell like behavior of PdMo nanoparticles on multiwall carbon nanotubes and their methanol oxidation activity in alkaline medium. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:19055-19064.
- [26] Teliz E, Díaz V, Pérez I, Corengia M, Zinola CF. Carbon supported Pt, Ru and Mo catalysts for methanol electrooxidation. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:14761-8.
- [27] Karatzas X, Jansson K, González A, Dawody J, Pettersson LJ. Autothermal reforming of low-sulfur diesel over bimetallic RhPt supported on Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂, SiO₂ and TiO₂. *Appl Catal B* 2011;106:476-87.
- [27] He Z, Yang M, Wang X, Zhao Z, Duan A. Effect of the transition metal oxide supports on hydrogen production from bio-ethanol reforming. *Catal Today* 2012;194:2-8.
- [28] Anderson JA, Daley RA, Christou SY, Efstathiou, AM. Regeneration of thermally aged Pt-Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂-Al₂O₃ model three-way catalysts by oxychlorination treatments. *Appl Catal B* 2006;64:189-200.

- [29] Polychronopoulou K, Giannakopoulos K, Efstathiou AM. Tailoring MgO-based supported Rh catalysts for purification of gas streams from phenol. *Appl Catal B* 2012;111-112:360-375.
- [30] He Z, Yang M, Wang X, Zhao Z, Duan A. Effect of the transition metal oxide supports on hydrogen production from bio-ethanol reforming. *Catal Today* 2012;194:2-8.
- [31] Bepalko N, Roger A, Bussi J. Comparative study of NiLaZr and CoLaZr catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of CO₂ injection to the gas reactants. Evidence of Rh role as a promoter. *Appl Catal A* 2011;407:204-10.
- [32] Avgouropoulos G, Papavasiliou J, Ioannides T. Hydrogen production from methanol over combustion-synthesized noble metal/ceria catalysts. *Chem Eng J* 2009;154:274-80.
- [33] Múnera JF, Irusta S, Cornaglia LM, Lombardo EA, Vargas Cesar D, Schmal M. Kinetics and reaction pathway of the CO₂ reforming of methane on Rh supported on lanthanum-based solid. *J Catal* 2007;245:25-34.
- [34] Pereira EB, Homs N, Martí S, Fierro JLG, Ramírez de la Piscina P. Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO₂, Co-Rh/SiO₂ and Co-Ru/SiO₂ catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes. *J Catal* 2008;257:206-14.
- [35] Utaka T, Okanishi T, Takeguchi T, Kikuchi R, Eguchi K. Water gas shift reaction of reformed fuel over supported Ru catalysts. *Appl Catal A* 2003;245:343–351
- [36] Djinović P, Batista J, Pintar A. Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: Methane reforming with CO₂ using a novel and thermally stable Rh-CeO₂ catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:2699-707.

- [37] Irusta S, Cornaglia LM, Lombardo EA. Hydrogen production using Ni-Rh on La₂O₃ as potential low-temperature catalysts for membrane reactors. *J Catal* 2002;210:7-16.
- [38] Srisiriwat N, Therdthianwong S, Therdthianwong A. Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ catalysts promoted by CeO₂, ZrO₂ and CeO₂-ZrO₂. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:2224-34.
- [39] Verónica M, Graciela B, Norma A, Miguel L. Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor. kinetic study. *Chem Eng J* 2008;138:602-7.
- [40] Llera I, Mas V, Bergamini ML, Laborde M, Amadeo N. Bio-ethanol steam reforming on Ni based catalyst. kinetic study. *Chem Eng Sci* 2012;71:356-66.
- [41] Cavallaro S, Chiodo V, Freni S, Mondello N, Frusteri F. Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC. *Appl Catal A* 2003;249:119-28.
- [42] Gutierrez A, Karinen R, Airaksinen S, Kaila R, Krause AOI. Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:8967-77.
- [43] Campos-Skrobot FC, Rizzo-Domingues RCP, Fernandes-Machado NRC, Cantão MP. Novel zeolitesupported rhodium catalysts for ethanol steam reforming. *J Power Sources* 2008;183:713-6.
- [44] Peela NR, Mubayi A, Kunzru D. Steam reforming of ethanol over Rh/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in a microchannel reactor. *Chem Eng J* 2011;167:578-87.

1.6. Conclusiones

- El catalizador RhPt/La₂O₃ fue evaluado en el RVE para la producción de H₂ donde a conversión completa de etanol, una relación máxima de H₂/CO se presenta para una relación de vapor de agua/etanol 1:7, es decir, 21% mol de agua y 3% mol etanol a 600 °C. A temperaturas más altas la formación de CH₄ se incrementa posiblemente debido a que la descomposición del etanol hacia el metano ocurre más rápido que la posterior reformación, lo cual indica que la reacción de descomposición del etanol podría considerarse como limitante en el mecanismo de reacción.
- Durante el reformado de etanol en ambiente reducido se evidencia que el Rh se oxida parcialmente, probablemente debido a la movilidad del oxígeno proveniente del soporte (La₂O₃), lo que conduce a la formación de pequeñas aleaciones Rh-Pt-Rh₂O₃. Estas pequeñas aleaciones podrían actuar como sitios activos en la reacción.
- El catalizador se mantuvo activo durante la prueba de durabilidad de 120 horas con una conversión de etanol por encima del 99%. El tratamiento con aire como mecanismo de activación del catalizador arrojó mejores resultados para controlar la estabilidad del catalizador en el tiempo frente al tratamiento con hidrógeno. Lo cual es posible debido tanto a la quema de residuos carbonosos y la regeneración de los sitios activos compuestos por las aleaciones Rh-Pt-Rh₂O₃.

1.7. Referencias

1. Ni, M., Leung, D. Y. C., & Leung, M. K. H. (2007). A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3238-3247.
2. Haryanto, A., Fernando, S., Murali, N., & Adhikari, S. (2005). Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energy and Fuels*, 19(5), 2098-2106.
3. Frusteri, F., & Freni, S. (2007). Bio-ethanol, a suitable fuel to produce hydrogen for a molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, 173(1), 200-209.
4. Simson, A., Waterman, E., Farrauto, R., & Castaldi, M. (2009). Kinetic and process study for ethanol reforming using a Rh/Pt washcoated monolith catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(1-2), 58-64.
5. Koh, A. C. W., Chen, L., Leong, W. K., Ang, T. P., Johnson, B. F. G., Khimyak, T., & Lin, J. (2009). Ethanol steam reforming over supported ruthenium and ruthenium-platinum catalysts: Comparison of organometallic clusters and inorganic salts as catalyst precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(14), 5691-5703.
6. Foreign Investment in Latin America and the Caribbean 2007. ECLA, United Nations: Economic Commission for Latin America and the Caribbean.
7. Renewable Energy Focus e-Mega Handbook. Escrito por Bent Sorensen (Sorensen), Paul Breeze, Galen J. Suppes, Nasir El Bassam, Dr. Semida Silveira, Shang-Tian Yang, Aldo V. da Rosa, Harsh K. Gupta, Sukanta Roy, Mukesh Doble, Michel Broussely, Preben Maegaard, Frano Barbir, Gianfranco Pistoia, Soteris Kalogirou, Truman Storvick. ELSEVIER 2009.
8. Park, S. H., Cha, J., & Lee, C. S. (2010). Effects of bioethanol-blended diesel fuel on combustion and emission reduction characteristics in a direct-

- injection diesel engine with exhaust gas recirculation (EGR). *Energy and Fuels*, 24(7), 3872-3883.
9. Ewan, B. C. R., & Allen, R. W. K. (2005). A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(8), 809-819.
 10. Besancon, B. M., Hasanov, V., Imbault-Lastapis, R., Benesch, R., Barrio, M., & Møltnvik, M. J. (2009). Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(5), 2350-2360.
 11. Xuan, J., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C., & Ni, M. (2009). A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6-7), 1301-1313.
 12. Christensen, D. O., Silveston, P. L., Croiset, E., & Hudgins, R. R. (2004). Production of hydrogen from the noncatalytic partial oxidation of ethanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(11), 2636-2642.
 13. Kothari, R., Buddhi, D., & Sawhney, R. L. (2008). Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 553-563.
 14. Lu, P., Chen, T., & Chern, J. (2011). Reaction network and kinetic analysis of ethanol steam reforming over a Ru/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, 174(1), 17-24.
 15. Yun, S., Lim, H., & Ted Oyama, S. (2012). Experimental and kinetic studies of the ethanol steam reforming reaction equipped with ultrathin Pd and Pd-Cu membranes for improved conversion and hydrogen yield. *Journal of Membrane Science*, 409-410, 222-231.
 16. de Lima, S. M., da Silva, A. M., da Costa, L. O. O., Assaf, J. M., Jacobs, G., Davis, B. H., Noronha, F. B. (2010). Evaluation of the performance of Ni/La₂O₃ catalyst prepared from LaNiO₃ perovskite-type oxides for the

- production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*, 377(1-2), 181-190.
17. Busca, G., Costantino, U., Montanari, T., Ramis, G., Resini, C., & Sisani, M. (2010). Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5356-5366.
 18. Carrero, A., Calles, J. A., & Vizcaíno, A. J. (2007). Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation. *Applied Catalysis A: General*, 327(1), 82-94.
 19. Brown, L. F. (2001). A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(4), 381-397.
 20. Fatsikostas, A. N., & Verykios, X. E. (2004). Reaction network of steam reforming of ethanol over ni-based catalysts. *Journal of Catalysis*, 225(2), 439-452.
 21. Benito, M., Sanz, J. L., Isabel, R., Padilla, R., Arjona, R., & Daza, L. (2005). Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 151(1-2), 11-17.
 22. Cavallaro, S. (2000). Ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts. *Energy and Fuels*, 14(6), 1195-1199.
 23. Vaidya, P. D., & Rodrigues, A. E. (2006). Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 117(1), 39-49.
 24. Deluga, G. A., Salge, J. R., Schmidt, L. D., & Verykios, X. E. (2004). Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. *Science*, 303(5660), 993-997.

25. Mas, V., Kipreos, R., Amadeo, N., & Laborde, M. (2006). Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(1), 21-28.
26. Sun, S., Yan, W., Sun, P., & Chen, J. (2012). Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production. *Energy*, 44(1), 911-924.
27. Comas, J., Laborde, M., & Amadeo, N. (2004). Thermodynamic analysis of hydrogen production from ethanol using CaO as a CO₂ sorbent. *Journal of Power Sources*, 138(1-2), 61-67.
28. De Ávila, C. N., Hori, C. E., & de Assis, A. J. (2011). Thermodynamic assessment of hydrogen production and cobalt oxidation susceptibility under ethanol reforming conditions. *Energy*, 36(7), 4385-4395.
29. García, E. Y., & Laborde, M. A. (1991). Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 16(5), 307-312.
30. Vasudeva, K., Mitra, N., Umasankar, P., & Dhingra, S. C. (1996). Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 21(1), 13-18.
31. Wanat, E. C., Venkataraman, K., & Schmidt, L. D. (2004). Steam reforming and water-gas shift of ethanol on rh and rh-ce catalysts in a catalytic wall reactor. *Applied Catalysis A: General*, 276(1-2), 155-162.
32. Erdohelyi, A., Raskó, J., Kecskés, T., Tóth, M., Dömök, M., & Baán, K. (2006). Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 116(3), 367-376.
33. Liguras, D. K., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2003). Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(4), 345-354.
34. Frusteri, F., Freni, S., Spadaro, L., Chiodo, V., Bonura, G., Donato, S., & Cavallaro, S. (2004). H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of

- ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. *Catalysis Communications*, 5(10), 611-615.
35. Múnera, J. F., Cornaglia, L. M., Cesar, D. V., Schmal, M., & Lombardo, E. A. (2007). Kinetic studies of the dry reforming of methane over the Rh/La₂O₃-SiO₂ catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(23), 7543-7549.
36. Diagne, C., Idriss, H., Pearson, K., Gómez-García, M. A., & Kiennemann, A. (2004). Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. effect of addition of Zr on CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂. *Comptes Rendus Chimie*, 7(6-7), 617-622.
37. Idriss, H. (2004). Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts. *Platinum Metals Review*, 48(3), 105-115.
38. Homs, N., Llorca, J., & de la Piscina, P. R. (2006). Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported ni and cu catalysts. The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based catalysts. *Catalysis Today*, 116(3), 361-366.
39. Sun, J., Qiu, X. -, Wu, F., & Zhu, W. -. (2005). H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃ and Ni/La₂O₃ catalysts for fuel-cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(4), 437-445.
40. Liguras, D. K., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2003). Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(4), 345-354.
41. Yamazaki, T., Kikuchi, N., Katoh, M., Hirose, T., Saito, H., Yoshikawa, T., & Wada, M. (2010). Behavior of steam reforming reaction for bio-ethanol over Pt/ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), 81-88.
42. Palmeri, N., Cavallaro, S., Chiodo, V., Freni, S., Frusteri, F., & Bart, J. C. J. (2007). Hydrogen production from ethanol on Rh/MgO based catalysts. the

- influence of rhodium precursor on catalytic performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15 SPEC. ISS.), 3335-3342.
43. Sheng, P. Y., Chiu, W. W., Yee, A., Morrison, S. J., & Idriss, H. (2007). Hydrogen production from ethanol over bimetallic Rh-M/CeO₂ (M = Pd or Pt). *Catalysis Today*, 129(3-4), 313-321.
44. Yee, A., Morrison, S. J., & Idriss, H. (2000). Reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts. evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂. *Catalysis Today*, 63(2-4), 327-335.
45. Simson, A., Farrauto, R., & Castaldi, M. (2011). Steam reforming of ethanol/gasoline mixtures: Deactivation, regeneration and stable performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(3-4), 295-303.
46. Kaila, R. K., Gutiérrez, A., Slioor, R., Kemell, M., Leskelä, M., & Krause, A. O. I. (2008). Zirconia-supported bimetallic RhPt catalysts: Characterization and testing in autothermal reforming of simulated gasoline. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(1-2), 223-232.
47. Breen, J. P., Burch, R., & Coleman, H. M. (2002). Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(1), 65-74.
48. Bshish, A., Yaakob, Z., Narayanan, B., Ramakrishnan, R., & Ebshish, A. (2011). Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. *Chemical Papers*, 65(3), 251-266.
49. Múnera, J. F., Carrara, C., Cornaglia, L. M., & Lombardo, E. A. (2010). Combined oxidation and reforming of methane to produce pure H₂ in a membrane reactor. *Chemical Engineering Journal*, 161(1-2), 204-211.
50. Laborde M.A., González F.R. La energía del hidrógeno. Ciencia y tecnología para el desarrollo CYTED, 2010. 42-43.
51. Ecopetrol S.A., "Catalizadores estables y rentables," *Innova*, vol. 8, Jul. 2012.

52. Araque, M., Vargas, J. C., Zimmermann, Y., & Roger, A. -. (2011). Study of a CeZrCoRh mixed oxide for hydrogen production by ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(2), 1491-1502.
53. Pereira, E. B., Ramírez de la Piscina, P., & Homs, N. (2011). Efficient hydrogen production from ethanol and glycerol by vapour-phase reforming processes with new cobalt-based catalysts. *Bioresource Technology*, 102(3), 3419-3423.
54. Perego, C., & Peratello, S. (1999). Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, 52(2-3), 133-145.
55. Elsass, F. (2006). *Chapter 12.8 transmission electron microscopy*
56. Cobo, M., Quintero, A., & Correa, C. M. d. (2008). Liquid phase dioxin hydrodechlorination over Pd/ γ -Al₂O₃. *Catalysis Today*, 133-135(1-4), 509-519.
57. Venezia, A. M., Liotta, L. F., Pantaleo, G., La Parola, V., Deganello, G., Beck, A., Guzzi, L. (2003). Activity of SiO₂ supported gold-palladium catalysts in CO oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 251(2), 359-368.
58. Heidebrecht, P., Galvita, V., & Sundmacher, K. (2008). An alternative method for parameter identification from temperature programmed reduction (TPR) data. *Chemical Engineering Science*, 63(19), 4776-4788.
59. T, K. (2003). Kinetic analysis of temperature programmed reaction . *Chemical publications series*, 1-78.

Capítulo II

Cinética de la reacción de reformado de etanol en presencia del catalizador RhPt/La₂O₃

2.1. Introducción

El H₂ es una fuente alternativa para la transformación del modelo energético actual, a través de su aplicación en celdas de combustible que muevan vehículos eléctricos [1]. Esto hace indispensable la investigación de los sistemas de producción de H₂ basados en fuentes energéticas renovables, donde los alcoholes provenientes de la biomasa o residuos orgánicos (bioetanol) son una alternativa viable hacia la transición de la economía verde. La transformación del bioetanol en hidrógeno implica un número de reacciones que pueden generar productos intermedios que compiten por la selectividad, y por tanto reducen el rendimiento de la reacción [2]. El reformado con vapor de etanol (RVE) es uno de los procesos catalíticos más prometedores para la producción de H₂ ya que se obtiene más H₂ por mol de etanol consumido que por otros métodos [3]. En ella, el catalizador juega un papel fundamental dentro de la reacción permitiendo el aumento de la selectividad y rendimiento a H₂. Sin embargo, no todos los catalizadores inducen la misma ruta o mecanismo de reacción, por lo que la determinación de los parámetros cinéticos del sistema permite determinar la ruta que sigue la reacción en un catalizador específico, diseñar el reactor catalítico y comparar distintos catalizadores en una reacción determinada. Por esta razón, en este trabajo se realizó el estudio cinético del catalizador RhPt/La₂O₃. El capítulo 2 presenta en primer lugar los antecedentes a lugar en el estudio cinético de la reacción de RVE para la producción de H₂, además de las condiciones experimentales que se deben tener en cuenta durante la realización de un estudio cinético para la confiabilidad y repetitividad de los resultados. Posteriormente, se menciona la metodología utilizada para el estudio cinético del catalizador y los resultados experimentales con el modelo cinético planteado para este sistema catalítico.

2.2. Generalidades

2.2.1. Antecedentes del estudio cinético del reformado de etanol para la producción de hidrógeno

El hidrógeno generado a partir de fuentes renovables como el bioetanol ha sido de gran interés investigativo por su aplicación en celdas de combustible, que podría reducir los problemas ambientales generados por los gases de efecto invernadero y la dependencia de los combustibles fósiles. Así, el reformado con vapor de etanol (RVE) adquiere gran interés en catálisis a fin de desarrollar un sistema que favorezca la selectividad y rendimiento a hidrógeno. El RVE es una reacción endotérmica en la que se pueden producir 6 mol de H₂ por mol de etanol consumida (Ec 1.1). Sin embargo, la presencia de reacciones secundarias permite que el etanol sufra diversas transformaciones, entre ellas la deshidratación de etanol a etileno (Ec.1.2), la reducción de etanol a acetaldehído (Ec.1.7) y la descomposición de etanol a metano (Ec.1.5), las cuales influyen en la selectividad y rendimiento a H₂. No obstante, el reformado con vapor de etanol es una reacción tan compleja que puede ser dirigida por diversos mecanismos de reacción que a su vez dependen principalmente de las condiciones de operación y del diseño del catalizador. Uno de los pasos del mecanismo es la transformación del etanol en la superficie del catalizador, la cual involucra la adsorción disociativa o molecular del alcohol. Aunque la información publicada sobre este paso del mecanismo de la reacción es escasa, la gran mayoría de autores proponen como primer paso elemental la adsorción molecular del etanol en el sitio activo [4, 5, 6]. Pocos autores han mencionado la adsorción disociativa del etanol donde sólo se descompone en el sitio activo sin adsorción molecular [7, 8, 9,10].

En el caso del agua, esta puede seguir diferentes rutas. Muchos autores proponen la adsorción disociativa de los iones OH⁻ y H⁺ [6, 10, 11]. Otros autores han propuesto que el agua en fase gas reacciona con las especies adsorbidas

siguiendo un mecanismo de Eley-Rideal [4, 12]. Sin embargo, otros consideran que este tipo de mecanismo no es de alta probabilidad de ocurrencia [13].

Dentro de los mecanismos de reacción consultados en la bibliografía la gran mayoría proponen en primer lugar a la descomposición del alcohol y en segundo lugar la intervención del agua [10, 14, 15, 16]. La primera fase implica la transformación del etanol a través de las reacciones de hidrogenación o deshidrogenación que implican tanto el rompimiento de los enlaces C-C y C-H como la oxidación de los átomos de carbono. En este punto, el catalizador participa en la ruta de transformación del alcohol. Mientras que en la segunda fase, el vapor de agua presente en el sistema puede favorecer el reformado del etanol o desplazar algunas de las transformaciones del etanol, de acuerdo con la participación que tenga en la reacción como agente oxidante.

En este sentido, la búsqueda del mecanismo de reacción es todavía fuente de investigación dado que se han publicado pocos estudios cinéticos y los modelos propuestos para la reacción de RVE se han planteado como la ocurrencia de una sola reacción, o como una consecuencia de transformaciones simultáneas. Así, se han utilizado diversos catalizadores en el RVE para los que se han planteado rutas o mecanismos de reacción. Por ejemplo, Morgensen y Fornango et al (2005) estudiaron el RVE a baja temperatura (250-300°C) utilizando un catalizador de cobre-níquel. Estos autores sugieren que la cinética se ajustan a un modelo de dos etapas en el que el etanol se deshidrogena a acetaldehído (Ec. 1.7), en una reacción de primer orden con una energía de activación de 149 kJmol⁻¹ seguido por la descarbonilación del acetaldehído (Ec. 1.8), que es también de primer orden. Recalcan la importancia de la temperatura en el RVE para la producción de H₂ ya que a baja temperatura sólo se generan 2 moles de hidrógeno/mol de etanol frente a 6 moles de hidrógeno a alta temperatura [17].

Sun et al (2005) también estudiaron el RVE a bajas temperaturas (250-350 °C) encontrando que el catalizador de Ni soportado en La₂O₃ presenta una actividad superior en cuanto a estabilidad y selectividad a H₂ respecto de los catalizadores de Ni/Y₂O₃ y Ni/Al₂O₃. Ellos sugirieron que el RVE con catalizadores de Ni es de primer orden con respecto a etanol y con respecto del tipo de soporte del catalizador. Las energías de activación aparente estuvieron entre 1,87 y 16,88 kJmol⁻¹ [18].

Se ha mencionado que aquellos catalizadores que poseen óxidos metálicos de propiedades básicas favorecen la reducción de etanol a acetaldehído [19], el cual puede luego oxidarse en presencia del oxígeno superficial y generar acetona y CO₂ [20, 21]. Mientras que los óxidos metálicos de propiedades ácidas favorecen la deshidratación del etanol, generando productos como etileno, que se transforma fácilmente en carbono, depositándose en la superficie del catalizador y produciendo desactivación del mismo por ensuciamiento [22]. Así, los soportes hidrófilos básicos como La₂O₃, CeO₂ y ZrO₂ aumentan la selectividad a H₂ y actúan como promotores en la reacción al favorecer la deshidrogenación del etileno y reducir el envenenamiento por coque.

Con la necesidad de acercar el modelo a lo que ocurre experimentalmente, autores como Uriz et al (2011) incrementaron el número de reacciones posibles para describir el proceso, en este caso, utilizando el catalizador CO₃O₄-ZnO entre 400–500°C. Ellos sugirieron el mecanismo para el RVE a través de la deshidrogenación del etanol a acetaldehído (Ec. 1.7), la descomposición del etanol (Ec 1.5 y 1.10), el reformado de acetaldehído (Ec.1.9) y la reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA) (Ec.1.16). Finalmente establecieron el valor de los parámetros cinéticos mediante el modelo de ley de potencia [23]. Otros autores también han mantenido el incremento de reacciones posibles, pero han cambiado la ruta. Görke et al (2009) utilizaron el catalizador Rh/CeO₂ entre

375 – 660°C y sugirieron que las reacciones que ocurren durante el RVE para la producción de H₂ son la reducción de etanol a acetaldehído (Ec. 1.7), descarbonilación del acetaldehído (Ec. 1.8), reformado de metano con vapor (Ec. 1.6) y RDGA (Ec.1.16). Las etapas controlantes del proceso fueron la adsorción disociativa del etanol, el reformado de metano y la reacción de desplazamiento, para las que se obtuvieron las expresiones de velocidad y las constantes cinéticas mediante el modelo de Eley-Rideal [24].

Los catalizadores de metales nobles se han usado comúnmente en la industria de reformadores catalíticos para producir H₂. Los que contienen Rh han favorecido la reacción de RVE debido no solo a su mayor actividad, estabilidad y resistencia a la sinterización, sino a su mayor contribución en el rompimiento de los enlaces C-C y C-H de los productos intermedios como el acetaldehído [25]. Grashinsky et al (2010) realizaron un estudio cinético de la reacción de RVE en catalizadores de Rh soportados sobre MgAl₂O₄/Al₂O₃ donde el esquema de reacción propuesto incluyó las reacciones de reformado de etanol sugeridas por Mas et al. (2008) (Ec.21. y 2.2), además de la RDGA y el reformado de metano, demostrando que la reacción superficial fue el paso determinante de la velocidad [16, 26].



Aquellos catalizadores que son a base de platino promueven la descomposición y deshidratación del etanol. En el caso de Pt/CeZrO₂ el etanol se adsorbe como especies etoxi, que puede seguir una de dos vías distintas: (i) la descomposición y la producción de CO, CH₄, y H₂O o (ii) la reducción del etanol a acetaldehído y especies de acetilo. Las especies deshidrogenadas pueden sufrir oxidación a las especies de acetato, también promovida por la adición de agua a la alimentación, que facilita la descomposición del acetaldehído y las reacciones de acetato, lo que

resulta en la formación de metano, CO y carbonato [27]. La tabla 2.1 muestra algunos valores de energía de activación obtenidos de modelos cinéticos reportados en la literatura para el reformado con vapor de etanol.

Tabla 2. 1. Pluralidad en los valores de energía de activación reportados en la literatura

Autor	Catalizador		Tipo Modelo	R.Q*	Ea (kJ/mol)	Intervalo T (°C)
Soyal-Baltacioğlu et al (2008) [28]	Pt-Ni/y-Al ₂ O ₃	0,3% Pt - 15%Ni	Ley Potencia	Ec.1.1	59.3	400-550
Amanda et al (2008) [4]	Rh/Pt monolítico	Comercial 4% Rh	Ley Potencia	Ec.1.1	85**	500-700
Ciambelli et al (2010) [29]	Pt/CeO ₂	5% Pt	Ley Potencia	Ec.1.1	18**	300-450
Mas et al (2008) [16]	Ni(II)-Al(III)	soluciones mixtas que contienen níquel (II)-aluminio (III) y urea	Langmuir-Hinshelwood (L-H)	Ec.2.1	207	550-650
				Ec.2.2	144	
Sahoo et al (2007) [10]	Co/Al ₂ O ₃	Co 15 wt. %	Langmuir-Hinshelwood (L-H)	Ec.1.1	82,7	400-700
				Ec.1.5	43,6	
				Ec.1.16	71,3	
Gorke et al (2009) [24]	Rh/CeO ₂	Rh 5 wt. %	Eley-Rideal	Ec.1.5	558	350-660
				Ec.1.6	400	
				Ec.1.16	496	

*R.Q= Reacción química, **Energía de activación aparente

En general, estos estudios cinéticos apuntan a describir el mecanismo de reacción empleando las ecuaciones químicas Ec.1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9 y 16 y aplican modelos tipo Eley-Ridel, ley de potencia o del tipo Langmuir-Hinshelwood para su modelación cinética [30]. La amplia dispersión de los valores en los parámetros cinéticos se debe probablemente a la presencia de limitaciones de transferencia de masa y calor en la película gaseosa y en el interior del catalizador. También puede estar relacionada con la ausencia de los productos intermedios de la

reacción dentro de las expresiones de velocidad que han sido mencionados durante la descripción de la ruta de reacción propuesta. De manera que existen pocos estudios cinéticos que incluyan dentro de su modelo los productos intermedios estables del RVE de forma explícita y por tanto, prevalece la dispersión de los datos para su respectiva comparación. Por tanto, se hace necesaria la formulación de un mecanismo de reacción que incluya los compuestos involucrados durante el proceso y el mayor número de pasos que ocurren durante el reformado de etanol para desarrollar las expresiones cinéticas que describan claramente el mecanismo propuesto. Lo anterior hace posible la obtención de los parámetros cinéticos más cercanos al comportamiento de la reacción experimental y por tanto garantiza el éxito en el diseño del reactor catalítico.

En esta investigación se realizó un estudio del modelo cinético que describe el RVE utilizando el catalizador RhPt/La₂O₃ empleando un intervalo de temperatura entre 500-650°C, el cual permitió trabajar a bajas conversiones sin dejar de mantener el reformado del etanol.

2.3. Metodología experimental

2.3.1. Condiciones experimentales del estudio cinético

La simulación y el diseño de un reactor requiere información tanto termodinámica como cinética de la reacción de interés, a fin de obtener un modelo cinético lo más representativo posible. Para ello se hace necesario conocer las condiciones experimentales óptimas que permitan obtener datos exactos y así obtener información de las velocidades de reacción intrínseca sin la influencia de los gradientes inter e intrafacial, los fenómenos de transporte y la geometría del

reactor [31, 32]. Por tanto, el control de la isothermicidad, de los gradientes intrafaciales, intraparticulares o internos y las condiciones óptimas del reactor permiten asegurar la idealidad del modelo de flujo y una descripción matemática simple. Por otra parte, la ausencia de limitaciones a la transferencia y la conversión a cualquier tiempo espacial debe ser independiente de la velocidad de flujo a través del lecho. Por tanto, el control de los gradientes interfaciales e intrafaciales en el sistema sólido-fluido se puede lograr al aumentar la velocidad de flujo.

La isothermicidad significa la ausencia de gradientes de temperatura dentro del reactor. Para conservar la isothermicidad en este sistema de reacciones múltiples donde cada reacción tiene su energía de activación, se hace necesario operar en forma diferencial para eliminar los gradientes de temperatura. Sin embargo, este método se emplea para obtener conversiones inferiores al 10%. Cuando la conversión es superior al 10% se requiere emplear el método integral para garantizar la isothermicidad del reactor, donde se hace necesario diluir la alimentación, la masa de catalizador y el tamaño de partícula del catalizador (hasta un tamaño que permita controlar la caída de presión) [33]. De igual forma, la disminución del tamaño de partícula facilita el control de los gradientes de concentración en el dominio intra-particular.

2.3.2. Evaluación de la influencia de las condiciones de operación en la cinética de la reacción de reformado etanol

La metodología experimental llevada a cabo para evaluar el impacto de diferentes variables sobre la distribución de productos, se realizó mediante la aplicación de un diseño experimental que permitió establecer la variación de la conversión de reactivos, rendimiento y selectividad de los productos con respecto a las variables independientes: tiempo espacial (W/F), temperatura y relación etanol/agua. El

intervalo de variación de las variables independientes se definió con base en las limitaciones de estabilidad del catalizador en el tiempo mostradas principalmente durante pruebas preliminares de reacción. De manera que, para garantizar la presencia de la reacción de reformado de etanol y actividad constante del catalizador durante la reacción se definieron los siguientes valores para las variables independientes:

Temperatura [°C]: 500 – 550 – 600 – 650

Relación molar agua/etanol: 5:1, 6:1, 7:1.

Tiempo espacial $\Theta \cdot 10^3$ [mg catalizador*min/mol etanol]: 0,06 – 0,12 - 0,16 - 0,20

A partir de los parámetros establecidos, se elaboró un diseño factorial de experimentos 4x3x4 para un total de 48 experimentos. En cada uno de ellos se cuantificó la conversión de etanol y el rendimiento a los productos: H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ y C₂H₄O. La Tabla 2.2 presenta las condiciones experimentales empleadas en la operación que permitieron obtener régimen cinético.

Las medidas cinéticas de la reacción de reformado se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo de 4 mm de diámetro interno. Para asegurar isotermicidad, el lecho catalítico se diluyó con material inerte del mismo diámetro, es decir entre 44 – 88 μ m. Este tamaño de partícula evita la presencia de efectos difusionales internos. La alimentación líquida (mezcla etanol/agua) fue transportada con una bomba de jeringa HPLC a 2,5 ml/h, que fue evaporada antes de ingresar al reactor a 350 °C y transportada mediante N₂ como gas inerte hasta alcanzar un flujo total de 350 ml/min, garantizando así la ausencia de efectos difusionales de película externa.

Se trabajó con un cromatógrafo de marca Agilent Technologies modelo 6890 el cual consta de dos detectores (Detector de conductividad térmica (TCD) y

Detector de ionización de llama (FID)) para determinar la composición de las corrientes analizadas. La composición de la corriente de salida del sistema de reacción fue analizada por cromatografía de gases mediante la aplicación de dos columnas tabulares abiertas de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno: HP-Innowax Polar y Carboxen 1010 Plot (Agilent Technologies, EE.UU.).

Tabla 2. 2. Condiciones experimentales en la evaluación de la cinética del RVE utilizando el catalizador Rh₆Pt₂/La₂O₃

Variable	Unidad	Condiciones de Operación
T	[°C]	500 – 550 – 600- 650
P	[atm]	1
W _{cat}	[mg]	15 – 30 – 40 – 50
F _{total}	[ml.min ⁻¹]	350
Θ *10 ³	[mgcat*min/mol _{et}]	0,06 – 0,12 - 0,16 - 0,20
y _{H₂O} ⁱⁿ	-	0.05 – 0.07
y _{C₂H₆O} ⁱⁿ	-	0.0027 – 0.012
R: C ₂ H ₆ O-H ₂ O	-	5:1, 6:1, 7:1
Tamaño de partícula	[μm]	44-88

En la columna HP-Innowax Polar se utilizó para retener el agua y el etanol, mientras que las sustancias no condensables pasaron directamente hacia la columna Carboxen 1010 Plot en la que fueron retenidos en forma selectiva los distintos compuestos: H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ y CH₃CHO. El cromatógrafo trabajó con un programa de temperaturas para incrementar la presión de vapor de los solutos y así disminuir los tiempos de retención en la columna. Inicialmente se mantuvo a 70 °C durante 12 minutos, mientras eluían el etanol y el agua por la primera columna. Luego se redujo la temperatura a 40 °C a 15°C/min para

alcanzar la temperatura adecuada de la segunda columna. Finalmente se produjo un incremento de 60°C/min hasta una temperatura máxima de 250 °C.

Para la cuantificación de los resultados obtenidos a la salida del reactor se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\tau_{et} = \frac{m_{cat}}{\frac{x_{etOH} \delta_{etOH} Q_{liq}}{Mr_{etOH} 60}} \quad \text{Ec.2.3}$$

$$\tau = \frac{m_{cat}}{Q_{total}} \quad \text{Ec.2.4}$$

$$X_{etOH} = \frac{y_{etOH} - y_{etOH}^o}{y_{etOH}^o} \quad \text{Ec.2.5}$$

$$X_{H_2O} = \frac{y_{H_2O} - y_{H_2O}^o}{y_{H_2O}^o} \quad \text{Ec.2.6}$$

$$R_{H_2} = \frac{y_{H_2}}{y_{etOH}^o} \quad \text{Ec.2.7}$$

$$R_{Ci} = \frac{y_{Ci}}{2y_{etOH}^o} \quad \text{Ec.2.8}$$

Dónde

$$\tau_{et} = \text{Tiempo de residencia por caudal molar de etanol alimentado} \left[\frac{g_{cat} \text{min}}{\text{mol}_{et}^o} \right]$$

$$\tau = \text{Tiempo de residencia} \left[\frac{g_{cat} \text{min}}{\text{ml}} \right]$$

X_{etOH} = Conversión del etanol

X_{H_2O} = Conversión del agua

R_{H_2} = Rendimiento a hidrógeno

R_{Ci} = Rendimiento para Ci donde Ci corresponde a CO, CO₂, CH₄

2.3.3. Planteamiento del modelo cinético

Los resultados de la evaluación de los parámetros de operación sobre la reacción de reformado etanol facilitó la consideración de las ecuaciones químicas que tienen lugar durante la formación de H₂ en presencia del catalizador Rh-Pt/La₂O₃. Lo anterior permitió elaborar un modelo cinético que incluyera de forma explícita los productos intermedios estables de la reacción y el mayor número de pasos que ocurren en el RVE. De acuerdo, con las reacciones supuestas, se planteó un modelo cinético tipo *Langmuir-Hinshelwood* puesto que provee información de la concentración de reactivo adsorbido en la superficie, el cual es un dato indispensable para derivar la expresión cinética donde la reacción superficial es el paso limitante. Además, el mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood* permite agregar la suposición de la adsorción de etanol y agua a nivel molecular y en el mismo sitio activo sobre la superficie del catalizador [30]. Los parámetros del modelo como las constantes de adsorción de cada compuesto intermedio estable y las constantes cinéticas junto con las energías de activación de cada reacción considerada en el mecanismo, fueron calculados mediante un procedimiento de regresión no lineal que ejecuta la minimización de la suma de las diferencias al cuadrado de la velocidad de reacción experimental y calculada [36]. Debido a la complejidad del modelo se aplicó una herramienta computacional conocida como GAMS (*General Algebraic Modeling System*) para la simulación. El lenguaje de esta herramienta está especialmente diseñado para trabajar de forma estructurada con problemas complejos de optimización y programación matemática, además que cuenta con una librería de “solvers” de alto desempeño capaces de obtener las soluciones numéricas a modelos de gran escala para la simulación no lineal (NLP) mediante su aplicativo solver “conopt” en cada una de las temperaturas evaluadas (500°C, 550°C, 600 °C y 650°C).

2.4. Resultados experimentales

2.4.1. Efecto de la variación del tiempo espacial, la temperatura y la fracción molar del alimento

Los experimentos a diferentes fracciones molares en la alimentación se llevaron a cabo a las mismas condiciones de tiempo espacial ajustando el flujo del gas de arrastre (N₂) y la masa de catalizador. Los productos de la reacción en función de la relación etanol/agua y del tiempo espacial para diferentes temperaturas se muestran en las figuras 2.1, 2.2 y 2.3 respectivamente. La figura 2.4 muestra la conversión de etanol con el aumento de la temperatura y el tiempo espacial para cada relación molar etanol/agua empleada. Y la tabla 2.3 compara la conversión de etanol y la conversión de agua en el intervalo de temperatura estudiado para la relación molar etanol/agua 1:6. En la figura 2.3-c para la relación molar 1:7, 650 °C y $\Theta = 0,20 \text{ mgcat} \cdot \text{min} / \text{mol}_{\text{etoh}}$ se aprecia la mayor producción a H₂ con valor de 4,79 mol (valor máximo respecto del equilibrio termodinámico de 5,24 mol de H₂), en este punto la conversión de etanol fue de 99,20% (ver figura 2.4-d). Los productos obtenidos en cada experimentación a parte del H₂ son CO, CO₂, CH₄, acetaldehído (C₂H₄O) y etileno (C₂H₄), donde los balances atómicos de C, H y O mantuvieron un error inferior al 6% en todos los casos.

El efecto de la variación del tiempo espacial en la distribución de productos (Figuras 2.1, 2.2 y 2.3) para el intervalo de temperatura y relación molar indica que a medida que éste aumenta favorece la producción de H₂, CO, CO₂, CH₄ (no mayor de $5,9 \times 10^{-2}$) y disminuye la producción de acetaldehído (C₂H₄O) y etileno (C₂H₄), mientras que la conversión de etanol aumenta (Figura 2.4a – 2.4d). Lo cual indica que el H₂, CO, CO₂, CH₄ son los cuatro principales productos de la conversión de etanol ya que no se evidencian cantidades apreciables de C₂H₄O y C₂H₄ con el incremento de la temperatura.

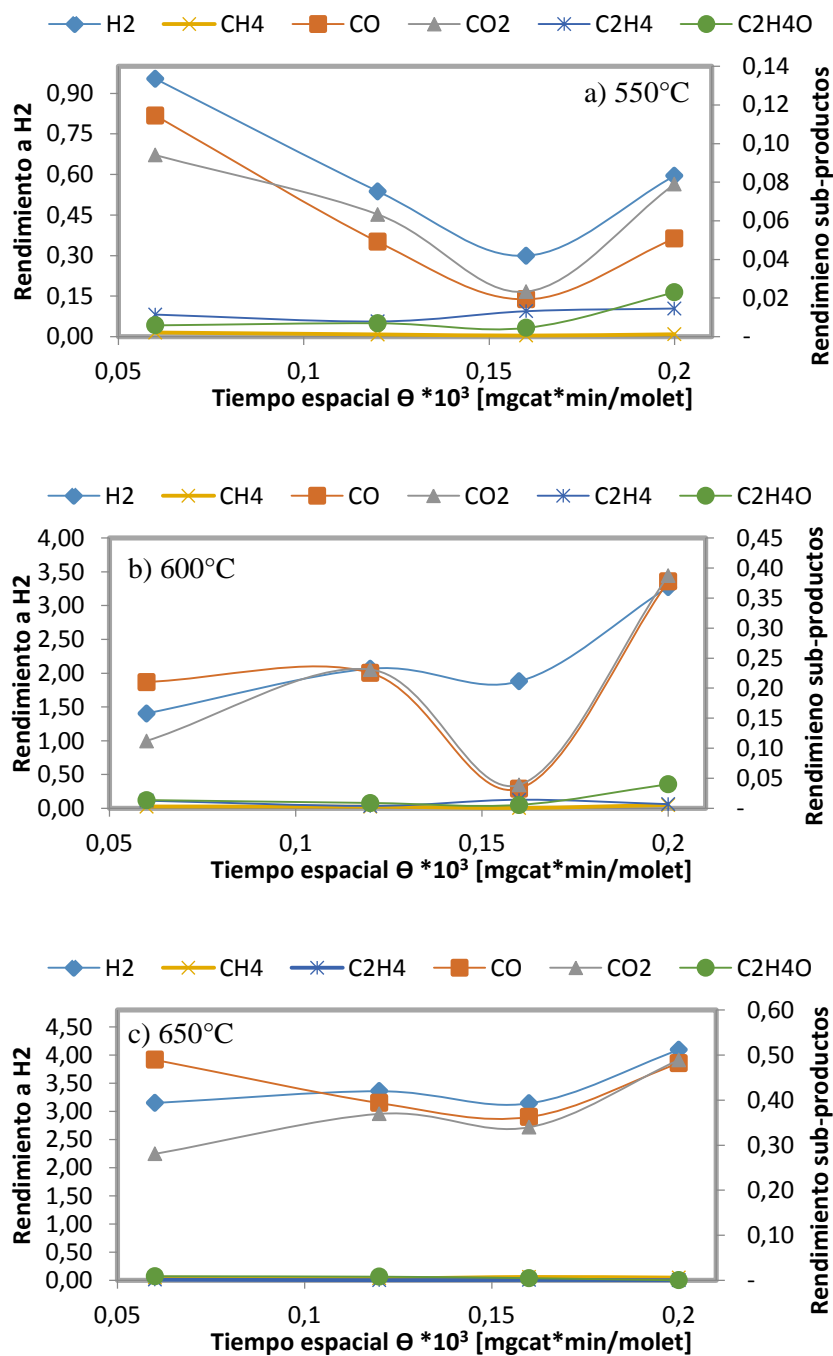


Figura 2. 1. Distribución de productos H₂ y sub-productos CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ y C₂H₄O del RVE en presencia del catalizador RhPt/La₂O₃ vs tiempo espacial. Relación molar etanol/agua 1:5, a) 550°C, b) 600°C y c) 650°C respectivamente (condiciones experimentales ver tabla 2.2).

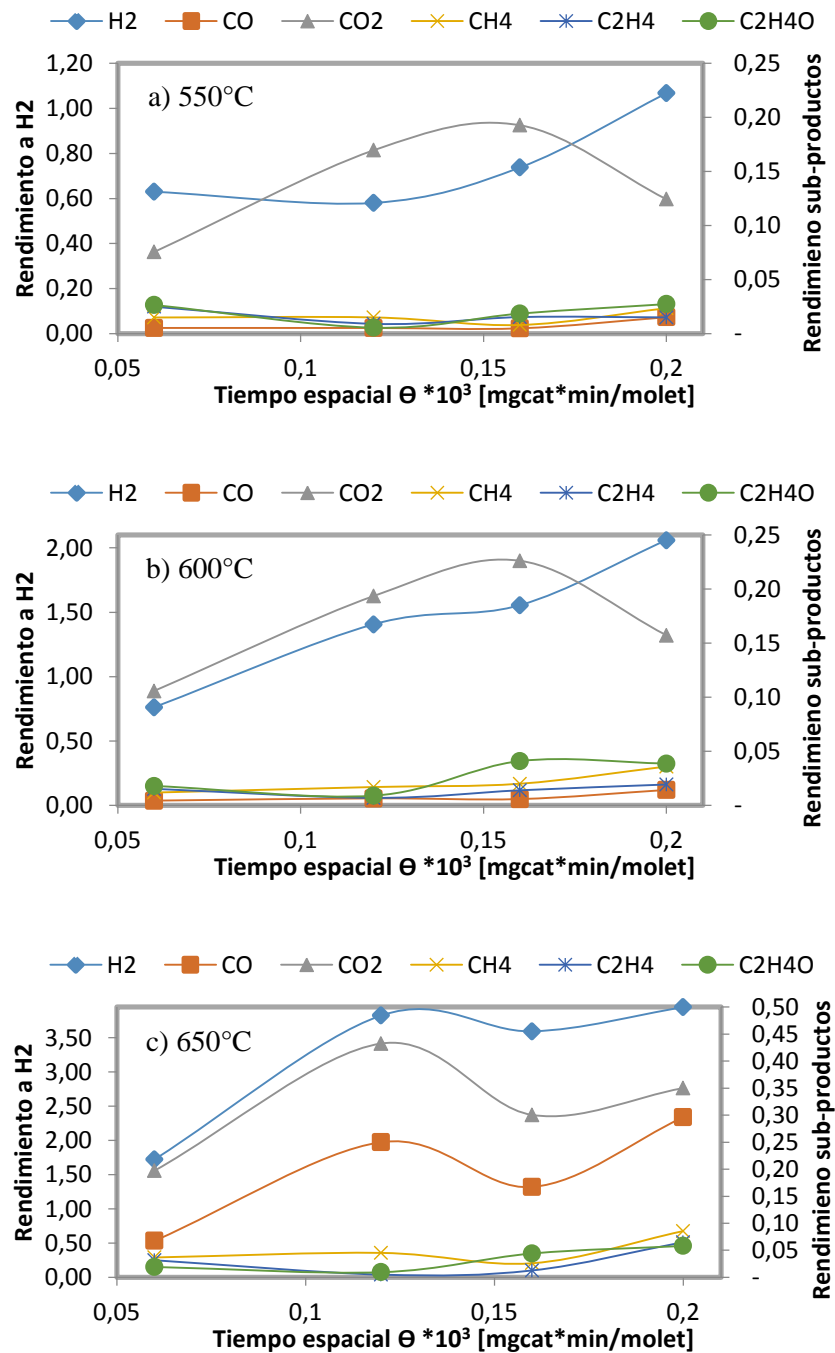


Figura 2. 2. Distribución de productos H₂ y sub-productos CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ y C₂H₄O del RVE en presencia del catalizador RhPt/La₂O₃ vs tiempo espacial. Relación molar etanol/agua 1:6, a) 550°C, b) 600°C y c) 650°C respectivamente (condiciones experimentales ver tabla 2.2).

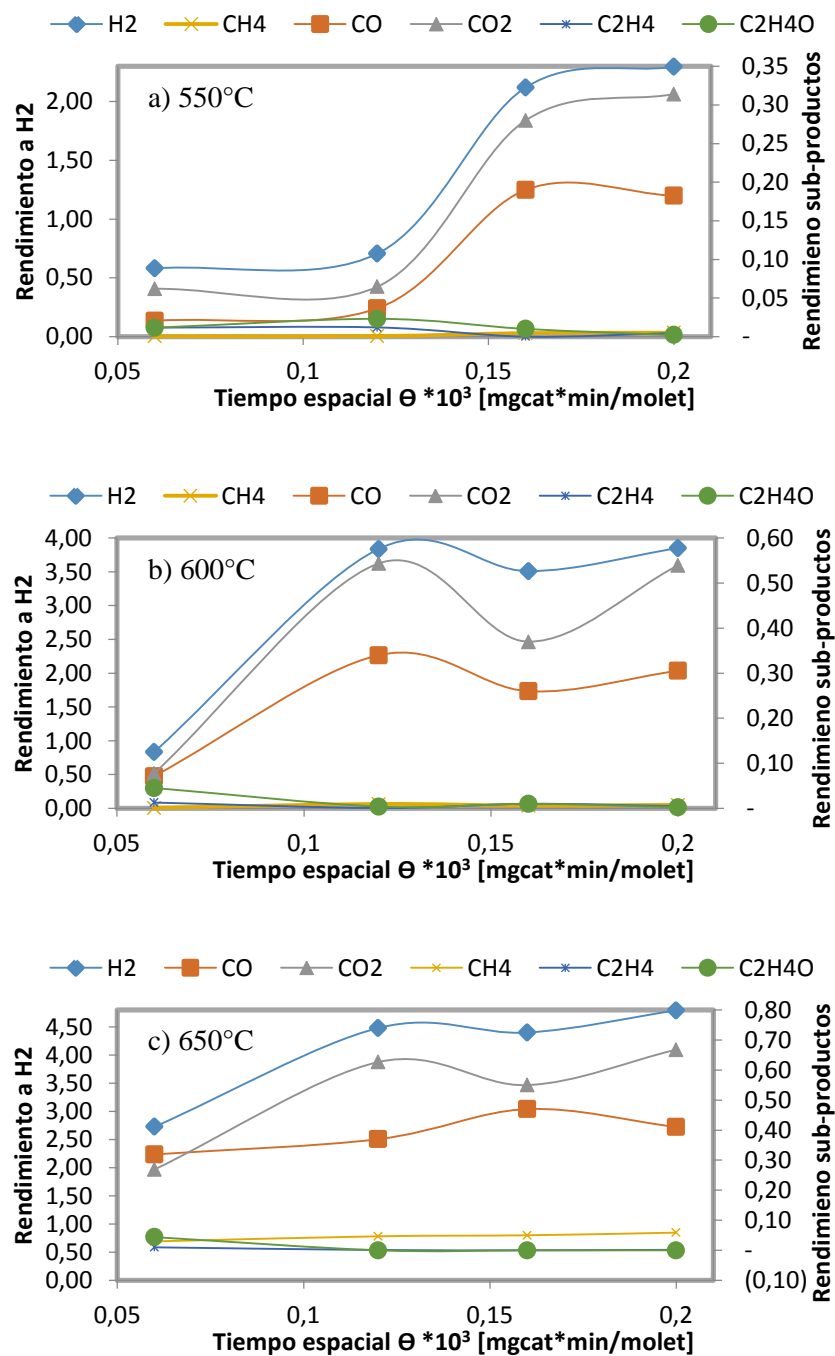


Figura 2. 3. Distribución de productos H₂ y sub-productos CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ y C₂H₄O del RVE en presencia del catalizador RhPt/La₂O₃ vs tiempo espacial. Relación molar etanol/agua 1:7, a) 550°C, b) 600°C y c) 650°C respectivamente (condiciones experimentales ver tabla 2.2).

A temperatura intermedia, es decir entre 550 y 600 °C se aprecia un aumento en la conversión de agua (ver tabla 2.3) y un ligero descenso de la producción de CO, mientras que la formación de CO₂ se hace evidente para las relaciones etanol/agua 1:6 (figura 2.2 a y b) y 1:7 (figura 2.3 a y b). Este comportamiento sugiere que el CO₂ se debe estar formando por reacciones consecutivas debido a la cantidad de agua consumida y el CO₂ formado, lo que indica que la RDGA (Ec.1.16) puede estar presente en este intervalo de temperatura.

Por otra parte, a bajo tiempo espacial y relaciones etanol/agua 1:5 y 1:6 la conversión del etanol es inferior al 50% entre 500 y 600°C (figura 2.4 a y b) comparada con tiempos espaciales más altos donde la conversión de etanol aumenta con la relación etanol/agua y la temperatura como se muestra en la figura 2.4 c y d. En el caso de la conversión de agua, que no superó el 20% en todas las experimentaciones, tiende a disminuir con el aumento del tiempo espacial a pesar del aumento en la temperatura (Ver tabla 2.3). Puesto que el Rh contribuye principalmente con el rompimiento de los enlaces C-C del etanol [3], el comportamiento experimental sugiere que al aumentar el tiempo espacial (Ec.2.4) aumenta el número de sitios activos disponibles los cuales favorecen principalmente la adsorción del etanol con el aumento de la temperatura. Estos resultados están de acuerdo a lo publicado por Mas et al (2008) que sugiere que los reactivos agua y etanol son adsorbidos competitivamente en el mismo tipo de sitio activo [16].

Como se revisó anteriormente, estudios previos llevados a cabo a diferentes temperaturas, tiempo espacial y fracción molar del alimento indican que las ecuaciones que describen el mecanismo de la reacción de RVE proponen la presencia de la reacción de reducción de etanol a acetaldehído (Ec.1.7), la deshidratación de etanol a etileno (Ec.1.2), la descomposición de etanol a metano

(Ec.1.5), la descomposición y reformado de acetaldehído (Ec. 1.8 y 1.9), la reformación de etileno (Ec. 1.3) y el reformado de metano (Ec. 1.12 y 1.13) [34].

Sin embargo, bajo las condiciones experimentales utilizadas en esta investigación, donde los resultados muestran cantidades despreciables de etileno y acetaldehído en la corriente de salida, se encontró que las reacciones de descomposición y reformado de acetaldehído y etileno son mucho más rápidas que las reacciones de generación de los mismos. De esta manera los compuestos acetaldehído (C₂H₄O) y etileno (C₂H₄) son estrictamente productos intermedios del proceso [16, 34].

Por otra parte, la cantidad de metano producida no supera las $5,9 \times 10^{-2}$ mol/mol etanol consumido, aun así, es un producto de reacción que debe ser considerado dentro los productos estables del proceso puesto que es posible la ocurrencia sistemática de la reacción de descomposición del etanol a metano y su posterior reformado [35]. Por lo que se puede sugerir que el metano se comporta de forma simultánea como un intermedio y un producto final de la reacción de RVE en presencia del catalizador Rh-Pt/La₂O₃.

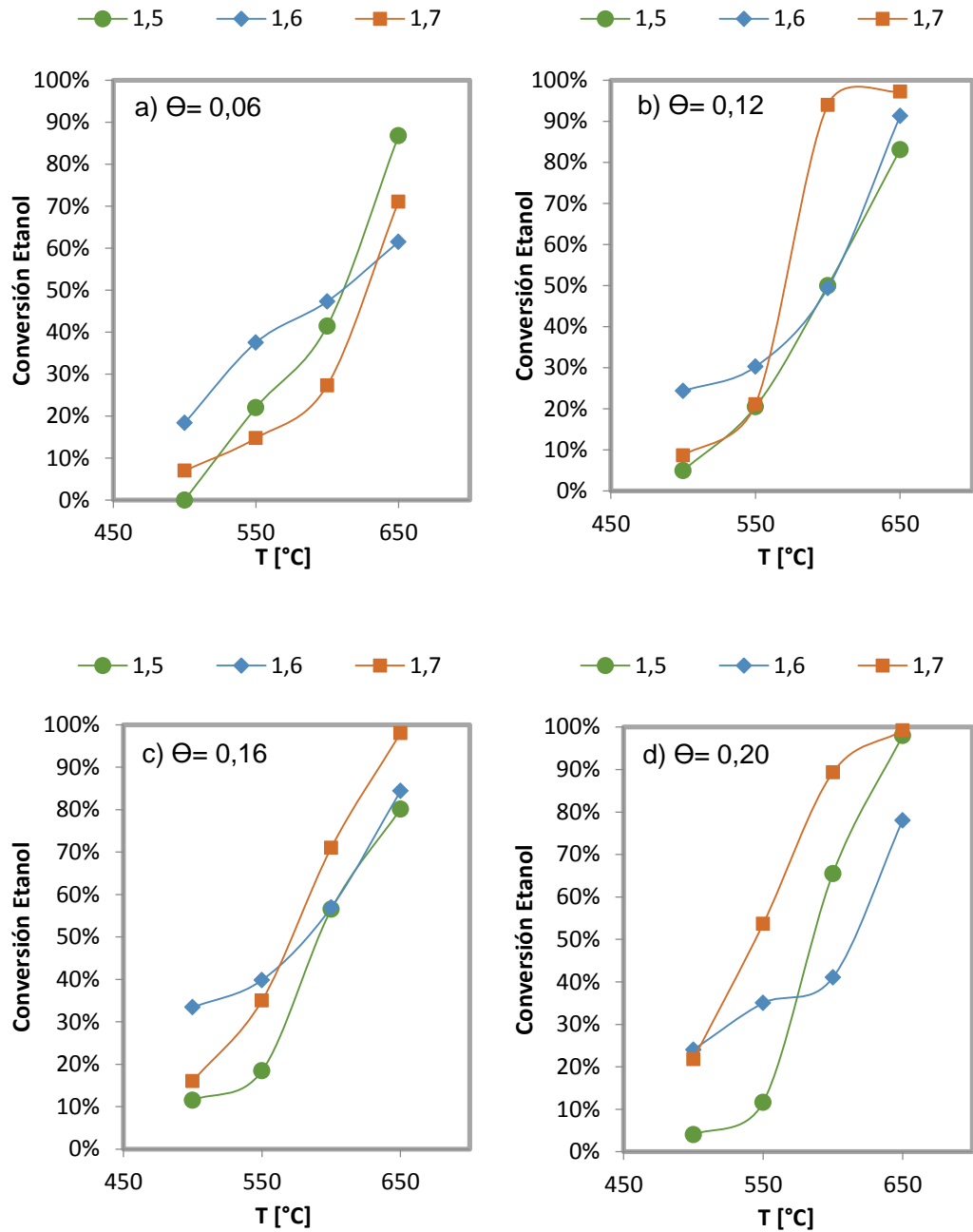
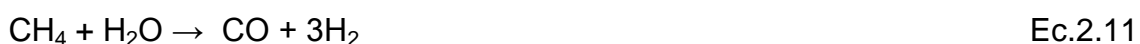


Figura 2. 4. Conversión de etanol vs temperatura para cada relación molar etanol/agua 1:5, 1:6, 1:7 y cada tiempo espacial $\Theta \cdot 10^3$ [mg_{cat} * min/mol_{et}] a) $\Theta=0,06$, b) $\Theta=0,12$, c) $\Theta=0,16$, d) $\Theta=0,20$ (condiciones experimentales ver tabla 2.2).

Tabla 2. 3. Conversión de C₂H₆O/conversión H₂O vs temperatura a diferentes valores de tiempo espacial (relación molar etanol/agua 1:6).

T [°C]	Tiempo espacial $\Theta \cdot 10^3$ [mg _{cat} *min/mol _{et}]			
	0,06	0,12	0,16	0,2
500	2,81	2,94	2,73	4,93
550	1,26	1,92	5,29	5,72
600	1,17	2,69	4,44	5,16
650	7,19	5,36	8,48	6,61

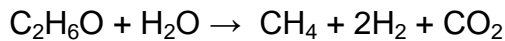
Con los indicios reportados en la literatura y la evidencia experimental de la reacción de RVE en presencia del catalizador Rh-Pt/La₂O₃, se ha considerado que su fase activa favorece la reacción de reducción y descomposición de etanol, favorece el reformado de CH₄ que proviene posiblemente de la reacción de descomposición de etanol e incrementa la producción de H₂ mediante el reformado de etanol con el aumento de la temperatura. Por otra parte, aunque se evidencia la RDGA entre 500 – 600°C para relaciones molares etanol/agua por encima de 1:5, no se consideró esta reacción dentro de las ecuaciones que constituyen el mecanismo de reacción puesto que no es totalmente evidente su participación en todo el intervalo de experimentación. Por tanto, los productos de reacción CO, CO₂, CH₄ e H₂ junto con los pasos anteriormente descritos pueden ser representados mediante las siguientes reacciones químicas:



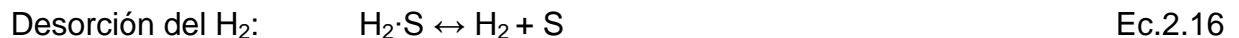
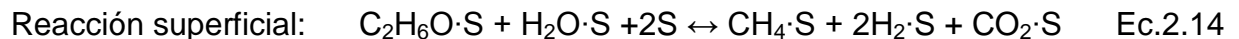
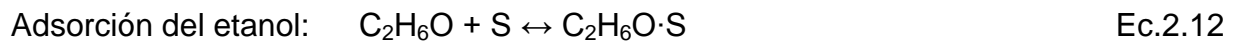
2.4.2. Planteamiento del modelo cinético para la reacción RVE en presencia del catalizador RhPt/La₂O₃

De acuerdo con las reacciones propuestas que ocurren durante el reformado de etanol utilizando el catalizador de estudio se elaboró un modelo cinético siguiendo el mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood* de acuerdo a la metodología descrita en [30]. En este caso, para la reacción indicada en la ecuación 1 (Ec.2.9):

Dada la reacción:



Durante la reacción se llevarían a cabo los siguientes pasos en el catalizador:



Sea S = sitio activo

La adsorción tanto del etanol y el agua (Ec.2.12 y Ec.2.13) puede expresarse como el equilibrio entre la simultaneidad de la adsorción y la desorción. Así, la única expresión en equilibrio para cada reactivo sería:

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}^{ad} = k_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}^{ad} C_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} C_s, r_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}^{des} = k_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}^{des} C_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}\cdot\text{S}} \quad \text{Ec.2.18}$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}}^{ad} = k_{\text{H}_2\text{O}}^{ad} C_{\text{H}_2\text{O}} C_s, r_{\text{H}_2\text{O}}^{des} = k_{\text{H}_2\text{O}}^{des} C_{\text{H}_2\text{O}\cdot\text{S}} \quad \text{Ec.2.19}$$

Si la constante de adsorción para cada reactivo es la relación entre las constantes de velocidad de adsorción y desorción respectivamente se tiene que:

$$K_{C_2H_6O} = \frac{k_{C_2H_6O}^{ad}}{k_{C_2H_6O}^{des}} \quad \text{Ec.2.20}$$

$$K_{H_2O} = \frac{k_{H_2O}^{ad}}{k_{H_2O}^{des}} \quad \text{Ec.2.21}$$

Igualando las velocidades y reemplazando en las Ec.2.18 y 2.19:

$$K_{C_2H_6O} = \frac{C_{C_2H_6O \cdot S}}{C_{C_2H_6O} C_s} \quad \text{Ec.2.22}$$

$$K_{H_2O} = \frac{C_{H_2O \cdot S}}{C_{H_2O} C_s} \quad \text{Ec.2.23}$$

Donde

$r_{C_2H_6O}^{ad}$ y $r_{H_2O}^{ad}$ son las velocidades de adsorción del C_2H_6O y el H_2O

$r_{C_2H_6O}^{des}$ y $r_{H_2O}^{des}$ son las velocidades de desorción del $C_2H_6O \cdot S$ y el $H_2O \cdot S$

C_s es la concentración de sitios activos libres

$C_{C_2H_6O}$ y C_{H_2O} son las concentraciones del etanol y el agua

$C_{C_2H_6O \cdot S}$ y $C_{H_2O \cdot S}$ son las concentraciones del etanol y el agua adsorbidas en el sitio S

$k_{C_2H_6O}^{ad}$ y $k_{H_2O}^{ad}$ son las constantes de velocidad para la adsorción del etanol y agua

$k_{C_2H_6O}^{des}$ y $k_{H_2O}^{des}$ son las constantes de velocidad para la desorción del etanol y agua respectivamente.

Al efectuar el mismo procedimiento para la reacción superficial (Ec.2.14), y las reacciones de desorción (Ec.2.15 – Ec.2.17) se tiene que:

$$k_r = \frac{C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S}}{C_{C_2H_6O \cdot S} C_{H_2O \cdot S} C_s} \quad \text{Ec.2.24}$$

$$K_{CH_4} = \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{C_{CH_4} C_s} \quad \text{Ec.2.25}$$

$$K_{H_2} = \frac{C_{H_2 \cdot S}}{C_{H_2} C_s} \quad \text{Ec.2.26}$$

$$K_{CO_2} = \frac{C_{CO_2 \cdot S}}{C_{CO_2} C_s} \quad \text{Ec.2.27}$$

Donde k_r es la constante de equilibrio de la reacción superficial y K_{CH_4} , K_{H_2} , K_{CO_2} son las constantes de desorción correspondientes.

El total de sitios activos corresponde a:

$$C_T = C_s + C_{C_2H_6O \cdot S} + C_{H_2O \cdot S} + C_{CH_4 \cdot S} + C_{H_2 \cdot S} + C_{CO_2 \cdot S} \quad \text{Ec.2.28}$$

Reemplazando las expresiones de $C_{C_2H_6O \cdot S}$, $C_{H_2O \cdot S}$, $C_{CH_4 \cdot S}$, $C_{H_2 \cdot S}$, $C_{CO_2 \cdot S}$ de las Ec.2.22, 2.23, 2.25, 2.26 y 2.27 en la ecuación Ec.2.28 se tiene que:

$$C_T = C_s (1 + K_{C_2H_6O} C_{C_2H_6O} + K_{H_2O} C_{H_2O} + K_{CH_4} C_{CH_4} + K_{H_2} C_{H_2} + K_{CO_2} C_{CO_2}) \quad \text{Ec.2.29}$$

Como se asumió la reacción superficial (Ec.2.14) como la etapa controlante, la aplicación de la ley de acción de masas sobre la ecuación indica que:

$$r_s = k_{C_2H_6O}^{ad'} C_{C_2H_6O \cdot S} k_{H_2O}^{ad'} C_{H_2O} C_s - k_{C_2H_6O}^{des'} k_{H_2O}^{des'} C_{H_2O} C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} \quad \text{Ec.2.30}$$

Sabiendo que la constante de equilibrio puede ser expresada de la siguiente

forma: $k_r = \frac{k_{C_2H_6O}^{ad'} k_{H_2O}^{ad'}}{k_{C_2H_6O}^{des'} k_{H_2O}^{des'}}$ la ecuación anterior queda:

$$r_s = k_{C_2H_6O}^{ad'} C_{C_2H_6O} \cdot s k_{H_2O}^{ad'} C_{H_2O} C_s - \frac{k_{C_2H_6O}^{ad'} k_{H_2O}^{ad'}}{k_r} C_{H_2O} C_{CH_4} \cdot s C_{H_2} \cdot s C_{CO_2} \cdot s \quad \text{Ec.2.31}$$

Asumiendo que la constante global de equilibrio para la reacción es:

$$K = \frac{K_{C_2H_6O} K_{H_2O} k_r}{K_{CH_4} K_{H_2} K_{CO_2}} \quad \text{Ec.2.32}$$

Despejando k_r de la ecuación anterior (Ec.2.32) y $C_{C_2H_6O} \cdot s$, $C_{H_2O} \cdot s$, $C_{CH_4} \cdot s$, $C_{H_2} \cdot s$, $C_{CO_2} \cdot s$ de las expresiones de la Ec.2.22 - 2.23 y Ec.2.25 - 2.27 para ser reemplazadas en la ecuación Ec.2.29 e integradas junto con la ecuación Ec.2.31 se tiene que:

$$r_s = \frac{k_r K_{C_2H_6O} K_{H_2O} \left(C_{C_2H_6O} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2} C_{CH_4}}{K} \right)}{\left(1 + K_{C_2H_6O} C_{C_2H_6O} + K_{H_2O} C_{H_2O} + K_{CO_2} C_{CO_2} + K_{H_2} C_{H_2} + K_{CH_4} C_{CH_4} \right)^2} \quad \text{Ec.2.33}$$

Dónde $k_r = k_{C_2H_6O}^{ad'} k_{H_2O}^{ad'} C_T^2$.

La expresión de velocidad de forma general sería:

$$r_i = \frac{k_{ri} \prod K_j^{reactivo} \left[\prod y_j^{reactivo} - \frac{\prod y_j^{producto}}{K_i} \right]}{\left[1 + \sum K_j y_j \right]^2} \quad \text{Ec.2.34}$$

Sea

i = índice que identifica a la reacción (Ec.2.9, 2.10 y 2.11)

j = índice que identifica el tipo de compuesto (C_2H_6O , H_2O , H_2 , CH_4 , CO_2 y CO)

r_i = Velocidad de la reacción i $\left[\frac{mol}{mg \text{ cat } h} \right]$

k_{ri} = Constante cinética para la reacción i $\left[\frac{\text{mol}}{\text{mg cat h}} \right]$

K_i = Constante de equilibrio para la reacción i .

y_j = Fracción molar de cada compuesto j .

K_j = Constante de adsorción de cada compuesto j .

Por tanto, las ecuaciones de velocidad para las reacciones Ec.2.9, Ec.2.10 y Ec.2.11 se expresan en las ecuaciones Ec.2.35 – 2.37 siguientes:

$$r_1 = \frac{k_{r1}K_{C_2H_6O}K_{H_2O} \left(y_{C_2H_6O}y_{H_2O} - \frac{y_{CO_2}y_{H_2}y_{CH_4}}{K_1} \right)}{\left(1 + K_{C_2H_6O}y_{C_2H_6O} + K_{H_2O}y_{H_2O} + K_{CO_2}y_{CO_2} + K_{H_2}y_{H_2} + K_{CH_4}y_{CH_4} \right)^2} \quad \text{Ec.2.35}$$

$$r_2 = \frac{k_{r2}K_{C_2H_6O} \left(y_{C_2H_6O} - \frac{y_{CO}y_{H_2}y_{CH_4}}{K_2} \right)}{\left(1 + K_{C_2H_6O}y_{C_2H_6O} + K_{CO}y_{CO} + K_{H_2}y_{H_2} + K_{CH_4}y_{CH_4} \right)^2} \quad \text{Ec.2.36}$$

$$r_3 = \frac{k_{r3}K_{CH_4}K_{H_2O} \left(y_{CH_4}y_{H_2O} - \frac{y_{CO}y_{H_2}}{K_3} \right)}{\left(1 + K_{CH_4}y_{CH_4} + K_{H_2O}y_{H_2O} + K_{CO}y_{CO} + K_{H_2}y_{H_2} \right)^2} \quad \text{Ec.2.37}$$

Los balances de materia para cada uno de los compuestos de las reacciones Ec.2.9, Ec.2.10 y Ec.2.11 son:

$$\frac{dy_{C_2H_6O}}{d\theta} = -r_1 - r_2 \quad \text{Ec.2.38}$$

$$\frac{dy_{H_2O}}{d\theta} = -r_1 - r_3 \quad \text{Ec.2.39}$$

$$\frac{dy_{CH_4}}{d\theta} = r_1 + r_2 - r_3 \quad \text{Ec.2.40}$$

$$\frac{dy_{H_2}}{d\theta} = 2r_1 + r_2 + 3r_3 \quad \text{Ec.2.41}$$

$$\frac{dy_{CO}}{d\theta} = r_2 + r_3 \quad \text{Ec.2.42}$$

$$\frac{dy_{CO_2}}{d\theta} = r_1 \quad \text{Ec.2.43}$$

Dónde

$$\theta = \frac{W}{F_{total\ molar}} \quad \text{Ec.2.44}$$

W = masa de catalizador [mg]

Los valores de las constantes de equilibrio K_1 , K_2 y K_3 para cada temperatura de operación se muestran en la Tabla 2.4. Dichas constantes fueron calculadas empleando la metodología indicada en el Anexo A.

Tabla 2. 4. Valor de las constantes de equilibrio para cada reacción del modelo

Constante de Equilibrio	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C
K_1 (Ec.21)	4,51E+09	5,24E+09	5,99E+09	6,77E+09
K_2 (Ec.22)	8,70E+08	1,43E+09	2,22E+09	3,27E+09
K_3 (Ec.23)	9,79E-03	7,99E-02	5,17E-01	2,75E+00

Se estimaron los valores de los parámetros del modelo (k_{r1} , k_{r2} , k_{r3} , $K_{C_2H_6O}$, K_{H_2O} , K_{H_2} , K_{CH_4} , K_{CO} , K_{CO_2}) mediante un procedimiento de regresión no lineal [36] que implica la minimización de la suma de las diferencias al cuadrado de la velocidad de reacción experimental y calculada utilizando programación no lineal (NLP) en GAMS donde las ecuaciones Ec. 2.34, Ec.2.45 y Ec.2.46 son las que describen el modelo insertado en la programación.

$$\min \sum \frac{(V_j^{Exp} - V_j^{Cal})^2}{N - K} \quad \text{Ec.2.45}$$

$$\frac{dy_i}{d\theta} = V_j = \sum j\alpha_j r_i \quad \text{Ec.2.46}$$

Para todo $k_{ri} > 0$ y $K_j > 0$.

V_j^{Exp} y V_j^{Cal} Son las velocidades de reacción experimental y calculada para todo $j = C_2H_6O, H_2O, H_2, CH_4, CO_2$ y CO .

α_j = coeficiente estequiométrico del compuesto j en la reacción química i .

N= número de pruebas

K= número de parámetros a determinar

Las constantes cinéticas se fijaron dentro del modelo en función de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. Los valores de los parámetros encontrados se muestran en la tabla Tabla 2.5.

Tabla 2. 5. Parámetros estimados para el modelo cinético del reformado con vapor de etanol en presencia del catalizador Rh-Pt/La₂O₃

Parámetro	Valor estimado	Desviación
Ea ₁ (J/mol)	3,4632x10 ⁵	8,24x10 ⁴
Ea ₂ (J/mol)	4,5106 x10 ⁵	9,75x10 ⁴
Ea ₃ (J/mol)	3,1117 x10 ⁵	3,72x10 ⁴
k _{r1} (mol/min*mg)	3,3019x10 ⁻⁵	2,33x10 ⁻⁶
k _{r2} (mol/min*mg)	1,1442x10 ⁻⁴	1,04x10 ⁻⁶
k _{r3} (mol/min*mg)	2,1601x10 ⁻⁵	5,21x10 ⁻⁶
K _{C₂H₆O}	7,1350x10 ⁵	1,99x10 ⁴
K _{H₂O}	1,1218x10 ¹¹	4,25x10 ⁹
K _{H₂}	1,1020x10 ⁵	3,59x10 ⁴
K _{CH₄}	6,5110x10 ²⁶	1,06x10 ²²
K _{CO}	9,0107x10 ¹⁰	1,12x10 ⁸
K _{CO₂}	7,7490x10 ²⁶	1,93x10 ²²

Las figuras 2,5, 2,6 y 2,7 muestran el contraste entre los valores experimentales y los valores calculados por el modelo para la relación molar etanol/agua 1:7 en el intervalo de temperatura experimental. De acuerdo con la figura 2.6 la producción

de H₂ utilizando el catalizador Rh-Pt/La₂O₃ no superaría las 5 mol a 650 °C respecto de las 6 mol máximas estequiométricas, y el rendimiento de CO y CO₂ aumentarían gradualmente. Mientras que a la misma temperatura y la extensión del tiempo espacial, el rendimiento a CH₄ crecería (ver figura 2.7) por tanto, la velocidad de formación del CH₄ mediante la descomposición del etanol será superior a la velocidad de reformado del mismo.

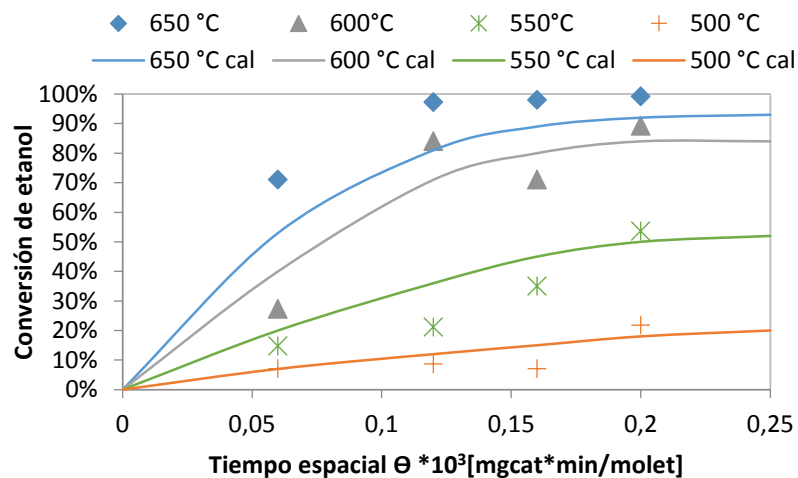


Figura 2. 5. Conversión de etanol vs tiempo de residencia para la relación molar etanol/agua 1:7.

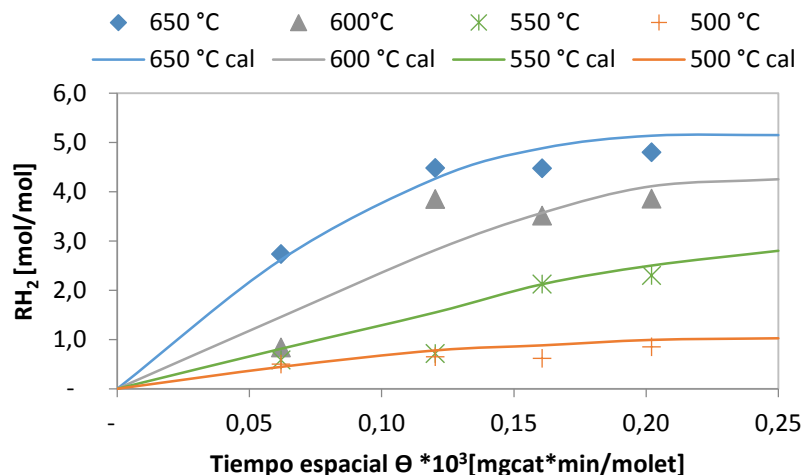


Figura 2. 6. Rendimiento a H₂ vs tiempo de residencia para la relación molar etanol/agua 1:7.

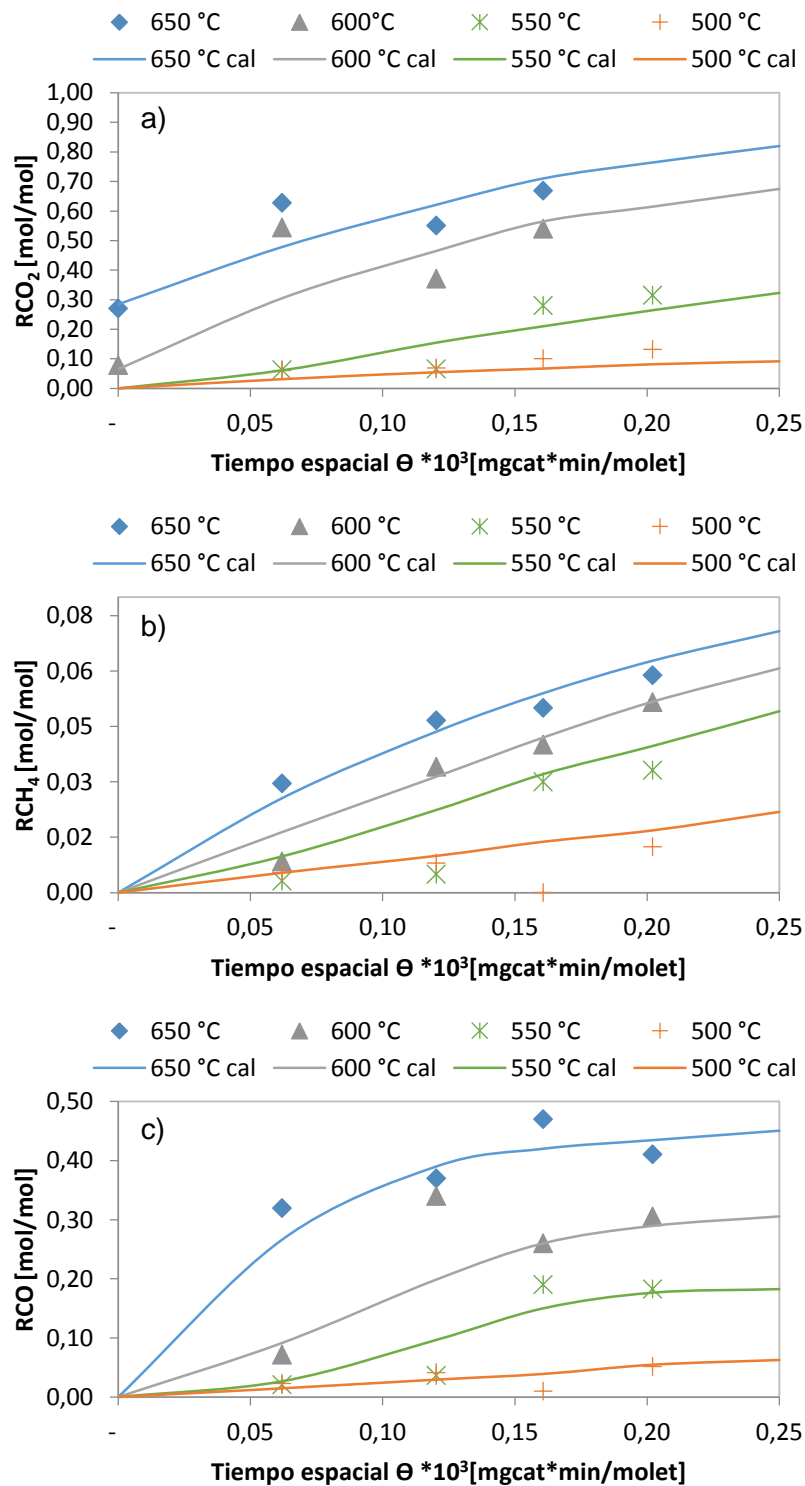


Figura 2. 7. Rendimiento a subproductos vs tiempo de residencia para la relación molar etanol/agua 1:7, a) CO_2 , b) CH_4 y c) CO .

La Tabla 2.6 muestra el coeficiente de correlación R^2 entre el valor experimental y calculado (líneas continuas) para cada compuesto considerado en las figuras 2,5, 2,6 y 2,7 (relación molar etanol/agua 1:7). Es evidente para el caso del etanol (C_2H_6O), el H_2 y CH_4 que a medida que aumenta la temperatura, la correlación entre el valor experimental y el valor calculado aumenta. Mientras que para los sub-productos CO y CO_2 , no se alcanza un valor aceptable de correlación en el intervalo de temperatura. Este comportamiento evidencia la posible pérdida de estabilidad del catalizador a temperaturas inferiores de $600^\circ C$ y bajos tiempos espaciales ($0,05 > \Theta > 0,15$) a pesar del incremento de agua en el alimento que causa dispersión en la tendencia de la generación de productos. Sin embargo, el trabajo conjunto entre la caracterización del catalizador RhPt/La₂O₃ mencionada en el capítulo 1 y su estudio cinético permitió establecer el mecanismo o ruta de reacción que se lleva a cabo en la producción de H_2 mediante el reformado con vapor de etanol empleando el catalizador RhPt/La₂O₃.

Tabla 2. 6. Coeficiente de correlación R^2

Compuesto	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C
C_2H_6O	0,62	0,81	0,87	0,96
H_2	0,76	0,85	0,77	0,94
CO_2	0,87	0,78	0,61	0,73
CH_4	0,84	0,85	0,96	0,98
CO	0,82	0,83	0,73	0,79

Los valores de la energía de activación obtenidos en esta investigación se compararon con los resultados de otros estudios cinéticos del reformado de etanol. La Tabla 2.7 muestra una comparación de los valores de la energía de activación encontrados. Los trabajos que informan valores de parámetros cinéticos son escasos y todos ellos en general proponen una sola reacción. Sin embargo, autores como Görke et al (2009) [24] trabajó con más de una reacción y cuyos

valores están en semejanza en cuanto a orden de magnitud respecto de lo reportado en este trabajo.

Tabla 2. 7. Comparación de valores de energía de activación

Autor	Reacción química	Ea (J/mol)	Catalizador	Intervalo de T (°C)
Simson (2009) [4]	Ec.1	8,50E+04	Rh/Pt monolítico	500 - 700
	Ec.5	5,58E+05		
Görke (2009) [24]	Ec.6	4,00E+05	Rh/CeO ₂	350 - 660
	Ec.16	4,96E+05		
Sun (2005) [18]	Ec.1	1,87E+03	Ni/La ₂ O ₃	320-350
Akande (2006) [2]	Ec.1	1,04E+03	Ni/Al ₂ O ₃	320 - 520
	Ec.21	3,11E+05		
	Ec.22	4,51E+05		
Este trabajo	Ec.23	3,46E+05	Rh-Pt/La ₂ O ₃	550-650

En general, el modelo cinético planteado para una secuencia simultánea de reacciones químicas muestra una mayor energía de activación necesaria para que se produzca la reacción de reformado con vapor de etanol (RVE) en presencia de catalizadores con Rh y Pt soportados en óxidos básicos como el La₂O₃. Es decir que esta reacción es posible a altas temperaturas para lograr la energía mínima necesaria que permita el aumento de la velocidad de las reacciones simultáneas para la mayor generación y selectividad de productos deseables como el hidrógeno, frente a otros subproductos como el etileno, acetaldehído, monóxido de carbono y metano. Esta observación también sustenta la alta variación de la estabilidad del catalizador a tiempos de residencia y temperaturas por debajo del límite apreciado durante la fase experimental. Por esta razón, no fue posible trabajar por debajo de 500 °C y menos de 15 mg de catalizador.

2.5. Conclusiones

- Se llevó a cabo el estudio sistemático de las variables independientes como concentración, temperatura y tiempo espacial en el reformado con vapor de etanol utilizando del catalizador RhPt/La₂O₃. Trabajando a temperaturas entre 550 y 650 °C la máxima cantidad de H₂ obtenida es de 4,79 mol para una conversión de etanol de 99,2% siendo el máximo estequiométrico de 6 mol. Los subproductos obtenidos en mayor proporción fueron CH₄, CO₂ y CO los cuales se hacen partícipes dentro del modelo cinético planteado.
- Puesto que no se evidencia la presencia de la reacción de desplazamiento de gas de agua (RDGA) en todo el intervalo de temperatura experimental, el mecanismo de reacción planteado considera las reacciones de reformado y descomposición del etanol como el reformado de metano las cuales sustentan los productos obtenidos en la experimentación.
- La alta variación de la estabilidad del catalizador a tiempos de residencia entre (0,05>Θ>0,15) y temperatura (500°C>T>600°C) se sustenta en los valores de la energía de activación estimados por las constantes cinéticas en cada una de las reacciones que se consideran tienen lugar en el reformado con vapor de etanol utilizando el catalizador RhPt/La₂O₃. Dichos valores son altos aunque comparables con los datos reportados en la bibliografía consultada. Esto evidencia la gran sensibilidad del sistema frente a la temperatura y al tiempo de residencia que tienen lugar durante la reacción química.
- Habiendo considerado como etapa controlante la reacción superficial de cada ecuación química propuesta, el modelo cinético tipo LHHW desarrollado representa apropiadamente el comportamiento del sistema reaccionante a temperaturas desde 600°C para las demás variables consideradas (relación molar etanol/agua y tiempo

espacial), con porcentajes de error no superiores al 11% para la composición predicha y similitud en la forma observada en las curvas de respuesta.

2.6. Referencias

1. Salvi, B. L., Subramanian, K. A., & Panwar, N. L. (2013). Alternative fuels for transportation vehicles: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 404-419.
2. Akande, A., Aboudheir, A., Idem, R., & Dalai, A. (2006). Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni - Al₂O₃ catalyst in a packed bed tubular reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(12), 1707-1715.
3. Ni, M., Leung, D. Y. C., & Leung, M. K. H. (2007). A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3238-3247.
4. Simson, A., Waterman, E., Farrauto, R., & Castaldi, M. (2009). Kinetic and process study for ethanol reforming using a Rh/Pt washcoated monolith catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(1-2), 58-64.
5. Akpan, E., Akande, A., Aboudheir, A., Ibrahim, H., & Idem, R. (2007). Experimental, kinetic and 2-D reactor modeling for simulation of the production of hydrogen by the catalytic reforming of concentrated crude ethanol (CRCCE) over a ni-based commercial catalyst in a packed-bed tubular reactor. *Chemical Engineering Science*, 62(12), 3112-3126.
6. Raskó, J., Hancz, A., & Erdohelyi, A. (2004). Surface species and gas phase products in steam reforming of ethanol on TiO₂ and Rh/TiO₂. *Applied Catalysis A: General*, 269(1-2), 13-25.
7. Jacobs, G., Keogh, R. A., & Davis, B. H. (2007). Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen. *Journal of Catalysis*, 245(2), 326-337.
8. Busca, G., Montanari, T., Resini, C., Ramis, G., & Costantino, U. (2009). Hydrogen from alcohols: IR and flow reactor studies. *Catalysis Today*, 143(1-2), 2-8.
9. Resini, C., Montanari, T., Barattini, L., Ramis, G., Busca, G., Presto, S., Costantino, U. (2009). Hydrogen production by ethanol steam reforming

- over ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path. *Applied Catalysis A: General*, 355(1-2), 83-93.
10. Sahoo, D. R., Vajpai, S., Patel, S., & Pant, K. K. (2007). Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 125(3), 139-147.
 11. Mariño, F., Boveri, M., Baronetti, G., & Laborde, M. (2004). Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(1), 67-71.
 12. Dömök, M., Tóth, M., Raskó, J., & Erdohelyi, A. (2007). Adsorption and reactions of ethanol and ethanol-water mixture on alumina-supported pt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69(3-4), 262-272.
 13. Akpan, E., Akande, A., Aboudheir, A., Ibrahim, H., & Idem, R. (2007). Experimental, kinetic and 2-D reactor modeling for simulation of the production of hydrogen by the catalytic reforming of concentrated crude ethanol (CRCCE) over a ni-based commercial catalyst in a packed-bed tubular reactor. *Chemical Engineering Science*, 62(12), 3112-3126.
 14. Peela, N. R., & Kunzru, D. (2011). Steam reforming of ethanol in a microchannel reactor: Kinetic study and reactor simulation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(23), 12881-12894.
 15. Yuan, L., Ye, T., Gong, F., Guo, Q., Torimoto, Y., Yamamoto, M., & Li, Q. (2009). Hydrogen production from the current-enhanced reforming and decomposition of ethanol. *Energy and Fuels*, 23(6), 3102-3112.
 16. Verónica, M., Graciela, B., Norma, A., & Miguel, L. (2008). Ethanol steam reforming using ni(II)-al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor. kinetic study. *Chemical Engineering Journal*, 138(1-3), 602-607.

17. Morgenstern, D. A., & Fornango, J. P. (2005). Low-temperature reforming of ethanol over copper-plated raney nickel: A new route to sustainable hydrogen for transportation. *Energy and Fuels*, 19(4), 1708-1716.
18. Sun, J., Qiu, X. -, Wu, F., & Zhu, W. -. (2005). H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃ and Ni/La₂O₃ catalysts for fuel-cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(4), 437-445.
19. Abu-Zied, B. M., & El-Awad, A. M. (2001). The synergism of cadmium on the catalytic activity of Cd-Cr-O system II. ethanol decomposition, catalysts reducibility, and *in situ* electrical conductivity measurements. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 176(1-2), 227-246.
20. Sheng, P. -, Yee, A., Bowmaker, G. A., & Idriss, H. (2002). H₂ production from ethanol over Rh-Pt/CeO₂ catalysts: The role of rh for the efficient dissociation of the carbon-carbon bond. *Journal of Catalysis*, 208(2), 393-403.
21. Llorca, J., Homs, N., & Ramirez de la Piscina, P. (2004). *In situ* DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis*, 227(2), 556-560.
22. Cavallaro, S. (2000). Ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts. *Energy and Fuels*, 14(6), 1195-1199.
23. Uriz, I., Arzamendi, G., López, E., Llorca, J., & Gandía, L. M. (2011). Computational fluid dynamics simulation of ethanol steam reforming in catalytic wall microchannels. *Chemical Engineering Journal*, 167(2-3), 603-609.
24. Görke, O., Pfeifer, P., & Schubert, K. (2009). Kinetic study of ethanol reforming in a microreactor. *Applied Catalysis A: General*, 360(2), 232-241.
25. Idriss, H., Diagne, C., Hindermann, J. P., Kiennemann, A., & Barteau, M. A. (1995). Reactions of acetaldehyde on CeO₂ and CeO₂-supported catalysts. *Journal of Catalysis*, 155(2), 219-237.

26. Graschinsky, C., Laborde, M., Amadeo, N., Le Valant, A., Bion, N., Epron, F., & Duprez, D. (2010). Ethanol steam reforming over Rh(1%)MgAl₂O₄/Al₂O₃: A kinetic study. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(24), 12383-12389.
27. de Lima, S. M., Silva, A. M., da Cruz, I. O., Jacobs, G., Davis, B. H., Mattos, L. V., & Noronha, F. B. (2008). H₂ production through steam reforming of ethanol over Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ and Pt/CeZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 138(3-4), 162-168.
28. Soybal-Baltacıoğlu, F., Aksoylu, A. E., & Önsan, Z. I. (2008). Steam reforming of ethanol over Pt-Ni catalysts. *Catalysis Today*, 138(3-4), 183-186.
29. Ciambelli, P., Palma, V., & Ruggiero, A. (2010). Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 2. preliminary kinetic investigation of Pt/CeO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(1-2), 190-197.
30. Froment, G.F. Bischoff, K.B. Chemical reactor analysis and desing. John Wiley & Sons. Singapore. 1990.
31. Zrnčević, S. (2006). Experimental methods for catalyst testing. [Eksperimentalne metode ispitivanja katalizatora] *Kemija u industriji/Journal of Chemists and Chemical Engineers*, 55(7-8), 321-332.
32. Perego, C., & Peratello, S. (1999). Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, 52(2-3), 133-145.
33. Laborde M.A., González F.R. La energía del hidrógeno. Ciencia y tecnología para el desarrollo CYTED, 2010. 42-43.
34. Comas, J., Marino, F., Laborde, M., & Amadeo, N. (2004). Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 98(1-2), 61-68.
35. Comas, J., Dieuzeide, M. L., Baronetti, G., Laborde, M., & Amadeo, N. (2006). Methane steam reforming and ethanol steam reforming using a ni(II)-al(III) catalyst prepared from lamellar double hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 11-15.
36. Fogler H.S. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Ed. Pearson 4 edición (2008). Capítulo 5 271- 277.

Conclusiones generales

El catalizador Rh-Pt/La₂O₃ empleado en la reacción de reformado de etanol produce hasta 5 mol de H₂ por mol de etanol consumido a altas temperaturas y relaciones molares etanol/agua moderadas. El incremento de la temperatura favorece la producción de CO e H₂ y disminuye la producción de CO₂ lo cual indica que el aumento en la producción de H₂ está relacionado con la alta favorabilidad del reformado con vapor de etanol a mayor temperatura, mientras que el aumento de CO y la disminución de CO₂ muestran la desfavorabilidad de la reacción de desplazamiento de gas de agua con la temperatura.

Los resultados de la caracterización del catalizador en muestras tanto frescas como usadas dan evidencia de que antes de la reacción existe una fuerte interacción metal-soporte. Sin embargo, después de la reacción esta interacción disminuye puesto que las partículas metálicas se encuentran más expuestas en la superficie del soporte. Lo anterior se debe principalmente a la formación de pequeñas aleaciones RhPt-Rh₂O₃ formadas como consecuencia de la oxidación del Rh por la movilidad del O₂ presente en el La₂O₃. Estas aleaciones formadas durante el reformado del etanol pueden ser las responsables de la actividad y estabilidad del catalizador Rh-Pt/La₂O₃. Estas especies se hacen más estables después del tratamiento con aire como mecanismo de activación. El estudio cinético del sistema indica que estos sitios activos favorecen la reacción de reducción y descomposición del etanol e inhiben parcialmente la formación de CH₄ mediante su reformado en la ruta de reacción para la producción de H₂.

El modelo cinético tipo LHHW planteado para el mecanismo de reacción de reformado de etanol en presencia del catalizador Rh-Pt/La₂O₃ permitió obtener el valor de la energía de activación necesaria para lograr las reacciones irreversibles que facilitan la distribución de productos deseables en el intervalo de operación experimentado.

Recomendaciones generales

Con el fin que prevalesca una mejora continua de esta investigación encaminada a la producción de H₂ para su posterior aplicación en celdas de combustible, se recomienda a futuros investigadores la ejecución de pruebas catalíticas en presencia de distintas proporciones de metales Rh y Pt, uso de otros soportes óxidos y métodos de síntesis a fin de considerar el efecto que tiene cada una de las variables mencionadas sobre la relación H₂/CO. Lo anterior contribuiría en la optimización del catalizador diseñado para el reformado de bioetanol, que es el paso posterior de este estudio.

ANEXO A

Para calcular las constantes de equilibrio de las reacciones químicas es necesario emplear las ecuaciones siguientes:

$$\ln(K) = \frac{\Delta G_{(rxn)}^o}{RT} \quad (\text{Ec.1})$$

$$\Delta H_{f(rx)}^o(298) = \sum \sigma_{prod} \Delta H_{f(prod)}^o(298K) - \sum \sigma_{react} \Delta H_{f(react)}^o(298K) \quad (\text{Ec.2})$$

$$\Delta G_{(rxn)}^o(298) = \sum \sigma_{prod} \Delta G_{(prod)}^o(298K) - \sum \sigma_{react} \Delta G_{(react)}^o(298K) \quad (\text{Ec.3})$$

$$C_p \left[\frac{kJ}{mol \cdot K} \right] = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (\text{Ec.4})$$

$$\Delta H(T_{rxn}) = \int_{T_{ref}}^{T_{rxn}} C_p dT \quad (\text{Ec.5})$$

$$\tau = \frac{T_{rxn}}{T_{ref}} \quad (\text{Ec.6})$$

$$\Delta N = \sum \sigma_{prod} N_{prod} - \sum \sigma_{react} N_{react} \quad (\text{Ec.7})$$

Dónde N= valores A, B, C y D de la tabla 2.

$$Y = \Delta A * \ln(\tau) + \left[\Delta B * T_{ref} + \left[\Delta C * T_{ref}^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 * T_{ref}^2} \right] * \frac{(\tau + 1)}{2} \right] * (\tau - 1) \quad (\text{Ec.8})$$

$$\frac{\Delta G_{(rxn)}^o}{RT} = \frac{\Delta H_{f(rxns)}^o(298) - \Delta G_{(rxns)}^o(298)}{RT} + \frac{\Delta H_{f(rxns)}^o(298)}{RT} + \frac{\Delta H(T_{rxn})}{T_{rxn}} - Y \quad (\text{Ec.9})$$

En el caso de la reacción química $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ (Ec.2.9) el cálculo de la constante de equilibrio (K) para cada temperatura de operación (500 – 650 °C) es necesario emplear las ecuaciones (Ec.1 a Ec.9) y las constantes que se muestran en las tablas 1 y 2. Así, el valor de K se obtiene de calcular la expresión de la Ec.9 y sustituirlo en la Ec.1. El mismo procedimiento ha sido aplicado para las demás constantes de equilibrio de las ecuaciones químicas (Ec.2.10, 2.11).

Tabla 1. Propiedades y constantes de formación para compuestos de la reacción

		Unid	Compuesto	Unid	* $\Delta H^{\circ}, 298$ formación	* $\Delta G^{\circ}, 298$ formación
temperatura de reacción:	500-650	°C	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	J/mol	-235100	-168490
temperatura de reacción:	773-923	K	CO	J/mol	-110525	-137169
temperatura de referencia:	298	K	H_2	J/mol	0	0
R (constante gases):	8,314	J/mol.K	CH_4	J/mol	-74520	-50460

*Tomado de: Perry, manual del ingeniero químico. Robert H. Perry, Don W. Green, James O. Maloney. Mac Graw-Hill, 2001

El cálculo del Cp de la reacción requirió aplicar la Ec.4 y el valor de las constantes A, B, C y D que se muestran en la tabla 2. De esta forma calcular la entalpía de reacción (Ec.5).

Tabla 2. Constantes A, B, C y D para cada compuesto de la reacción*:

	CH_4	CO	H_2	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
A	1,702	3,376	3,249	3,518
B	9,08E-03	5,57E-04	4,22E-04	2,00E-02
C	-2,16E-06	0,00E+00	0,00E+00	-6,00E-06
D	0,00E+00	-3,10E+03	8,30E+03	0,00E+00

*Tomado de: Perry, manual del ingeniero químico. Robert H. Perry, Don W. Green, James O. Maloney. Mac Graw-Hill, 2001