

**Producción de hidrógeno por reformado con vapor de etanol
usando reactores monolíticos recubiertos con un
catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂**

JULY PAOLA GÓMEZ PEREIRA

Química

Modalidad: Investigación

Énfasis: Procesos Químicos

Directora

Martha Isabel Cobo Ángel

Doctora en Ingeniería

Codirector

Bernay Cifuentes Vanegas

Magíster en Diseño y Gestión de Procesos



Universidad de
La Sabana

Universidad de La Sabana

Maestría en Diseño y Gestión de Procesos

Facultad de Ingeniería

2020

Contraportada se deja en blanco

PÁGINA DE ACEPTACIÓN

Firmas y afiliación de los jurados que participan en la revisión, sustentación y aprobación del trabajo de grado.

DEDICATORIA

A **mis padres** porque desde el primer día que decidí emprender este nuevo viaje me apoyaron y creyeron en mí, en mis habilidades académicas y personales. Su apoyo fue una pieza clave para culminar esta etapa de mi vida.

A **mis hermanos**, por su apoyo desinteresado durante mi ciclo de formación y porque siempre me dieron una voz de aliento en los días grises de este proyecto. A ustedes, **familia**, por haber estado presentes incondicionalmente en esta etapa, que para mí es: “*mi evolución académica*”.

AGRADECIMIENTOS

A la profesora **Martha Cobo** por haberme dado la oportunidad de pertenecer al grupo de investigación GEMA, por todas tus enseñanzas académicas y por tu apoyo continuo durante el desarrollo de este trabajo de grado, para hacer de éste un ejemplo a seguir para generaciones futuras.

Al profesor **Bernay Cifuentes** por haber aceptado ser mi guía en este viaje académico sin conocerme. Estoy y estaré eternamente agradecida por todo tu apoyo académico y personal.

A todos los integrantes de **GEMA** por haberme acogido muy bien en su grupo de investigación, son personas con una gran personalidad, aquellas que me enseñaron lo rico e importante que es el trabajo en equipo.

A **COLCIENCIAS** por haber sido el músculo financiero para la ejecución de este trabajo de grado.

A **EUCLID CHEMICAL TOXEMENT**, en especial, a **Miguel Santamaría** y **Liliana Arias**, por haberme abierto las puertas de su empresa sin cortar mis deseos de continuar formándome académicamente.

TABLA DE CONTENIDO

1. LISTAS ESPECIALES	8
1.1. FIGURAS	8
1.2. TABLAS	9
2. RESUMEN	10
3. ABSTRACT	12
4. INTRODUCCIÓN	14
5. ESTRUCTURA DEL DOCUMENTO DE GRADO	18
6. CAPÍTULO 1	19
6.1. MARCO REFERENCIAL	19
6.1.1. Producción de syngas	20
6.1.2. Catalizadores para el RVE	21
6.1.3. Soportes	23
6.1.4. Monolitos de cordierita	25
6.1.5. Efecto de la relación agua/etanol	26
6.1.6. Variables de operación con monolitos	26
6.2. OBJETIVOS	27
6.2.1. Objetivo general	27
6.2.2. Objetivos específicos	27
6.3. PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN	28
7. CAPÍTULO 2	29
7.1. OBJETIVO ESPECÍFICO ASOCIADO	29
7.2. INTRODUCCIÓN	29
7.3. METODOLOGÍA	31
7.3.1. Síntesis del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂	31
7.3.2. Preparación de bioetanol	31
7.3.3. Pruebas de actividad/selectividad con muestras de catalizador en polvo	32
7.3.4. Cuantificación de productos	32

7.3.5. Caracterización de catalizadores.	34
7.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
7.4.1. Actividad y selectividad del catalizador.	34
7.4.2. Caracterización de catalizadores.	39
7.5. CONCLUSIÓN	45
8. CAPÍTULO 3	47
8.1. OBJETIVO ESPECÍFICO ASOCIADO	47
8.2. INTRODUCCIÓN.....	47
8.3. METODOLOGÍA.....	48
8.3.1. Simulación de RVE.	48
8.3.2. Superficies de respuesta de RVE.	49
8.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
8.5. CONCLUSIÓN	57
9. CAPÍTULO 4	58
9.1. OBJETIVO ESPECÍFICO ASOCIADO	58
9.2. INTRODUCCIÓN.....	58
9.3. METODOLOGÍA.....	59
9.3.1. Síntesis del catalizador de RhPt/CeO ₂ -SiO ₂	59
9.3.2. Preparación de monolitos.	59
9.3.3. Pruebas de resistencia del recubrimiento.	60
9.3.4. Pruebas de actividad/selectividad con monolitos.	61
9.3.5. Cuantificación de productos.	61
9.3.6. Pruebas de estabilidad.....	62
9.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62
9.4.1. Resistencia del recubrimiento.....	62
9.4.2. Actividad y selectividad de monolitos.	64
9.4.3. Efecto de variar la carga catalítica.....	70
9.4.4. Estabilidad de los monolitos	73
9.5. CONCLUSIÓN	76
10. CONCLUSIONES GENERALES.....	77
11. TRABAJO FUTURO.....	79

1. LISTAS ESPECIALES

1.1. FIGURAS

Figura 1. Proceso para la producción de energía a partir de biomasa residual.

Figura 2. (a) Conversión etanol y rendimientos a (b) H₂, (c) CO₂ y (d) CO obtenidos en el RVE con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo y diferentes relaciones de A/E. Condiciones de reacción: 0,06 mL/min de bioetanol alimentado, 100 mg de catalizador y 0,28 g_{cath}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min) de velocidad espacial.

Figura 3. Espectros de DRIFTS del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo utilizado en pruebas de actividad/selectividad.

Figura 4. Consumo energético asociado al calentamiento de la corriente de alimentación entre 400 - 700 °C y diferentes relaciones de A/E. Superficie de respuesta: modelo de primer orden, R² > 0,9, probabilidad F < 0,1 (significativo), lack of fit > 3 (no significativo). Condiciones de reacción: 0,06 mL/min de bioetanol alimentado, 100 mg de catalizador y 0,28 g_{cath}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min) de velocidad espacial.

Figura 5. Demanda energética total durante el RVE entre 400 - 700 °C y diferentes relaciones de A/E con un catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂. Superficie de respuesta: modelo de tercer orden, R² > 0,9, probabilidad F < 0,1 (significativo), lack of fit > 3 (no significativo). Condiciones de reacción: 0,06 mL/min de bioetanol alimentado, 100 mg de catalizador y 0,28 g_{cath}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min) de velocidad espacial.

Figura 6. Prueba de resistencia del monolito recubierto con RhPt/CeO₂-SiO₂: (a) Atmósfera de agua, flujo = 1,3 mL/min y (b) Atmósfera de N₂, flujo = 2 mL/min.

Figura 7. Monolito recubierto con RhPt/CeO₂-SiO₂: (a) Paredes del monolito y (b) Monolito recubierto con catalizador.

Figura 8. (a) Conversión etanol, (b) H₂, (c) CO₂ y (d) CO obtenidos en el RVE con monolitos recubiertos con RhPt/CeO₂-SiO₂ y diferentes lechos catalíticos. Condiciones de reacción: relación de A/E de 3, 0,06 mL/min de bioetanol alimentado, 100 mg de catalizador y 0,28 g_{cath}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min) de velocidad espacial. Siglas usadas: RV: Reactor vacío; P: Polvo; L: Lechada seca; MNR: monolito no recubierto y MR: monolito recubierto.

Figura 9. (a) Conversión etanol, (b) H₂, (c) CO₂ y (d) CO obtenidos en el RVE con monolitos recubiertos con RhPt/CeO₂-SiO₂ y diferentes cargas catalíticas.

Condiciones de reacción: relación de A/E de 3, 0,06 mL/min de bioetanol alimentado y 0,28 g_{cat}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min) de velocidad espacial. Siglas usadas: P: 120 mg de catalizador en polvo; CAT 96: 96 mg lechada seca; CAT 120: 120 mg lechada seca; CAT 186: 186 mg lechada seca y 2-M: 2 monolitos en serie con 240 mg lechada seca.

Figura 10. Distribución de productos con monolitos recubiertos con 120 mg de RhPt/CeO₂-SiO₂ usando mezclas de bioetanol. Condiciones de reacción: relación de A/E de 3, 0,06 mL/min de bioetanol alimentado, 700 °C, 50 h y 0,28 g_{cat}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min) de velocidad espacial.

Figura 11. Distribución de productos con monolitos recubiertos con 120 mg RhPt/CeO₂-SiO₂ usando mezclas de bioetanol. Condiciones de reacción: relación de A/E de 3, 0,06 mL/min de bioetanol alimentado, 700 °C, 120 h y 0,28 g_{cat}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min) de velocidad espacial.

1.2. TABLAS

Tabla 1. Energía y emisión de carbono durante la combustión de varios combustibles.

Tabla 2. Principales reacciones químicas involucradas en el RVE.

Tabla 3. Productos de la investigación.

Tabla 4. Relación CO/CO₂ y H₂/CO según relación de A/E y temperatura.

Tabla 5. Depósitos de carbono y área superficial.

Tabla 6. Rendimiento energético teórico del RVE.

2. RESUMEN

Las tecnologías basadas en hidrógeno suponen una alternativa para el desarrollo de procesos sostenibles que permitan la obtención de compuestos químicos y energía. Específicamente, los sistemas que aprovechan el hidrógeno obtenido de fuentes renovables como la biomasa tienen potencial para integrarse al sector agroindustrial debido a que no emiten compuestos tóxicos y suponen un beneficio económico. Sin embargo, en Colombia la producción de hidrógeno aún es limitada debido a la falta de tecnologías que aprovechan los recursos locales para tal fin. Por ejemplo, el bioetanol producido en el país (alrededor de 40.000 m³/mes) podría usarse para la producción de hidrógeno en lugar de emplearse en procesos de combustión interna, lo cuales generan contaminación. En este trabajo se evaluó la producción de hidrógeno a partir de bioetanol, usando monolitos de cordierita recubiertos con un catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂.

Para ello, el proyecto de investigación se dividió en tres etapas: primero, (1) se estudió el efecto de la relación agua/etanol en el bioetanol sobre la actividad y selectividad de catalizadores de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo, identificando que un aumento en la relación de agua/etanol favorece tanto la conversión de etanol como el rendimiento a hidrógeno. Después, (2) se llevó a cabo un análisis energético del proceso a través de una estrategia de superficies de respuesta, donde se identificó que el aumento en la relación de agua/etanol también conlleva a un mayor consumo energético debido a la demanda de energía para calentar el bioetanol y a que promueve reacciones endotérmicas. Finalmente, (3) se examinó la actividad y estabilidad de monolitos de cordierita recubiertos con catalizadores de RhPt/CeO₂-SiO₂, identificándose que el sistema estructurado asegura una producción estable de 4 mol hidrógeno/mol etanol a 700 °C con una relación de agua/etanol de 3 sin evidencia de desactivación por 120 horas en ciclos de encendido/apagado. Se espera que los resultados de esta investigación se usen como punto de partida para

la evaluación de la tecnología en el sector agroindustrial del país y para la futura producción a escala de hidrógeno a partir de recursos locales.

Palabras claves: catalizador estructurado; energía renovable; gas de síntesis; reformado de etanol; superficies de respuesta.

3. ABSTRACT

The technologies based on hydrogen suppose an alternative to development renewable process, which permit the obtention of chemical compounds and energy. Specifically, the systems that take advantage of the hydrogen obtained of renewable sources such as biomass have the potential to be integrate inside the agro-industrial sector due these systems do not emit toxic compounds, besides, these systems suppose an economic benefit. However, in Colombia the hydrogen production is still limited due to the lack of technologies that take advantage of local resources for this purpose. For example, the bioethanol produced in the country (around 40,000 m³/month) can be used for the hydrogen production and not for internal combustion processes, which generate pollution to the environment. In this work, the hydrogen production from bioethanol was evaluated using cordierite monoliths washcoated with RhPt/CeO₂-SiO₂ catalyst.

For that, this research project was divided in three stages: first, (1) the effect of the water/ethanol ratio in bioethanol on the activity and selectivity of RhPt/CeO₂-SiO₂ catalyst in powder was studied, identifying that an increase in the water/ethanol ratio favors the ethanol conversion and the hydrogen yield. Later, (2) an energetic analysis of the process through the response surface methodology was realized, finding that rise the water/ethanol ratio increase the energy consumption due to the energy demand to heat the bioethanol, also, rise the water/ethanol ratio promotes the endothermic reactions. Finally, (3) the activity and selectivity in cordierite monoliths washcoated with RhPt/CeO₂-SiO₂ catalyst were examine, detecting that a structured monolith with this catalyst assure a stable hydrogen production e equal to 4 mol hydrogen/ethanol at 700 °C with a water/ethanol ratio of 3; the structured system did not deactivated during the 120 h of the test in on/off cycles. It is expected that the results of this research can be used as a starting point to the evaluation of the technology in the agro-industrial sector of the country, as well, to the hydrogen production an industrial level from local resources.

Keywords: ethanol reformer; structured catalyst; synthesis gas; renewable energy; response surface.

4. INTRODUCCIÓN

Los efectos negativos sobre la salud pública y el ambiente por el uso de combustibles no renovables han llevado a los gobiernos a plantear alternativas para suplir su demanda energética, buscando implementar tecnologías sostenibles [1]. Por ejemplo, en 2015 se llevó a cabo la conferencia sobre cambio climático (COP21) en París (Francia), organizada por la Organización de las Naciones Unidas (ONU). La discusión en la COP21 se centró en los problemas generados por los gases de efecto invernadero (GEI) [2,3] y en la necesidad de buscar alternativas para mitigar sus emisiones. Como resultado, se firmó el acuerdo del cambio climático con el cual se busca evitar que la temperatura global incremente más de 2 °C con respecto de la era preindustrial. El acuerdo fue adoptado en 2017 por 160 países, entre los cuales se encuentra Colombia [4,5].

En el 2019, la ONU organizó una nueva conferencia (COP25), la cual se llevó a cabo en Madrid (España). En esta conferencia se ratificó la necesidad de desarrollar políticas y tecnologías que mitiguen efectivamente las emisiones de GEI [6]. Además, los conflictos políticos, la incertidumbre sobre las reservas de los recursos fósiles y la pandemia causada por el SARS-CoV-2 han contribuido a una alta variación en el mercado de combustibles no renovables, afectando el crecimiento económico en varias regiones [7–9]. Por consiguiente, es necesario buscar una sustitución rápida de los modelos energéticos actuales [3], enfocándose en el desarrollo de tecnologías limpias que favorezcan la diversificación e independencia energética de las naciones.

A diferencia de los combustibles fósiles, las fuentes de energía renovables son variadas, inagotables y propias de cada región. Concretamente, América Latina tiene una gran cantidad y variedad de biomasa residual proveniente de la agroindustria. Este recurso es una de las fuentes más prometedoras para sustituir los combustibles fósiles en los países de economías emergentes [10]. En Colombia

el escenario es alentador, el sector agroindustrial produce anualmente alrededor de 43 millones de biomasa residual [11]. Por ende, el país tiene un alto potencial para desarrollar un modelo energético sostenible integrado al sector agroindustrial. Según las proyecciones de la Unidad de Planeación Minero-Energética (UPME) de Colombia, la biomasa residual proveniente de sectores como palma de aceite, arroz, caña y café podría usarse para producir 12.000 MWh/año [12]. Asimismo, se espera que la energía obtenida a partir de biomasa residual alcance los 310 MW para el 2030 [13], es decir, 4,3 veces más que la producida en el 2014. Por consiguiente, el uso de biomasa residual para la producción de energía es clave para lograr los compromisos del acuerdo climático adquiridos por Colombia en la COP21 y también para promover la diversificación de sus recursos energéticos.

La producción de energía a partir de biomasa residual podría llevarse a cabo a través de tecnologías emergentes como la gasificación [14,15], torrefacción [16], pirólisis y procesos de fermentación-reformado [17]. El objetivo de estos procesos es obtener gas de síntesis (también llamado syngas), el cual contiene H_2 , CO, CO_2 , CH_4 y otros hidrocarburos [18,19]. Este gas puede usarse directamente en procesos de combustión, aprovechando el H_2 y CH_4 presentes en el syngas para obtener calor [20]. No obstante, la combustión directa tiene un bajo rendimiento energético (< 40% [21,22]) y dificulta la captura de los GEI producidos en la combustión. Por ello, el syngas obtenido se suele someter a procesos de enriquecimiento de H_2 , el cual tiene un mayor valor energético que el CH_4 . La ventaja de tener un gas con un alto contenido de H_2 radica en su posible uso en celdas de combustible (FC, por sus siglas en inglés), dispositivos electroquímicos que producen energía.

El mercado de las FC ha crecido rápidamente en los últimos años gracias a su uso en vehículos, aviones, edificaciones, drones y otros dispositivos electrónicos [4,23]. Asimismo, las FC alimentadas con H_2 (H_2 -FC) sólo producen electricidad, calor y agua, es decir, no emiten contaminantes [5,24,25]. Sin embargo, la mayor desventaja de la tecnología de H_2 -FC es la disponibilidad de fuentes sostenibles

para la obtención de H₂. Actualmente, el H₂ producido en el mundo proviene del gas natural, petróleo o carbón [26]. Por ello, la producción de syngas, con alto contenido de H₂, a partir de fuentes renovables como la biomasa residual es un paso necesario para la masificación de las tecnologías que usan H₂-FC.

El grupo de Energía, Materiales y Ambiente (GEMA) de la Universidad de La Sabana ha trabajado en el desarrollo de una tecnología para la producción de energía a partir de biomasa residual. Dicha tecnología se basa en la obtención de H₂ a partir de un proceso de fermentación-reformado. Para ello, (1) el grupo estudió la producción de bioetanol a partir de la fermentación de biomasa residual de la agroindustria [27], (2) se evaluaron varias técnicas de purificación de bioetanol por destilaciones simples [28], (3) se diseñó un catalizador en polvo de RhPt/CeO₂-SiO₂ para la producción de syngas a partir de reformado con vapor de etanol (RVE) [29], (4) se diseñó un catalizador de AuCu/CeO₂ para la remoción de CO del syngas [30] y (5) se valoró el potencial de FC comerciales para integrarse al sistema catalítico. Los resultados de estas investigaciones se detallan en la patente “Catalizador y proceso catalítico para la obtención de hidrógeno a partir de biocombustible” otorgada por la Cámara de Comercio con la resolución 37618, publicada el 21 de noviembre de 2017 con el número 811 de propiedad industrial. Hasta ahora la tecnología se ha evaluado con catalizadores en polvo; materiales que tienen limitaciones para usarse en aplicaciones extendidas. Por ello, el siguiente paso es contribuir en el desarrollo de estructuras catalíticas robustas pensado en el escalamiento de la tecnología. Una de las alternativas es la estructuración de los catalizadores en polvo sobre monolitos de cordierita; materiales que presentan bajas caídas de presión, alta área superficial y buena resistencia mecánico-térmica (>1000 °C) [31,32].

En este trabajo de grado se describen los hallazgos obtenidos en la evaluación de un sistema de reactores monolíticos recubiertos con un catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ para la producción de syngas a partir de RVE. Se espera que los

resultados de esta investigación se usen como punto de partida para la implementación y evaluación en campo de una tecnología sostenible de producción de energía en FC alimentadas con H₂ obtenido a partir de biomasa residual. Asimismo, se pretende contribuir a: (1) la implementación de modelos energéticos no convencionales en Colombia, (2) el aprovechamiento de los recursos locales y (3) la formación de personal especializado en el desarrollo de tecnologías sostenibles en Colombia.

5. ESTRUCTURA DEL DOCUMENTO DE GRADO

El documento está dividido en cuatro capítulos:

Capítulo 1: se presenta el marco referencial del proyecto, buscando contextualizar al lector sobre los conceptos más relevantes del estudio, los antecedentes y la novedad de la investigación. Además, se presentan los objetivos y los productos obtenidos en el proyecto.

Capítulo 2: se presenta una evaluación del RVE usando muestras del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo. El capítulo se centra en el efecto de la relación agua/etanol sobre la actividad y selectividad del catalizador. Este capítulo está vinculado con el primer objetivo específico del trabajo de grado.

Capítulo 3: se describe un análisis energético del RVE usando una estrategia combinada de simulación de procesos y una metodología de superficie de respuesta. Este capítulo está vinculado con el segundo objetivo específico del trabajo de grado.

Capítulo 4: se presenta los hallazgos en la valoración del RVE usando monolitos recubiertos con catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂. El estudio incluye la variación en la carga de catalizador y pruebas de estabilidad del sistema catalítico. Este capítulo está vinculado con el tercer objetivo específico del trabajo de grado.

Al final del documento se presentan las conclusiones del trabajo, recomendaciones para investigaciones futuras y las referencias usadas en el documento.

6. CAPÍTULO 1

6.1. MARCO REFERENCIAL

La mayor parte de la energía en el mundo es suplida a partir de combustibles fósiles, los cuales tienen reservas limitadas y emiten GEI. En consecuencia, el desarrollo de tecnologías sostenibles para la generación de energía a partir de fuentes de renovables, como la biomasa residual, ha despertado el interés de la comunidad científica y los gobiernos [17,23,28,29,33,34]. La **Figura 1** muestra el proceso de producción de energía a partir de biomasa residual patentado por GEMA. En términos generales, el proceso se divide en cuatro etapas: (1) la producción de bioetanol a partir de la fermentación de biomasa residual; (2) la producción de syngas a partir de RVE; (3) la purificación del syngas para remover el CO de la corriente y (4) la producción de energía en H₂-FC. La etapa (2), el RVE, se considera un paso clave ya que en este se obtiene el syngas, cuya composición es el punto de partida para el diseño de las etapas subsiguientes del proceso (es decir, la purificación del H₂ (3) y producción de energía (4)). La efectividad del RVE para obtener un syngas con un alto contenido de H₂ depende de las condiciones de operación y del rendimiento del catalizador usado [29]. Por ello, en las secciones siguientes se describe brevemente los conceptos y antecedentes más relevantes relacionados con la producción de H₂ a partir de RVE.

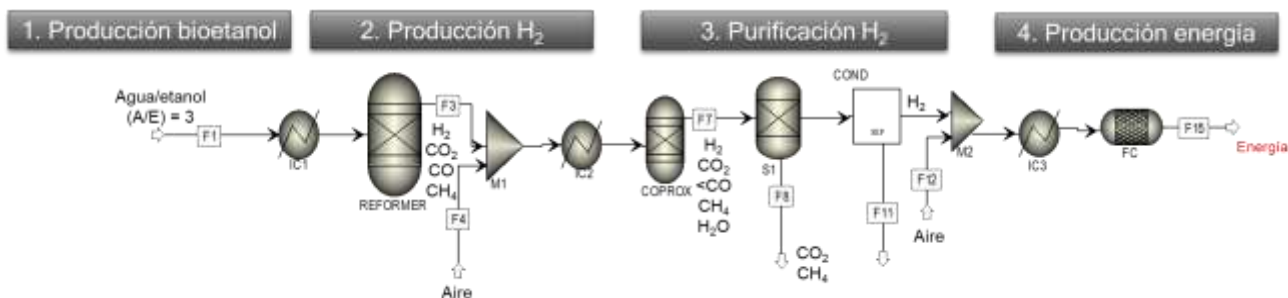


Figura 1. Proceso para la producción de energía a partir de biomasa residual [23].

6.1.1. Producción de syngas. El H₂ es un portador de energía y una materia prima clave para la producción de varios productos químicos (por ejemplo, alcoholes, olefinas y aromáticos). La **Tabla 1** compara la densidad energética y las emisiones de carbono asociadas al uso de varios combustibles. El H₂ tiene una densidad energética 2,4 veces superior en comparación con combustibles tradicionales como el gas natural y la gasolina; y más de 3,2 veces mayor que los combustibles alternativos como el bioetanol y el biodiesel. Además, las emisiones de CO₂ asociadas al uso de H₂ en procesos de combustión o alimentado en H₂-FC son nulas debido a que el agua es el único producto químico obtenido en estos procesos. Así, la sustitución de combustibles fósiles, e incluso biocombustibles, por H₂ obtenido a partir de fuentes de energía renovable podría reducir eficazmente las emisiones de GEI [22].

Tabla 1. Energía y emisión de carbono durante la combustión de varios combustibles [22,35].

Tipo de combustible	Densidad energética (MJ/kg)	Emisión de carbono (kg C/kg combustible)
H ₂	120	0,00
Carbón (antracita)	15-19	0,50
Gas natural	33-50	0,46
Diésel	42,8	0,90
Biodiesel	37	0,50
Etanol	21	1,91
Gasolina	47	3,08

Uno de los métodos más usados para la producción sostenible de H₂ es el RVE debido a su alto rendimiento a H₂ comparado con otras alternativas como: (1) el reformado de aceites, (2) el reformado autotérmico o (3) la gasificación [36,37]. En el RVE se produce un syngas con una composición variable de H₂, CO, CO₂, CH₄, etileno (C₂H₄) y etano (C₂H₆). Dependiendo de la composición, el syngas puede usarse para sintetizar alcoholes [38], aromáticos [39], olefinas [40], biocombustibles [41] o para producir energía [42].

La **Tabla 2** muestra las principales reacciones químicas involucradas en el RVE. Debido a la compleja red de reacciones, la distribución de productos (composición del syngas) depende de la temperatura de operación y de la efectividad del catalizador para convertir el etanol, favorecer la producción de H₂ y mitigar la formación de compuestos indeseados (por ejemplo, CO, CH₄, C₂H₄ y C₂H₆). Por ello, la selección de las condiciones de operación y del catalizador son pasos claves para obtener un syngas rico en H₂ durante el RVE.

Tabla 2. Principales reacciones químicas involucradas en el RVE [33,43].

Ec.	Reacción	Descripción
1	$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$	Reformado de etanol
2	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	Desplazamiento de gas de agua
3	$CH_3CH_2OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2$	Deshidrogenación de etanol
4	$CH_3CHO + H_2O \leftrightarrow CH_4 + CO_2 + H_2$	Reformado de acetaldehído
5	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	Reformado de metano
6	$CH_3CH_2OH \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O$	Deshidratación de etanol
7	$C_2H_4 + 4H_2O \leftrightarrow 2CO_2 + 6H_2$	Reformado de etileno
8	$2CO \leftrightarrow CO_2 + C$	Reacción de Boudouard
9	$CH_3CH_2OH \leftrightarrow CH_4 + CO + H_2$	Descomposición de etanol
10	$CH_3CHO \leftrightarrow CH_4 + CO$	Descomposición de acetaldehído

6.1.2. Catalizadores para el RVE. El reformado de etanol es un proceso endotérmico [44], por lo que depende fuertemente de la temperatura. Es posible, obtener conversión completa de etanol por encima de 600 °C, aún en ausencia de catalizador [29]. Sin embargo, el papel del catalizador es clave para asegurar que se promuevan las reacciones de deshidrogenación (**Ec. 1, 2 y 3, Tabla 2**), favoreciendo la producción de H₂ y mitigando la ocurrencia de reacciones de deshidratación (**Ec. 6, Tabla 2**); que conllevan a la formación de compuestos indeseables como C₂H₄ y C₂H₆. Por ello, la selectividad del catalizador es uno de los parámetros más importantes en el diseño de catalizadores para el RVE.

Los catalizadores para el RVE son sólidos heterogéneos, constituidos por dos partes fundamentales: (1) sitios activos y (2) soporte. Ambos elementos (es decir, sitios activos y soporte) afectan la actividad y selectividad del catalizador, por lo que se han estudiado extensamente en el RVE.

En general, los sitios activos pueden ser metales nobles (Pd, Rh, Pt e Ir) o de transición (Ni, Co y Fe), cuya función es promover preferiblemente las reacciones de deshidrogenación (**Ec. 1, 2 y 3, Tabla 2**). Los metales de transición son más económicos en comparación con los metales nobles, siendo el Ni el más usado en RVE debido a su habilidad para descomponer el etanol (**Ec. 9, Tabla 2**) [45]. Sin embargo, los catalizadores basados en metales de transición son susceptibles a formación de compuestos carbonosos (**Ec. 5 y 8, Tabla 2**), lo que conlleva a una rápida desactivación del catalizador [46]. A pesar de su costo, el uso de metales nobles tiene algunos beneficios en el RVE. Por ejemplo, los metales nobles promueven principalmente la deshidrogenación de etanol (**Ec. 3, Tabla 2**) [46], incrementando el rendimiento a H₂ [46], y son estables durante largos periodos de operación ya que mitigan la formación de compuestos carbonosos durante el RVE (**Ec. 5 y 8, Tabla 2**) [47]. Palma et al. [48] estudiaron un catalizador bimetálico de Pt-Ni (3 % de Pt en peso) soportado en CeO₂-SiO₂ en el RVE, encontrando que este catalizador favorece la producción estable de syngas a 500 °C por 40 h debido a la habilidad del Pt para romper los enlaces C-C, asociados a la formación de compuestos carbonosos. Recientemente, estos mismos autores evaluaron un catalizador de Rh-Pt-Ni/CeO₂SiO₂ en el RVE, concluyendo que la inclusión de Rh al catalizador de Pt-Ni/CeO₂SiO₂ mejora la capacidad del catalizador para mitigar la formación de compuestos carbonosos (**Ec. 5 y 8, Tabla 2**). Asimismo, Ruocco et al. [49] evaluaron la inclusión de metales nobles (Ag, Rh, Pt) en un catalizador de Ni/CeO₂-SiO₂ para el reformado oxidativo de etanol, identificando que la inclusión de Rh, incluso a baja carga (0,5 % de Rh en peso) en el catalizador, mejoraba ~10 % la selectividad a H₂. Así, metales nobles, como el Rh y Pt, incluso a bajas cargas

de metal activo (< 1% en peso) podrían contribuir al desarrollo de un catalizador activo, selectivo y estable para el RVE.

Aunque el uso de catalizadores bimetálicos de metales nobles (como Rh y Pt) con Ni se ha propuesto como alternativa para reducir el costo del catalizador, evaluaciones económicas de sistemas de producción de H₂ a partir de RVE [50] han mostrado que el uso metales nobles (< 1 % en peso) no tiene una participación significativa en el costo total de la tecnología, por lo que la selectividad y estabilidad del catalizador podrían ser aspectos más relevantes. Por ello, en esta investigación se ha planteado el uso de sistemas bimetálicos basados sólo en metales nobles con el fin de obtener materiales más selectivos y resistentes durante el RVE.

La proporción entre los metales nobles puede influir en el desempeño catalítico. Cifuentes et al. [33] evaluaron diferentes relaciones en peso de Rh/Pt en un catalizador de RhPt/CeO₂, usando una estrategia combinada de simulación de procesos y metodologías de superficie de respuesta. Los autores reportaron que una relación Rh/Pt de 1 (es decir, 0,4 % en peso de Rh y 0,4 % en peso de Pt) incrementa hasta en un 31 % el rendimiento a H₂ (4,2 mol H₂/mol etanol) en comparación con los catalizadores monometálicos (Rh/CeO₂ y Pt/CeO₂) con igual carga total de metal activo (es decir, 0,8 % en peso). Asimismo, Cobo et al. [51] estudiaron la estabilidad de un catalizador bimetálico de Rh-Pt soportado en La₂O₃ en el RVE durante 120 h a 600 °C, reportando que la formación de una nueva fase activa Rh–Pt–Rh₂O₃ favorece menor formación de compuestos carbonosos (**Ec. 5** y **8, Tabla 2**), lo que evita la desactivación del catalizador. Así, la sinergia entre metales nobles, como Rh y Pt, podría favorecer la producción estable de un syngas con un alto contenido de H₂ a partir de RVE.

6.1.3. Soportes. Los soportes también juegan un papel fundamental en el RVE debido a su interacción con los sitios activos del catalizador y a sus propiedades fisicoquímicas, las cuales influyen en el rendimiento catalítico. El soporte tiene una función dual en el catalizador: (1) estabilizar los sitios activos y (2) participar

activamente en el mecanismo de reacción, favorecimiento o mitigando las reacciones presentadas en la **Tabla 2**. Soportes básicos, como La_2O_3 , ZrO_2 y CeO_2 , mitigan la formación de compuestos carbonosos (**Ec. 5 y 8, Tabla 2**) durante el RVE debido a que suministran oxígeno superficial y mitigan la deshidratación del etanol (**Ec. 6, Tabla 2**) [19,28,36,54]. Sin embargo, su baja área superficial afecta la dispersión de los sitios activos del catalizador y por ende la actividad catalítica del mismo.

Por ello, los soportes mixtos (mezcla de dos óxidos) se usan comúnmente para superar las limitantes de los soportes básicos. Por ejemplo, Palma et al. [48,53] estudiaron un soporte mixto de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ para catalizadores de Pt-Ni en el RVE, encontrando que el SiO_2 favorece un aumento en el área superficial del catalizador, lo que promueve una mayor dispersión del Pt y del Ni, mientras que el CeO_2 incrementa las vacancias de oxígeno, mitigando la formación de sustancias carbonosas (**Ec. 5 y 8, Tabla 2**). Así, el catalizador con soporte mixto (Pt-Ni/ $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$) disminuyó la formación de compuestos carbonosos sobre la superficie catalítica en un 91 % en comparación con el catalizador de Pt-Ni/ CeO_2 , hecho atribuido a la mayor dispersión de los metales activos promovido por el SiO_2 [48].

La proporción entre los óxidos usados como soportes también debe considerarse. Cifuentes et al. [34] evaluaron el efecto de la inclusión de SiO_2 en un catalizador en polvo de RhPt/ CeO_2 en el RVE, identificando que una elevada cantidad de SiO_2 en el soporte del catalizador impacta el rendimiento a H_2 y favorece la formación de compuestos carbonosos (**Ec. 5 y 8, Tabla 2**) debido al carácter ácido del SiO_2 . Los autores sugirieron que una relación molar Ce/Si de 2 en el catalizador de RhPt/ $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ incrementa hasta en un 30 % el rendimiento a H_2 en comparación con RhPt/ CeO_2 (4 mol H_2 /mol etanol) sin impactar la estabilidad del catalizador. Adicionalmente, el catalizador de RhPt/ $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ fue evaluado por Sánchez et al. [28] en el RVE, usando bioetanol obtenido de biomasa residual. Los autores reportaron que este catalizador asegura la producción estable de syngas, en promedio de 4,9 mol H_2 /mol etanol durante 10 h a 700 °C. Así, un catalizador de

Rh_{0,4%} en pesoPt_{0,4%} en peso /CeO₂-SiO₂ (con una relación molar Ce/Si = 2) en polvo tiene un alto potencial para producir un syngas rico en H₂ a partir de bioetanol de biomasa residual.

6.1.4. Monolitos de cordierita. La evaluación de sistemas catalíticos a gran escala requiere reemplazar los catalizadores en polvo por estructuras más estables y de fácil integración en dispositivos comerciales. Los pellets [54], espumas [55], reactores de microcanales [56] y monolitos [57] son estructuras comunes en la estructuración de catalizadores en polvo para el RVE. Entre ellos, los monolitos presentan ventajas interesantes para su uso en aplicaciones móviles y estacionarias. Por ejemplo, los monolitos favorecen una menor caída de presión y mejoran la transferencia de masa y energía, facilitando el contacto entre el gas de reacción y el catalizador [58].

Los monolitos de cordierita ((MgFe)₂Al₄Si₅O₁₈) se han reportado como estructuras prometedoras para la producción de H₂ a partir de RVE. Moraes et al. [59] evaluaron monolitos de cordierita recubiertos con un catalizador de Rh/SiCeO₂ en el RVE, sugiriendo que la estructuración del catalizador en polvo en monolitos promueve un material estable y flexible para integrarse a un proceso industrial. Gaudillere et al. [60] estudiaron un monolito compuesto de 3 % Y₂O₃ dopado con ZrO₂ y Co por RVE, reportando que el sistema estructurado favorece una mayor conversión de etanol y disminuye la formación de productos indeseados, como CO, CH₄, C₂H₄O y C₂H₂, en comparación con el respectivo catalizador en polvo. López et al. [63] estudiaron monolitos de cordierita recubiertos con catalizador de Rh-Pd/CeO₂ en el RVE, indicando que era posible obtener un rendimiento de 3,4 mol H₂/mol etanol por más de 50 h a 677 °C. Estos resultados muestran que el uso de monolitos de cordierita para la estructuración de catalizadores para el RVE podría brindar beneficios en términos de actividad y selectividad en comparación con los catalizadores en polvo.

6.1.5. Efecto de la relación agua/etanol. A pesar de los valiosos avances en la estructuración de catalizadores en polvo con monolitos de cordierita para el RVE, aún hay varios factores que se deben abordar previo al establecimiento de reactores monolíticos para la producción de H₂ a partir de RVE. Por ejemplo, la relación de agua/etanol (A/E) en el bioetanol alimentado al reactor es un tema controversial en la literatura: algunos autores reportan que un exceso de agua podría impactar la actividad del catalizador y la eficiencia energética del proceso [28,63], mientras que, otros sugieren que un aumento en la relación de A/E requiere purificaciones menos rigurosas del bioetanol crudo y aumenta el rendimiento a H₂ durante el RVE [64]. Por ende, la selección de la relación de A/E a usar en el RVE se debe hacer con precaución para asegurar un proceso eficiente en términos de actividad, selectividad y autosuficiencia energética.

6.1.6. Variables de operación con monolitos. La obtención de un syngas rico en H₂ por RVE depende de las condiciones de operación y de la eficiencia del catalizador empleado [59,65]. La estructuración del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ aún no se reportado en la literatura, por lo que evaluar las variables de operación de este sistema catalítico es necesario antes de su uso en aplicaciones extensivas. Por ello, en este trabajo de grado se estudió el efecto de la relación de A/E sobre la actividad, selectividad y eficiencia energética del RVE, usando muestras del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo. Asimismo, se evaluaron las condiciones de operación de monolitos de cordierita recubiertos con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂, buscando desarrollar un sistema catalítico activo y estable para la producción de syngas a partir de bioetanol.

Con base en lo anterior, se propusieron los siguientes objetivos para este trabajo de grado.

6.2. OBJETIVOS

6.2.1. Objetivo general. Evaluar la producción de H₂ a partir de reformado con vapor de etanol en reactores monolíticos recubiertos con un catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂, buscando un sistema activo y estable.

6.2.2. Objetivos específicos.

- ✓ Establecer el efecto de la relación agua/etanol en la producción de H₂ a partir de reformado con vapor de etanol, usando un catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo.
- ✓ Realizar un análisis energético de la producción de H₂ a partir de reformado con vapor de etanol sobre el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo.
- ✓ Valorar la producción de H₂ a partir de reformado con vapor de etanol usando monolitos de cordierita recubiertos con un catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂.

6.3. PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

La **Tabla 3** muestra los productos de la investigación obtenidos durante la ejecución de este trabajo de grado.

Tabla 3. Productos de la investigación.

Tipo de producto	Descripción
Eventos académicos	<p>1. XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis. Producción de gas de síntesis a partir de reformado de bioetanol en monolitos recubiertos con RhPt/CeO₂-SiO₂. Cifuentes Bernay, Gómez July, Sánchez Néstor, Bustamante Felipe y Cobo Martha. Trabajo aceptado en la modalidad de ponencia oral para el evento que se realizará entre el 26 y 28 de octubre de 2020.</p> <p>2. XI Simposio Colombiano de Catálisis; Monolitos de RhPt/CeO₂-SiO₂ como catalizadores promisorios para la producción de hidrógeno a partir de bioetanol real. Póster; autores: Gómez July, Cifuentes Bernay y Cobo Martha; fecha: 23-27/septiembre/2019.</p> <p>3. 1^{er} Congreso Nacional de Investigación e Innovación Ambiental; Producción sostenible de gas de síntesis para aplicaciones energéticas: Una tecnología basada en bio-hidrógeno. Ponencia oral; autores: Cifuentes Bernay, Sánchez Néstor, Gómez July y Cobo Martha; fecha: 30-31/mayo/2019.</p>
Artículo científico sometido en revista especializada	<p>“Bioethanol steam reforming over monoliths washcoated with RhPt/CeO₂-SiO₂: the use of residual biomass to stably produce syngas”; autores: Cifuentes Bernay, Gómez July, Sánchez Néstor, Bustamante Felipe y Cobo Martha. Sometido a la revista International Journal of Hydrogen Energy el 21 de agosto de 2020.</p>
Estancias de investigación	<p>Hydraulic Fracturing Laboratory at the University of Pittsburgh; Supervisor: Associate Professor Andrew Bunger; Pittsburgh, EE. UU. Fecha: mayo-julio/2019.</p>

7. CAPÍTULO 2

7.1. OBJETIVO ESPECÍFICO ASOCIADO

Establecer el efecto de la relación agua/etanol en la producción de H₂ a partir de reformado con vapor de etanol, usando un catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo.

7.2. INTRODUCCIÓN

El rápido deterioro de la calidad ambiental en zonas urbanas y rurales ha llevado a las naciones a debatir sobre estrategias sostenibles que permitan obtener productos químicos y también suplir la demanda energética, reduciendo así la dependencia de las fuentes no renovables, responsables de la emisión de GEI [1]. La elección del camino para alcanzar este objetivo depende de los recursos y las necesidades propias de cada región. Sin embargo, la inclusión de tecnologías verdes en el sector productivo ha crecido en los últimos años, buscando simultáneamente mitigar el impacto ambiental de los sistemas de producción y obtener inversiones para las tecnologías emergentes [66]. Por ejemplo, el uso del concepto de biorefinerías en el sector agroindustrial es prometedor para la obtención de productos de valor agregado a partir de fuentes renovables. Actualmente, hay más de 500 instalaciones de biorefinerías en el mundo [67] y se espera un crecimiento rápido debido a la necesidad de aplicar ingeniería verde en la producción de alimentos y bienes de consumo, como se acordó en la COP21 [68] y se ratificó recientemente en la COP25 [6].

La mayoría de las biorefinerías se enfocan en la producción de bioetanol y biodiésel [67], lo que ha incrementado la producción de estos biocombustibles en los últimos años. Particularmente, en Colombia se produce mensualmente más de

33 millones de litros de etanol anhidrido [69]. El etanol anhidrido se mezcla con gasolina para usarse en el sector del transporte, lo que reduce el uso de combustibles fósiles. Sin embargo, las mezclas de bioetanol-gasolina aumentan la emisión de contaminantes, como los NO_x , los cuales tienen un alto impacto en la calidad del aire [70]. Entonces, buscando tomar ventaja de la creciente producción de etanol en el país se ha propuesto usar el bioetanol para obtener productos de alto valor agregado [69], evitando así su uso en procesos contaminantes.

Una de las alternativas es usar el bioetanol para producir syngas, a partir del cual se puede obtener energía o productos químicos de alta demanda industrial (olefinas, alcoholes y aromáticos). Sin embargo, la aplicación final del syngas depende de la relación de H_2/CO presente en su composición: una concentración alta de H_2 (es decir, una relación $\text{H}_2/\text{CO} > 3$) podría ser benéfica para la producción de energía, en cambio, relaciones de H_2/CO inferiores son suficientes en la mayoría de las síntesis químicas [30,40,71]. La obtención de syngas a partir de bioetanol ha sido estudiada ampliamente [28,72–74]. No obstante, aún hay algunas variables que deben estudiarse antes de su implementación a gran escala. Por ejemplo, la relación de A/E en el bioetanol puede afectar la proporción H_2/CO del syngas obtenido, y por ende su posible uso. No obstante, la relación de A/E depende de varios factores, como [28,75,76]: (1) la rigurosidad en la purificación del bioetanol, (2) el consumo energético asociado al calentamiento de agua y (3) el desempeño del catalizador.

Este capítulo se enfoca en evaluar el efecto de la relación de A/E sobre el rendimiento catalítico en la producción de syngas a partir de bioetanol. Para ello, se evaluó la actividad y selectividad de un catalizador de $\text{RhPt}/\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ en polvo en el RVE, usando diferentes relaciones de A/E (3, 4, 5 y 7) y varias temperaturas (400 a 700 °C). El capítulo también incluye técnicas de caracterización como espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier por reflectancia difusa

(DRIFTS, por sus siglas en inglés), análisis termogravimétrico, (TGA, por sus siglas en inglés) y área superficial.

7.3. METODOLOGÍA

7.3.1. Síntesis del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂. El catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo se preparó con la metodología descrita en [29]. Brevemente, el soporte de CeO₂-SiO₂ se obtuvo mezclando soluciones acuosas de Ce(NO₃)₃·6H₂O (99,5 % Sigma Aldrich, EE. UU.) y SiO₂ (Merck, Alemania) asegurando una relación molar de Ce/Si de 2. La mezcla se secó en horno a 80 °C por 24 h, se calcinó en mufla a 500 °C (10 °C/min) por 4 h y se tamizó para lograr un tamaño de partícula entre 74-177 µm.

Luego, los metales activos (Rh y Pt) se depositaron en el soporte de CeO₂-SiO₂ usando el método de co-impregnación húmeda incipiente. Para ello, se disolvió en agua la cantidad requerida de RhCl₃·H₂O (Sigma Aldrich, EE. UU.) y H₂PtCl₆·H₂O (Sigma Aldrich, EE. UU.). Ambas soluciones se adicionaron lentamente al soporte de CeO₂-SiO₂, asegurando una carga final de 0,4 % en peso de Rh y 0,4 % en peso de Pt. El catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ obtenido se secó en horno a 80 °C por 24 h, se calcinó en una mufla a 700 °C (5 °C/min) por 2 h y se tamizó para lograr un tamaño de partícula entre 74-177 µm.

7.3.2. Preparación de bioetanol. Se evaluaron varias relaciones de A/E buscando simular bioetanol con diferente grado de purificación. Para ello, se mezclaron las cantidades requeridas de agua destilada y etanol anhidro (Merck, EE.UU.) para asegurar relaciones molares de A/E de 3, 4, 5 y 7. La concentración final de las mezclas se cuantificó por cromatografía de gases (CG) en un equipo Clarus 580 (Perkin Elmer, EE. UU.) equipado con una columna ETR (60 m, 0,25 mm diámetro interno, Perkin Elmer, EE. UU.) acoplado a un detector de ionización de llama (FID,

por sus siglas en inglés). La columna y el detector se ajustaron a 240 °C. La programación del horno fue la siguiente: 80 °C/min con una rampa de calentamiento de 8 °C/min hasta 230 °C por 10 min [17].

7.3.3. Pruebas de actividad/selectividad con muestras de catalizador en polvo.

El RVE se evaluó en un reactor tubular de cuarzo (6 mm de radio interno), acoplado a un horno eléctrico (Applied Test System, EE. UU.) con control automático de temperatura. La alimentación al sistema consistió en 0,06 mL de bioetanol con diferentes relaciones de A/E impulsado por una bomba (Simdos 02, KNF, Neuberger, EE. UU.). El bioetanol se evaporó y se mezcló con gas inerte (Ar) a una relación de 5 L de Ar por mL de bioetanol alimentado. El flujo de gas inerte se aseguró usando controladores de flujo másico C100 L (Sierra, EE. UU.). Antes de la reacción catalítica, el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo se redujo con una corriente de 8 % de H₂/Ar a 700 °C por 1 h. La actividad y selectividad en el RVE se evaluó con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo entre 400 y 700 °C, reduciendo la temperatura 50 °C cada 25 min, y garantizando la eliminación de efectos difusionales de transferencia de masa y energía a través del lecho catalítico. Para ello, se aseguró que no hubiera una caída de presión al interior del sistema de reacción [77]. El lecho catalítico estaba compuesto por 100 mg de catalizador en polvo y 250 mg de cuarzo molido, asegurando una velocidad espacial de 0,28 g_{cath}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min). A la salida del reactor se conectó un condensador para recibir el bioetanol que no se consumió en el RVE.

7.3.4. Cuantificación de productos.

Los productos principales (es decir, H₂, CO, CO₂ y CH₄) y el bioetanol sin consumir en la corriente de salida del reformador se cuantificaron en línea por CG en un equipo Clarus 580 (Perkin Elmer, EE. UU.) equipado con una columna de Carboxen 1010 (30 m, 0,53 mm de diámetro interno, Restek, EE. UU.), acoplada a un detector de conductividad térmica (TCD, por sus

siglas en inglés), y una columna de Innowax (30 m, 0,53 mm de diámetro interno, Perkin Elmer, EE. UU.), conectada a un detector de FID. La temperatura del horno de la unidad de CG se mantuvo inicialmente a 60 °C por 6 min, después se incrementó a 120 °C (10 °C/min) y se mantuvo en esta temperatura por 3 min.

La conversión de etanol (X_{etanol}), el rendimiento (Y_i) y la fracción molar (X_i) se determinaron con las Ecuaciones (Ec.) 11 a 13 [29] y usando los datos obtenidos de la cuantificación por CG.

$$X_{\text{etanol}} = \frac{F_{\text{etanol,entrada}} - F_{\text{etanol,salida}}}{F_{\text{etanol,entrada}}} \quad (\text{Ec. 11})$$

$$Y_i = \frac{F_i}{F_{\text{etanol,entrada}}} \quad (\text{Ec. 12})$$

$$X_i = \frac{F_i}{\sum F_i} * 100\% \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde,

$F_{\text{etanol,entrada}}$ = Flujo de etanol a la entrada (mol/min).

$F_{\text{etanol,salida}}$ = Flujo de etanol que no reaccionó cuantificado por CG en el tiempo t (mol/min).

F_i = Flujo molar del producto i (es decir, H₂, CO, CO₂ y CH₄).

7.3.5. Caracterización de catalizadores. La superficie catalítica de los catalizadores se evaluó por DRIFTS en un espectrofotómetro Nicolet iS10 (Thermo Scientific, EE. UU.). Para ello, aproximadamente 20 mg de catalizador se colocaron en un accesorio DRK-3 Praying Mantis (Harrick, EE. UU.) del espectrofotómetro. Consecutivamente, se selló el accesorio y se aisló con una corriente externa de Ar (20 mL/min) para evitar interferencias del ambiente. Después, el catalizador se purgó con Ar (15 mL/min) durante 15 min a temperatura ambiente. Los espectros se tomaron entre 400 y 4000 cm^{-1} con 64 scan/min y una resolución de 2 cm^{-1} . La huella dactilar del catalizador fresco se usó como blanco y se sustrajo automáticamente al espectro obtenido con las muestras de catalizador usadas.

La presencia de depósitos de carbono en las muestras usadas de catalizador en polvo se determinó con un análisis termogravimétrico en un equipo TGA/DSC1 (Mettler Toledo, EE. UU.). Para ello, aproximadamente 30 mg de catalizador se desgasificaron con N_2 (20 mL/min) a 100 °C por 1 h. Subsecuentemente, la muestra de catalizador se calentó desde 30 a 1000 °C (5 °C/min) en una corriente de aire seco (100 mL/min) [29].

El área superficial se determinó por el método BET en un equipo ChemBET Pulsar TPR/TPD (Quantachrome instruments, EE. UU.). Aproximadamente 70 mg de muestra de catalizador en polvo se desgasificaron en N_2 (20 mL/min) por 1 h a 120 °C. Después, el catalizador se enfrió a 20 °C con una corriente de He (20 mL/min), temperatura que se mantuvo por 1 h asegurando que la señal del detector se mantuviera estable. El área superficial se determinó con una corriente de 30 % N_2/He (20 mL/min, gas de adsorción) en un baño de nitrógeno líquido [23].

7.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.4.1. Actividad y selectividad del catalizador. La **Figura 2** muestra la conversión de etanol y el rendimiento a H_2 , CO_2 y CO obtenidos en el RVE con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo y diferentes relaciones de A/E (3, 4, 5 y 7).

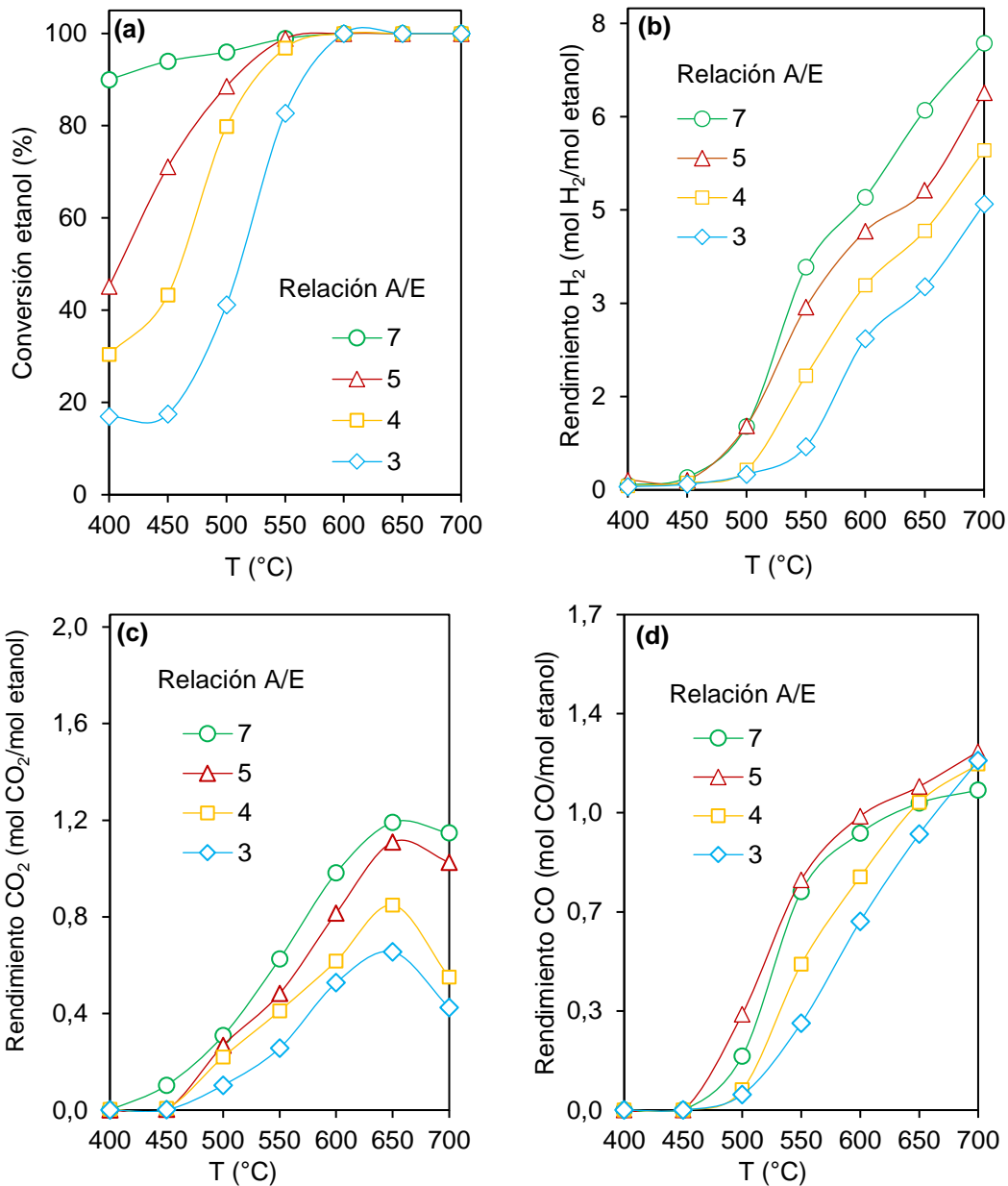


Figura 2. (a) Conversión etanol y rendimientos a (b) H₂, (c) CO₂ y (d) CO obtenidos en el RVE con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo y diferentes relaciones de A/E. Condiciones de reacción: 0,06 mL/min de bioetanol alimentado, 100 mg de catalizador y 0,28 g_{cat}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min) de velocidad espacial.

La **Figura 2(a)** muestra que a altas temperaturas ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) se alcanza conversión completa de etanol debido al favorecimiento de la descomposición del etanol con la temperatura (**Ec. 9, Tabla 2**) [64]. Por otra parte, la relación de A/E también influye en la conversión de etanol, pero su efecto es controversial en la literatura. Mulewa et al. [78] evaluaron un catalizador de Ni/TiO₂ dispersado en montmorillonita (hidroxisilicato de magnesio y aluminio) en el RVE a 500 °C con diferentes relaciones de A/E (1, 5 y 10), reportando que aumentar la relación de A/E decrece la conversión de etanol debido a la competencia del agua y el etanol por los sitios activos del catalizador. Al contrario, Nejat et al. [76] estudiaron un catalizador de Ni-Co soportado en MCM-41 por RVE, indicando que un incremento en la relación de A/E (2, 3 y 5) favorece la conversión de etanol porque se promueven las reacciones de reformado (**Ec. 1, 4, 5 y 7, Tabla 2**). En su investigación, ellos sugieren que una relación de A/E de 5 es adecuada para un catalizador de Ni-Co/MCM-41 a 490 °C. Asimismo, Bepari et al. [79] evaluaron un catalizador de Ce soportado en hidrotalcita (Ni-Mg-Al) en el RVE a 540 °C, demostrando que al aumentar la relación de A/E de 3 a 10, la conversión de etanol aumenta, pero otros efectos perjudiciales, como la formación de depósitos de carbono (**Ec. 5 y 8, Tabla 2**), podrían tomar lugar. En este trabajo, el aumento en la relación de A/E incrementa la conversión de etanol (**Figura 2(a)**) durante el RVE con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo, alcanzando conversión completa de etanol a 550 °C con la relación de A/E > 4 (**Figura 2(a)**). Recientemente, Montero et al. [80] evaluaron un catalizador de Ni/La₂O₃-Al₂O₃ en el RVE, reportando que el efecto de la relación de A/E sobre la conversión de etanol depende de la velocidad espacial. A valores bajos de velocidad espacial ($< 0,09\text{ g}_{\text{cath}}/\text{g}_{\text{etanol}}$), un aumento en la concentración de agua (elevadas relaciones de A/E) mitiga la deshidrogenación de etanol (**Ec. 3, Tabla 2**), impactando la conversión de etanol. Mientras que, a valores altos de velocidad espacial, la presencia de agua promueve la descomposición de etanol (**Ec. 9, Tabla 2**), facilitando su conversión. En este

trabajo, se usó una velocidad espacial de $0,28 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{g}_{\text{etanol}}$, que concuerda con el efecto positivo de aumentar la relación de A/E (**Figura 2(a)**) propuesta por [80].

La conversión de etanol en el RVE es importante, pero el rendimiento a H_2 podría tener aún una mayor relevancia para el uso práctico del syngas obtenido en el RVE. Rabenstein et al. [81] realizaron un análisis termodinámico de la producción de H_2 por RVE, indicando que el aumento de la relación de A/E tiene doble efecto: (1) favorece las reacciones de reformado (**Ec. 1, 4, 5 y 7, Tabla 2**) y (2) altera el equilibrio de la reacción de desplazamiento de agua (**Ec. 2, Tabla 2**), promoviendo una mayor producción de H_2 . La **Figura 2(b)** muestra el rendimiento a H_2 obtenido en el RVE con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo y diferentes relaciones de A/E. El rendimiento a H_2 se ve favorecido por el aumento en la relación de A/E, alcanzando un máximo de $7,42 \text{ mol H}_2/\text{mol etanol}$ con la relación de A/E de 7 a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que es $\sim 1,6$ veces mayor a lo obtenido con la relación de A/E de 3 a la misma temperatura. Sin embargo, el aumento en el rendimiento a H_2 al incrementar la relación de A/E no es lineal (**Figura 2(b)**): a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, el rendimiento a H_2 aumentó en $18,7 \%$ cuando la relación de A/E pasa de 3 a 4, pero sólo un $17,0 \%$ cuando la relación de A/E va de 4 a 5 y un $12,4 \%$ cuando la relación de A/E aumenta de 5 a 7. Es decir, el efecto benéfico de incrementar la relación de A/E sobre el rendimiento a H_2 disminuye cuando la concentración de agua aumenta ($> \text{A/E}$), lo que podría estar asociado a cambios en las reacciones que toman lugar durante el RVE (**Tabla 2**).

La formación de especies de carbono (CO y CO₂) podrían dar un indicio de las reacciones que son favorecidas durante el RVE [78]. Específicamente, la formación de CO₂ se ha relacionado con el favorecimiento de reacciones de deshidrogenación (**Ec. 1, 2, 4 y 7, Tabla 2**), las cuales promueven una mayor producción de H_2 [78]. La **Figura 2(c)** muestra el rendimiento de CO₂ con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo y diferentes relaciones de A/E. A temperaturas $< 650 \text{ }^\circ\text{C}$, la relación de A/E causó un efecto positivo en el rendimiento de CO₂, lo que podría estar asociado a un favorecimiento de las reacciones de

reformado de etanol (**Ec. 1, Tabla 2**), reformado de acetaldehído (**Ec. 4, Tabla 2**) y reformado de etileno (**Ec. 7, Tabla 2**). Entonces, en este intervalo el agua podría favorecer la oxidación de los intermediarios del RVE, como fue propuesto por [76]. En cambio, a temperaturas > 650 °C, la formación de CO_2 disminuye, posiblemente porque a altas temperaturas el desplazamiento inverso de gas de agua (conocido como WGS (Water Gas Shift, por sus siglas en inglés), **Ec. 2, Tabla 2**) se favorece promoviendo la producción de CO (**Figura 2(d)**) [82]. Entonces, una disminución en el favorecimiento de reacciones de reformado de etanol e intermediarios (**Ec. 1, 4 y 7, Tabla 2**) y el efecto termodinámico sobre la reacción de desplazamiento de agua (**Ec. 2, Tabla 2**) podrían explicar la disminución en el porcentaje de aumento del rendimiento a H_2 (**Figura 2(b)**), discutida previamente.

La formación de CO durante el RVE es clave para definir si el syngas obtenido se usará para producir productos de valor agregado (alcoholes, olefinas y aromáticos, etc.) o para generar energía en una FC, que son dispositivos que requieren de niveles bajos de CO [83]. Los esquemas cinéticos de [78] indican que el CO se forma principalmente por descomposición de etanol (**Ec. 9, Tabla 2**) y descomposición de acetaldehído (**Ec. 10, Tabla 2**). La **Figura 2(d)** muestra el rendimiento a CO en el RVE con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo y diferentes relaciones de A/E. La producción de CO incrementa con la temperatura, debido a que la conversión de etanol a altas temperaturas es favorecida principalmente por descomposición térmica [84,85]. Asimismo, el reformado incompleto de CH_4 (**Ec. 5, Tabla 2**) y la reacción inversa de WGS (**Ec. 2, Tabla 2**), como se discutió previamente, podrían ocurrir durante el RVE, contribuyendo a aumentar el rendimiento a CO con la temperatura [29].

La **Tabla 4** muestra la relación CO/CO₂ obtenida en la zona de conversión total de etanol (≥ 600 °C, **Figura 2(a)**). El incremento en la relación de A/E a igual temperatura promueve una menor relación CO/CO₂, confirmando que las reacciones de deshidrogenación (**Ec. 1, 2, 4 y 7, Tabla 2**) podrían verse favorecidas

por la presencia de agua en el gas de reacción. Asimismo, la **Tabla 4** muestra la relación H₂/CO, donde se observa que aumentar la relación de A/E y la temperatura contribuye a valores mayores en la proporción H₂/CO. De esta forma, una mayor concentración de agua (> A/E) en el gas de reacción favorece la obtención de un syngas con un mayor contenido de H₂ y con menor formación de CO.

Tabla 4. Relación CO/CO₂ y H₂/CO según relación de A/E y temperatura.

Relación A/E (mol H ₂ O/mol etanol)	CO/CO ₂			H ₂ /CO		
	600 °C	650 °C	700 °C	600 °C	650 °C	700 °C
3	1,27	1,48	2,93	3,86	3,56	3,96
4	1,33	1,28	2,22	4,25	4,06	4,70
5	1,29	1,03	1,20	4,26	4,49	5,50
7	0,99	0,91	1,07	5,12	5,95	6,75

La distribución de los productos de carbono (es decir, CO y CO₂) indican que la relación de A/E tiene una fuerte influencia sobre las reacciones que se favorecen durante el RVE (**Tabla 2**) sobre catalizadores de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo. Cambios significativos en la distribución de productos podría conducir a la producción de compuestos indeseados [34], como la formación de depósitos de carbono sobre la superficie catalítica (**Ec. 5 y 8, Tabla 2**). Por ello, se evaluó la posible formación de compuestos carbonosos durante el RVE sobre el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo, como se presenta en la próxima sección.

7.4.2. Caracterización de catalizadores. En estudios previos [28,29], el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo se caracterizó por varias técnicas, incluyendo difracción de rayos x (DRX, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM, por sus siglas en inglés), quimisorción con

CO₂, área superficial por el método BET y TGA, para relacionar las propiedades del sistema RhPt/CeO₂-SiO₂ con el desempeño catalítico en el RVE. Por ello, esta sección se enfoca específicamente en identificar la posible formación de compuestos carbonosos durante el RVE sobre catalizadores de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo a diferentes relaciones de A/E, usando técnicas de caracterización como DRIFTS, TGA y área superficial.

7.4.2.1. DRIFTS.

La **Figura 3** muestra los espectros de DRIFTS para las muestras de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo evaluadas en el RVE con diferentes relaciones de A/E. El pico observado en 1640 cm⁻¹, el cual se atribuye a la adsorción de moléculas de agua [86], aumenta con la relación de A/E, indicando que el alto contenido de agua en el gas de reacción favorece su adsorción sobre la superficie catalítica de RhPt/CeO₂-SiO₂. La posible adsorción de agua sobre la superficie catalítica se confirma con la presencia de las bandas entre 1661 a 1635 cm⁻¹, asociadas con la vibración de elongación de los enlaces O-H del agua [87], y la banda cercana a 3450 cm⁻¹, relacionada con la adsorción química de los enlaces O-H débiles de las moléculas de agua [86,88,89]. Es decir, el agua podría estar interactuando con la superficie catalítica a través de procesos de adsorción física y de quimisorción para formar grupos OH⁻ superficiales, los cuales son intermediarios activos en la oxidación de compuestos de carbono [90]. Una alta disponibilidad de grupos OH⁻ superficiales podría estar relacionado con el favorecimiento de las reacciones de deshidrogenación (**Ec. 1, 2, 4 y 7, Tabla 2**), como se discutió previamente.

Asimismo, la banda de 1637 cm⁻¹ se relaciona con las vibraciones de los enlaces C-C [90] y disminuye a medida que aumenta la relación de A/E en el RVE, indicando que aumentar el contenido de agua (> A/E) a la entrada del reactor mitiga la formación de compuestos carbonosos en el proceso. Cifuentes et al. [30] estudiaron el catalizador bimetálico de Au-CO soportado en varios óxidos metálicos

para establecer su potencial como removedor de CO en el syngas obtenido por RVE. Ellos reportaron que el intervalo de 1200 a 1700 cm^{-1} , etiquetada como zona de los C-O*, podría asociarse a la presencia de formatos y carbonatos, que son intermediarios clave para la formación de CO y CO_2 . Las bandas de baja intensidad que se ven a aproximadamente 2300 cm^{-1} en las relaciones de A/E de 3 y 4, se atribuyen a la frecuencia de elongación del grupo C=O formado por la adsorción de moléculas de CO_2 en la superficie del catalizador [86,91]. No obstante, con la relación de A/E de 5 no se observó la formación de esta banda, hecho que permite sugerir nuevamente que incrementar la relación de A/E en el RVE promueve una menor deposición de sustancias carbonosas en la superficie del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo.

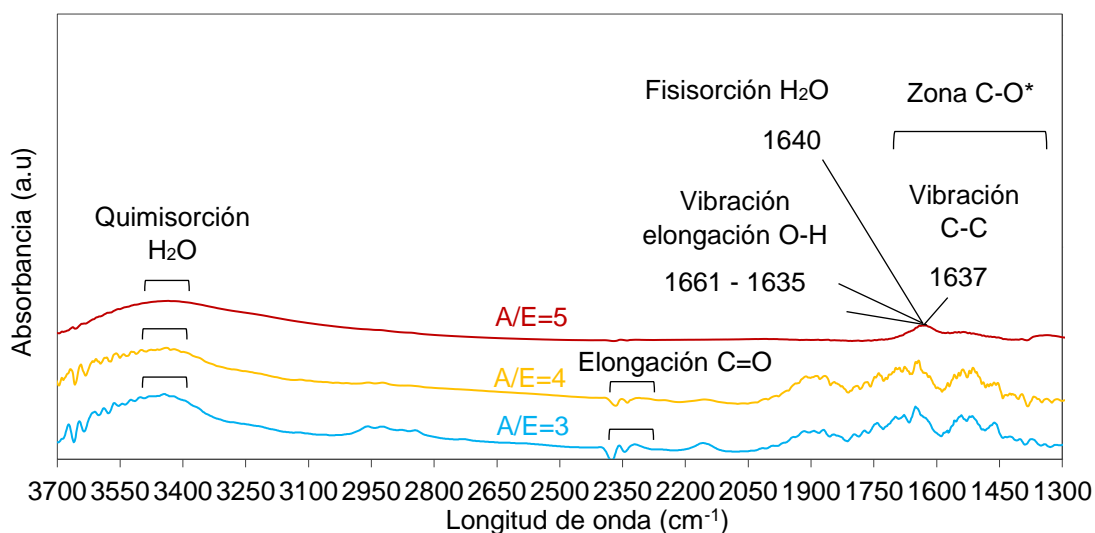


Figura 3. Espectros de DRIFTS del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo utilizado en pruebas de actividad/selectividad.

Los resultados mostrados en esta sección permiten evidenciar la posible formación de compuestos carbonosos sobre la superficie del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo. Para confirmar esto, se decidió cuantificar la formación de coque en los catalizadores de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo por medio de TGA.

7.4.2.2. TGA.

El TGA en aire es un análisis que permite cuantificar la formación de compuestos carbonosos en la superficie catalítica del catalizador mediante su combustión [92]. Nejat et al. [76] estudiaron catalizadores bimetálicos de Ni-Co/MCM-41 por RVE, e indicaron que el TGA se compone de tres fases. La primera fase va de 1 a 100 °C y en ésta la pérdida de peso se relaciona con la remoción de agua. La segunda fase comienza en 300 hasta 550 °C, región en la que la pérdida de peso se atribuye a la conversión de residuos carbonosos a CO₂ y CO, mediante una reacción de oxidación. Por su parte, la tercera fase inicia a temperaturas > 550 °C, y aquí la pérdida de peso se relaciona con la formación de CO₂. Mondal et al. [43] evaluaron catalizadores bimetálicos de Rh-Ni/CeO₂-ZrO₂ por reformado oxidativo y no oxidativo de bioetanol crudo, reportando que la formación de sustancias carbonosas en el RVE se puede dar a través de cinco vías diferentes, éstas son: (1) deshidratación de etanol a etileno (**Ec. 6, Tabla 2**) que finalmente se convierte a CO₂, (2) deshidrogenación de etanol a acetaldehído (**Ec. 3, Tabla 2**) que posteriormente se transforma en CO₂, (3) la reacción de Boudouard que genera CO₂ (**Ec. 8, Tabla 2**), (4) la reacción inversa de la gasificación de carbono y (5) la reacción de reformado de CH₄ que origina CO (**Ec. 5, Tabla 2**), siendo las tres primeras vías las más comunes.

En la **Tabla 5** se muestran los depósitos de carbono del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo por cada relación de A/E evaluada en el RVE. El incremento en la concentración de agua (> A/E) a la entrada del reactor originó una reducción en la formación de sustancias carbonosas, lo que concuerda con lo observado por DRIFTS (**Figura 3**). Con la relación de A/E de 4, la cantidad de depósitos de carbono decreció 4,1 veces respecto a la cantidad obtenida con la relación de A/E de 3. Por su parte, con la relación de A/E de 5, tal reducción fue igual a 4,7 veces. Es decir, incrementar la relación de A/E en el RVE ocasionó una menor deposición de sustancias carbonosas en la superficie del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo.

Tabla 5. Depósitos de carbono y área superficial.

Tipo de catalizador	Relación A/E (mol H ₂ O/mol etanol)	Depósitos de carbono (mg C/g _{cat} *h)	Área superficial (m ² /g _{cat})
Fresco	No aplica	No aplica	98,0
Usado	3	3,3	76,4
Usado	4	0,8	82,0
Usado	5	0,7	87,2
Usado	7	0.1	88,4

Acorde a la literatura, es aceptado que la presencia de moléculas ácidas, incluso levemente ácidas como los alcoholes en el bioetanol, podrían favorecer la deshidratación de etanol a etileno (**Ec. 6, Tabla 2**), seguido de una condensación de la olefina para formar compuestos de carbono de cadena larga [28,93]. Una formación excesiva de depósitos podría impactar en otras características de los catalizadores (por ejemplo, el área superficial), conduciendo a una desactivación progresiva del mismo. Por esa razón, se estudió la variación en el área superficial del catalizador fresco y usados de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo.

7.4.2.3. Área BET.

El área superficial se correlaciona con la deposición de sustancias carbonosas por RVE [23]. Se ha reportado que el SiO₂ tiene un área superficial alta, por eso, varios investigadores han estudiado el RVE con catalizadores que incluyen el SiO₂ como soporte [29,94,95]. La **Tabla 5** muestra el área superficial del catalizador fresco y de los catalizadores usados de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo con las diferentes relaciones de A/E en el RVE. El área superficial de los catalizadores usados disminuye respecto del catalizador fresco. La disminución en el área superficial de las muestras usadas de catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo se

ha asociado con la formación de depósitos de carbono, hecho que disminuye el número de sitios activos disponibles en el catalizador y que podría originar una rápida desactivación del mismo [23] e impactar la calidad del syngas obtenido por RVE [96]. Vicente et al. [97] estudiaron el catalizador de Ni/SiO₂ por RVE, reportando que la deposición de sustancias carbonosas en la superficie del catalizador redujo el área superficial del catalizador usado en un 11,7 % en relación con el área del catalizador fresco. Palma et al. [98] evaluaron el catalizador de Pt-Ni/CeO₂-SiO₂ por RVE y reportaron que el área superficial del catalizador usado disminuyó en un 30,1 % en relación con el catalizador fresco debido a que los depósitos de carbono formados durante el proceso de reformado bloquearon los poros del catalizador.

También, la **Tabla 5** muestra que aumentar la concentración de agua en el bioetanol origina que la disminución del área superficial del catalizador usado sea menor respecto al catalizador fresco debido a una menor formación de depósitos de carbono, tal y como se corroboró por TGA. Relaciones de A/E > 3 mitigan la formación de compuestos de carbono (**Tabla 5**) [81] debido al favorecimiento de reacciones de deshidrogenación (**Ec. 1, 2 y 3, Tabla 2**). Con la relación de A/E de 3, el área superficial se redujo ~ 1,3 veces respecto al área superficial obtenida con el catalizador fresco. Con la relación de A/E de 4, la disminución fue ~ 1,2 veces en comparación con el catalizador fresco. Por su parte, con la relación de A/E de 5, tal reducción fue 1,1 veces en relación con el catalizador fresco. Por ende, incrementar la relación de A/E en el RVE, posiblemente es una estrategia prometedora para evitar la acumulación de depósitos de carbono en la superficie catalítica, previniendo así una posible desactivación del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo. Se especula que la alta disponibilidad de OH⁻ superficiales, observados por DRIFTS, y las vacaciones de oxígeno de la CeO₂ podría contribuir a la oxidación de los compuestos carbonosos depositados en la superficie catalítica, lo que evitaría una reducción progresiva en el área superficial de los catalizadores usados.

Finalmente, los resultados de esta sección sugieren que el RVE con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo favorece la producción de syngas con una alta relación H₂/CO (> 3, **Tabla 4**). Además, se identificó que el aumento de la temperatura y en la relación de A/E podrían favorecer las reacciones de deshidrogenación (**Ec. 1, 2 y 3, Tabla 2**), conllevando a una mayor conversión de etanol y a un aumento en el rendimiento a H₂. Incrementar la relación de A/E mitiga la deposición de compuestos carbonosos sobre la superficie catalítica durante el RVE, posiblemente debido a una mayor disponibilidad de especies oxidantes, como los OH⁻ superficiales formados a partir del agua. La reducción en los depósitos de carbono contribuiría a una mayor estabilidad del catalizador durante largos periodos de operación.

7.5. CONCLUSIÓN

Se evaluó el efecto de la relación de A/E en la producción de H₂ por RVE, usando catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo. Se identificó que relaciones más altas de A/E promueven (≥ 5) la conversión de etanol, asegurando conversión completa a temperaturas ≥ 600 °C. Además, favorecen el rendimiento a H₂ debido a que promueven la deshidrogenación del etanol e intermediarios carbonosos.

Asimismo, los resultados de DRIFTS y TGA mostraron que la relación de A/E tiene un papel central en la formación de depósitos de carbono durante el reformado: mayores relaciones de A/E favorecen la oxidación de los intermediarios de carbono, mitigando la formación de depósitos sobre la superficie catalítica. Este efecto positivo también evita una pérdida excesiva de área superficial en el material, muy común en los procesos de reformado, que podrían llevar a una rápida desactivación del catalizador. El efecto de la relación de A/E no es lineal, y a relaciones de A/E altas (≥ 5) es menos significativo. Estos resultados muestran que incrementar la relación de A/E en el gas alimentado al reformado de etanol

contribuye simultáneamente a la conversión de etanol, la producción de H_2 y disminuye los depósitos de carbono. No obstante, el incremento en la relación de A/E debe tomarse con cuidado debido al impacto energético sobre el proceso, como se discutirá en el próximo capítulo.

8. CAPÍTULO 3

8.1. OBJETIVO ESPECÍFICO ASOCIADO

Realizar un análisis energético de la producción de H₂ a partir de reformado con vapor de etanol sobre el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo.

8.2. INTRODUCCIÓN

El H₂ tiene una densidad energética alta (120 MJ/kg, **Tabla 1**) en comparación con otros combustibles tradicionales como la gasolina (47 MJ/kg, **Tabla 1**) y el diésel (42,8 MJ/kg, **Tabla 1**). Por tal razón, el H₂ es considerado como una plataforma prometedora para el desarrollo de nuevos modelos energéticos más eficientes y con menor impacto ambiental. Para ello, es necesario asegurar la obtención de H₂ a partir de fuentes renovables, como la biomasa residual o electrolisis acoplada a paneles solares o turbinas eólicas [99]. La biomasa residual es prometedora para la producción de H₂ debido a su alta disponibilidad, bajo costo, independencia estacionaria (está disponible todo el año y no depende fuertemente de las condiciones climáticas) y la posibilidad de integrarse en el sector productivo [100]. La producción de H₂ a partir de biomasa residual podría llevarse a cabo a través del RVE, aprovechando la infraestructura desarrollada en Colombia para la producción de biocombustibles como el etanol [101]. En el RVE la eficiencia del proceso se suele medir en términos de rendimiento a H₂, es decir, moles de H₂ producidas por moles de etanol alimentado [29]. No obstante, al ser un proceso endotérmico, la energía consumida durante la producción de H₂ debe considerarse cuidadosamente junto con el rendimiento a H₂.

En la práctica, para producir H₂ a partir de bioetanol se usan dispositivos conocidos como procesadores de combustible [73,102], compuestos por varios

módulos en serie para producir y purificar el syngas. El módulo principal en los procesadores es el reformador, donde se lleva a cabo el RVE. Así, es aceptado que un procesador de combustible es eficiente si asegura simultáneamente la producción de un syngas rico en H_2 y sostenibilidad energética [102]. Según Tartakovsky et al. [103] un aumento en la relación de A/E podría contribuir a consumos excesivos de energía en un procesador de combustible para suplir potencia a un vehículo eléctrico. La mayor parte del consumo energético en el procesador se asocia al reformador debido al calentamiento de la corriente de alimentación (bioetanol) y al consumo energético durante el RVE [102]. No obstante, la mayor parte de los estudios sobre el efecto de la relación de A/E en el consumo de energético durante el RVE se basan en modelos teóricos. Por esa razón, este capítulo se enfoca en evaluar el efecto de la temperatura de operación y la relación de A/E sobre la demanda energética del reformador de bioetanol, usando los resultados experimentales presentados en el segundo capítulo. Para ello, se realizó un análisis energético del proceso de RVE por medio de una estrategia combinada de simulación de procesos y metodologías de superficies de respuesta.

8.3. METODOLOGÍA

8.3.1. Simulación de RVE. El reformador se simuló en el software Aspen Plus[®] (versión 11 MA, EE. UU.) usando los datos obtenidos durante el RVE con las temperaturas (400 a 700 °C) y varias relaciones de A/E (3, 4, 5 y 7). Los datos experimentales se ingresaron al simulador a través de un bloque “user”, usando Excel, tal y como se describe en [33]. Las propiedades termodinámicas del sistema se determinaron con el paquete NRTL [104]. Los resultados experimentales se usaron para determinar los calores de formación durante la reacción y las entalpías de las corrientes de entrada y salida del reformador. El set de experimentos se diseñó previamente para asegurar aleatoriedad en la ejecución de las pruebas

catalíticas. Se realizó análisis de sensibilidad, determinando: (1) el calor demandado para calentar el flujo de alimentación del reactor (**Ec. 14**) a la temperatura de reacción (400 a 700 °C) y (2) la demanda energética durante la reacción (**Ec. 15**).

$$Q = \frac{\sum H_{i,T \rightarrow rx} - H_{i,T \rightarrow inlet}}{N_{etanol}} \quad \text{Ec. 14}$$

$$Q_{rx} = Q + \frac{-\Delta H_{rx}}{N_{etanol}} \quad \text{Ec. 15}$$

Donde,

Q es el calor demandado para calentar el flujo de alimentación del reactor (kJ/mol etanol).

$H_{i,T \rightarrow rx}$ es la entalpia total de la especie i (agua o etanol) que se alimenta al reactor a condiciones ambientales (20 °C, 550 mmHg).

$H_{i,T \rightarrow inlet}$ es la entalpia total de la especie i (agua o etanol) que se alimenta al reactor a la temperatura de reacción y presión atmosférica (550 mmHg).

N_{etanol} son las moles de etanol alimentadas al sistema (mol etanol/min)

Q_{rx} es la demanda energética total del reformador de bioetanol debido a la reacción química (kJ/mol etanol).

$-\Delta H_{rx}$ es el calor de formación asociado a los productos obtenidos en el reformador a la temperatura de reacción (kJ/min).

8.3.2. Superficies de respuesta de RVE. Los datos obtenidos con la **Ec. 14** y **Ec. 15** se usaron para generar superficies de respuesta en el software Design-Expert® (versión 11, EE. UU.), con el fin de establecer el efecto de la temperatura de

operación y la relación de A/E sobre la demanda energética del reformador de bioetanol. El ajuste del modelo se evaluó con parámetros estadísticos como: (1) probabilidad F (se recomiendan valores $< 0,5$ [33]), (2) prueba de lack of fit (el manual del software de Design-Expert sugiere un mínimo de 3), (3) precisión adecuada y (4) variabilidad respecto de los datos experimentales (R^2 , valores cercanos a 1,0 son característicos de un modelo significativo).

8.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **Figura 4** muestra el requerimiento energético asociado al calentamiento de la corriente de alimentación (bioetanol) al reactor en función de la temperatura de operación y de la relación de A/E. Ambas variables (es decir, la temperatura y la relación de A/E) tienen un efecto lineal sobre la demanda de calentamiento de la corriente de entrada. Como se espera, el aumento de la temperatura de reacción demanda mayor energía de calentamiento para la corriente de alimentación. Sin embargo, la relación de A/E tiene un efecto aún más significativo, favoreciendo una tasa de crecimiento hasta de 15 veces mayor en comparación con la temperatura. La mayor capacidad calorífica del agua en comparación con la del etanol (por ejemplo, es 1,5 veces mayor en estado líquido a 25 °C [105]), sumado a la alta energía de vaporización para el agua (539 cal/g a 100 °C y 1 atm [106]), contribuyen a este resultado. Es decir, a pesar de que aumentar la relación de A/E tiene beneficios en la actividad y el rendimiento a H_2 , un aumento en el contenido de agua en el gas de reacción ($> A/E$) podría conllevar a una demanda excesiva de energía para calentar la corriente de entrada. Además del calor demandado para calentar la corriente de alimentación, el RVE por ser un proceso endotérmico, también consume energía asociada a la reacción química. Es decir, la energía total demandada por el reformador dependerá del calor necesario para calentar la corriente de alimentación y del calor demandado para asegurar que las reacciones químicas se llevan a cabo.

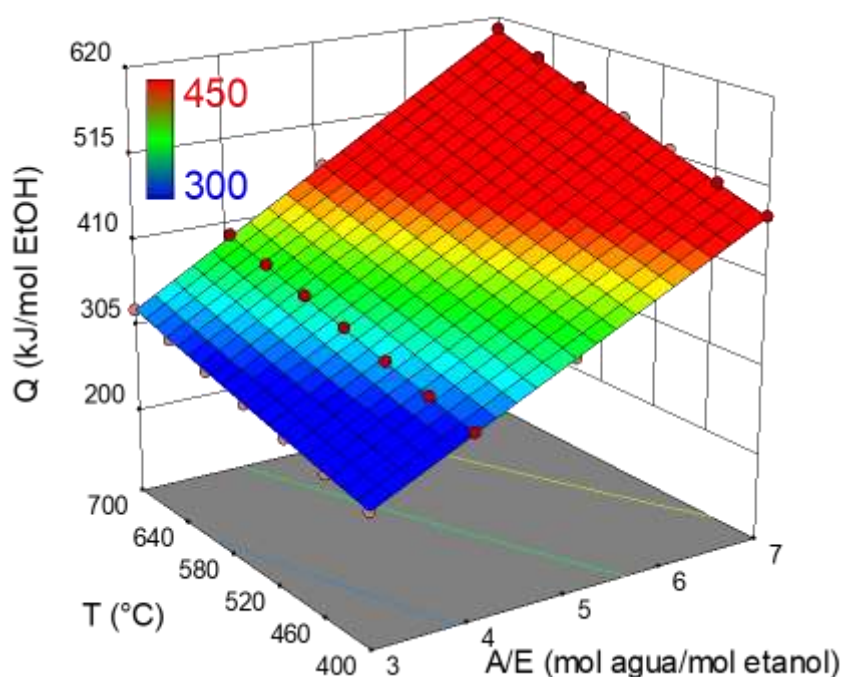


Figura 4. Consumo energético asociado al calentamiento de la corriente de alimentación entre 400 - 700 °C y diferentes relaciones de A/E. Superficie de respuesta: modelo de primer orden, $R^2 > 0,9$, probabilidad $F < 0,1$ (significativo), lack of fit > 3 (no significativo). Condiciones de reacción: 0,06 mL/min de bioetanol alimentado, 100 mg de catalizador y 0,28 g_{cat}/g_{etanol} (3,3 $L/g_{cat} \cdot min$) de velocidad espacial.

La **Figura 5** muestra el calor total requerido por el reformador en función de la temperatura de operación y de la relación de A/E. En esta se aprecia que el efecto de la relación de A/E y la temperatura no es lineal como en el caso del calor requerido para calentamiento de la corriente de alimentación (**Figura 4**). Una posible explicación es que durante el RVE pueden ocurrir reacciones endotérmicas (**Ec. 3 a 7, Tabla 2**), pero también reacciones exotérmicas, como la reacción de desplazamiento de gas de agua (**Ec. 2, Tabla 2**). De hecho, la presencia de reacciones exotérmicas, las cuales se favorecen a bajas temperaturas [107], contribuyen a que con relaciones de A/E < 4 y temperaturas < 500 °C, el reformador

libere energía (**Figura 5**). Sin embargo, en estas condiciones, el rendimiento a H₂ es < 1,6 mol H₂/mol etanol (**Figura 2**).

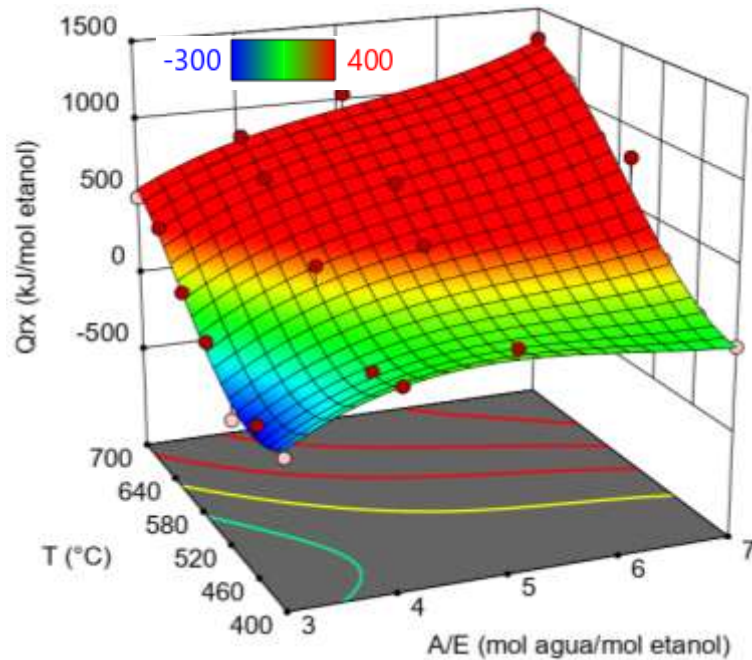


Figura 5. Demanda energética total durante el RVE entre 400 - 700 °C y diferentes relaciones de A/E con un catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂. Superficie de respuesta: modelo de tercer orden, R² > 0,9, probabilidad F < 0,1 (significativo), lack of fit > 3 (no significativo). Condiciones de reacción: 0,06 mL/min de bioetanol alimentado, 100 mg de catalizador y 0,28 g_{cat}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min) de velocidad espacial.

Cifuentes et al. [33] propusieron que un procesador de bioetanol podría ser autosuficiente con un rendimiento a H₂ > 1,2 mol H₂/mol etanol, pero en aplicaciones prácticas este valor debería ser superior 2,5 mol H₂/mol etanol. Revisando la **Figura 2**, rendimientos > 2,5 mol H₂/mol etanol son obtenidos cuando se alcanza conversión completa de etanol (alrededor de 600 °C). La **Figura 5** muestra un incremento en la energía demandada por el reformador a temperaturas > 600 °C, lo que estaría asociado a una mayor ocurrencia de reacciones endotérmicas (**Ec. 3 a 7, Tabla 2**) que favorecen la producción de H₂, pero que también consumen más energía [33]. Así, a 700 °C y una relación de A/E de 7 se obtiene el mayor

rendimiento a H₂ (7,42 mol H₂/mol etanol (**Figura 2(b)**), pero también el mayor consumo de energía (1450 kJ/mol etanol, **Figura 5**). La presencia de reacciones endotérmicas podría representar alrededor del 60 % de la demanda energética total requerida por el reformador a temperaturas ≥ 650 °C. Es decir, una mayor producción de H₂ conlleva implícitamente a un mayor consumo energético en el RVE.

Los análisis energéticos en el RVE generalmente son teóricos y no incluyen datos experimentales. Sin embargo, el reformado de otros compuestos ha sido ampliamente estudiado. Recientemente, Lee et al. [75] realizaron comparaciones energéticas entre el reformado con vapor de metano y el reformado con vapor de metanol, reportando que aumentar la relación de A/E en cada proceso implica un mayor requerimiento energético para convertir el metano/metanol en H₂ debido al carácter endotérmico del proceso. De manera similar, Chouhan et al. [108] realizaron un análisis térmico de la producción de H₂ por reformado con vapor de metano, enfocándose en el efecto de variar la temperatura de operación (300 – 1000 °C) sobre los requerimientos energéticos del proceso. Estos investigadores reportaron que entre 300 a 750 °C se da el mayor incremento en la demanda energética debido a la promoción de la reacción de reformado de metano (**Ec. 5, Tabla 2**). Entonces, los resultados obtenidos en esta investigación coinciden con estos reportes. Además, la **Figura 5** muestra que por encima de 650 °C la tasa de crecimiento en la demanda energética parece disminuir, generando un leve aplanamiento de la superficie en esta región. Este comportamiento podría asociarse al hecho de que a 650 °C la mayor parte del H₂ ha sido formado [75,108]. Esto coincide con lo discutido en el tercer capítulo, donde se mostró que el beneficio de incrementar la relación de A/E disminuye a altas temperaturas (sección 7.4.1.). Por ende, es necesario balancear el consumo energético con la producción de H₂.

Como las condiciones óptimas de operación dependen de varias variables en el RVE, el balance entre el consumo energético y la producción de H₂ suele ser una

tarea difícil. Sin embargo, Chouhan et al. [108] propusieron el uso del rendimiento energético teórico del proceso como un herramienta para decidir las condiciones de operación en el reformado de metano. Así, el rendimiento energético teórico propuesto por Chouhan et al. [108] fue modificado (**Ec. 16**) para adaptarse a los principales productos obtenidos en el RVE. La ventaja del uso del rendimiento energético teórico radica en que da una relación entre el potencial energético del syngas obtenido en el proceso de reformado con respecto a la energía teórica para producirlo.

$$n_{\text{energético}}(\%) = \frac{n_{\text{H}_2}^{\text{salida}} LHV_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}}^{\text{salida}} LHV_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2}^{\text{salida}} LHV_{\text{CO}_2}}{n_{\text{bioetanol}}^{\text{entrada}} LHV_{\text{bioetanol}} + Q_{rx} + n_{\text{vapor}}^{\text{entrada}} LHV_{\text{vapor}}} \times 100 \quad \text{Ec. 16}$$

Donde,

LHV = poder calorífico inferior o neto.

$$LHV_{\text{H}_2} = 241,80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad [108]$$

$$LHV_{\text{CO}} = 282,97 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad [108]$$

$$LHV_{\text{CO}_2} = 266,98 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad [109]$$

$$LHV_{\text{bioetanol}} = 1243,89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad [110]$$

$$LHV_{\text{vapor}} = 40,69 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad [108]$$

La **Tabla 6** muestra el rendimiento energético teórico del RVE obtenido con los datos experimentales mostrados en el segundo capítulo.

Tabla 6. Rendimiento energético teórico del RVE.

Relación A/E (mol H ₂ O/mol etanol)	Rendimiento energético (%)						
	Temperatura (°C)						
	400	450	500	550	600	650	700
3	0,8	1,5	6,2	23,5	66,9	92,7	120,9
4	0,8	1,4	6,1	49,7	85,2	109,4	136,1
5	0,8	1,4	29,0	77,1	105,0	118,3	147,9
7	0,7	1,3	22,4	83,2	106,1	131,6	149,7

En la **Tabla 6** se aprecia que el rendimiento energético teórico del proceso aumenta con la temperatura y la relación de A/E. No obstante, rendimientos > 100 % sólo se alcanzan en una pequeña zona de operación: (1) relación de A/E = 3 y 700 °C, (2) relación de A/E = 4 y temperaturas ≥ 650 °C y (3) relaciones de A/E ≥ 5 y temperaturas ≥ 600 °C. Asimismo, a pesar de que el aumento en la relación de A/E incrementa el rendimiento energético teórico del proceso, es posible obtener rendimientos altos ajustando ambas variables (es decir, temperatura y relación de A/E). Por ejemplo, con relaciones de A/E = 3 y 700 °C se obtiene un rendimiento energético teórico superior (~ 121 %) con menor consumo de energía (475 kJ/mol etanol, **Figura 5**), en comparación con otras combinaciones con mayor relación de A/E, como A/E = 5 a 650 °C (rendimiento energético teórico de 118 % con un consumo de 675 kJ/mol etanol) o A/E = 7 a 600 °C (rendimiento energético teórico de 106 % con un consumo de 837 kJ/mol etanol). Khila et al. [111] realizaron un análisis energético de la producción de H₂ por reformado con vapor oxidativo de bioetanol, indicando que la temperatura de operación influye en el rendimiento energético teórico del proceso. Ellos obtuvieron un rendimiento energético teórico > 70 % a 700 °C. Asimismo, Hajjaji et al. [112] también realizaron un análisis energético de la producción de H₂ por RVE, reportando que las condiciones óptimas de operación para el RVE son la relación de A/E de 5 y la temperatura de 800 °C,

alcanzando un rendimiento a H₂ de 3,85 mol H₂/mol etanol. En este estudio, se obtuvo un rendimiento energético teórico de ~ 121% y un rendimiento a H₂ de 4,75 mol H₂/mol con una relación A/E de 3 a 700 °C, lo que muestra lo promisorio del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo en el RVE.

En este capítulo se identificó que la demanda energética del proceso aumenta con la temperatura de operación y la relación de A/E. Así, el aumento de la relación de A/E en el sistema favorece el consumo de energía a través de dos mecanismos: (1) la necesidad de calentar el agua, la cual tiene una mayor capacidad calorífica y mayor entalpía de vaporización en comparación que el etanol, y (2) la promoción de reacciones endotérmicas, que podrían demandar hasta el 60 % de la energía requerida en el reformador. Además, una comparación de la demanda energética con el rendimiento energético teórico del proceso permitió establecer una zona de operación promisoria para llevar a cabo el RVE: (1) relación de A/E = 3 y 700 °C, (2) relación de A/E = 4 y temperaturas ≥ 650 °C y (3) relaciones de A/E ≥ 5 y temperaturas ≥ 600 °C. En el segundo capítulo se expuso que el aumento en la relación de A/E tiene un impacto positivo en la conversión de etanol, en el rendimiento a H₂ en el RVE y en la mitigación de compuestos carbonosos en la superficie catalítica del catalizador. A pesar de ello, en este capítulo también se identificó que es posible obtener rendimientos energéticos similares sin aumentar la relación de A/E, evitando un consumo energético excesivo. Por ejemplo, con una relación de A/E = 3 y 700 °C el rendimiento energético teórico es comparable con el obtenido con un A/E = 5 y 650 °C o con un A/E = 7 y 600 °C, pero con un A/E = 3 se requiere hasta un 20 % menos de energía. Por esta razón, la evaluación de los monolitos recubiertos con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ se llevó a cabo usando una relación de A/E de 3. Además, como se presentó en el segundo capítulo, una relación de A/E = 3 supone una condición más severa debido a que se pueden formar compuestos carbonosos sobre la superficie catalítica del catalizador, lo que facilitaría la identificación de posibles fenómenos de desactivación en el monolito.

8.5. CONCLUSIÓN

Se llevó a cabo un análisis energético del RVE, usando datos experimentales de la evaluación con catalizadores de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo con diferentes temperaturas y relaciones de A/E. Se identificó que la relación de A/E tiene un mayor efecto en la demanda energética asociada al calentamiento de la corriente de alimentación en comparación con la temperatura debido a la alta capacidad calorífica y entalpía de vaporización del agua. Así, la mayor demanda energética para calentar la corriente de alimentación (605 kJ/mol etanol) se obtuvo a 700 °C con una relación de A/E de 7. Además, la ocurrencia de reacciones endotérmicas, especialmente a temperaturas > 600 °C, contribuyen hasta en un 60 % de la demanda energética total en el reformador, alcanzando los 1450 kJ/mol etanol a 700 °C con una relación de A/E de 7. Los resultados de la demanda energética obtenidos con resultados experimentales se compararon con el rendimiento teórico, lo que permitió identificar una zona de operación promisoria para llevar a cabo el RVE: (1) relación de A/E = 3 y 700 °C, (2) relación de A/E = 4 y temperaturas ≥ 650 °C y (3) relaciones de A/E ≥ 5 y temperaturas ≥ 600 °C. Estos resultados se usaron como punto de partida para determinar una relación de A/E adecuada para llevar a cabo la evaluación de los monolitos recubiertos con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂.

9. CAPÍTULO 4

9.1. OBJETIVO ESPECÍFICO ASOCIADO

Valorar la producción de H₂ a partir de reformado con vapor de etanol usando monolitos de cordierita recubiertos con un catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂.

9.2. INTRODUCCIÓN

La producción de H₂ a partir de bioetanol es una opción atractiva para desarrollar un modelo energético sostenible que se integre al sector productivo del país [113]. Por ejemplo, se podría obtener H₂ a partir de bioetanol a través del RVE, tomando ventaja de la creciente producción de biocombustibles en el país. Se han estudiado varios catalizadores para el RVE, encontrando que los catalizadores basados en metales nobles [49], como Rh y Pt, contribuyen a obtener materiales más activos, selectivos y estables. En estudios previos [28,29] se reportó que un catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo es prometedor para producir syngas con alto contenido de H₂ a partir de RVE. Además, en el segundo capítulo de este documento, se identificó que la modificación en la relación de A/E podría usarse para mejorar la conversión de etanol y el rendimiento a H₂ en el RVE con un catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo. Sin embargo, pensando en el escalamiento de la tecnología es necesario estructurar el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo. Los pellets [114], espumas [115] y monolitos [116] son formas comunes para estructurar catalizadores en polvo para la obtención de syngas a partir de bioetanol. Las estructuras monolíticas ofrecen bajas caídas de presión, alta actividad y una vida útil más larga comparada con la de los catalizadores en polvo [117]. Por consiguiente, los reactores monolíticos son promisorios para acoplarse a sistemas procesadores de energía, esto sistemas catalíticos son compactos y

pueden suministrar energía en pequeños dispositivos o áreas remotas [50]. Además, en el RVE hay especies altamente reactivas (es decir, H₂, CO, O₂ y H₂O) que requieren materiales químicamente resistentes que no sean muy susceptibles a la temperatura. Los monolitos de cordierita tienen: (1) baja expansión, (2) buena resistencia a choques térmicos, (3) buena adherencia, (4) alta resistencia química y (5) compatibilidad con catalizadores. Por esas razones, los monolitos de cordierita se han propuesto como materiales prometedores para el RVE [61].

Este capítulo se enfoca en evaluar el efecto del lecho catalítico y la carga de catalizador sobre el rendimiento catalítico en la producción de syngas a partir de bioetanol usando la relación de A/E de 3 y varias temperaturas (400 a 700 °C). El capítulo también incluye pruebas de resistencia de recubrimiento de monolito y pruebas de estabilidad en modo continuo/discontinuo por 50/120 h a 700 °C.

9.3. METODOLOGÍA

9.3.1. Síntesis del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂. El catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo se preparó usando la metodología propuesta por [29] y descrita previamente en el segundo capítulo de este documento.

9.3.2. Preparación de monolitos. Los monolitos recubiertos con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ se prepararon de acuerdo con la metodología descrita en [118]. Los monolitos de cordierita (Corning Inc., New York, EE. UU.) de 400 CPSI (celdas por pulgada cuadrada, por sus siglas en inglés) y 1 cm de longitud se sumergieron en una solución de HNO₃ (20 % v/v) por 3 h. Luego, los monolitos se lavaron con agua destilada hasta obtener pH neutro en el agua de lavado. Los monolitos se secaron en un horno a 100 °C por 24 h, se sumergieron en acetona por 24 h, se calcinaron en mufla a 600 °C (2 °C/min) por 2 h y se almacenaron en un recipiente hermético para evitar su contaminación.

Posteriormente, se preparó una suspensión (lechada) del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂, asegurando un contenido de sólidos de 25 % en agua. Luego, la lechada se molió durante 36 h en un molino de bolas a 60 rpm. Consecutivamente, los monolitos de cordierita se recubrieron con una capa de catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ usando el método de impregnación por inmersión (conocido como *dip coating* en inglés). Para ello, las paredes externas del monolito se sellaron con cinta para recubrir solamente los canales internos. Después, cada monolito se sumergió en la lechada del catalizador por 5 s. Inmediatamente después, el monolito recubierto se sopló suavemente con aire seco para eliminar el exceso de la lechada impregnada. Luego, el monolito se secó a 100 °C por 1 h, se sopló con aire seco nuevamente y se pesó. El procedimiento se repitió hasta obtener la carga de catalizador deseada. Se evaluaron cargas de catalizador en los canales internos del monolito de 96, 120, 186 y 240 mg. Los monolitos recubiertos con catalizador se almacenaron en recipientes herméticos para evitar su contaminación.

Por último, las muestras frescas del monolito recubierto con catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). El análisis de SEM se realizó en un JEOL-JSM modelo 840 equipado con un dispersor de energía de rayos x (SEM Tech Solutions, USA) [118].

9.3.3. Pruebas de resistencia del recubrimiento. La adherencia y resistencia del recubrimiento de catalizador en los canales internos de los monolitos se evaluaron en atmósferas controladas y en baño de ultrasonido. Primero, la resistencia del recubrimiento se evaluó con un flujo de agua. Para ello, los monolitos recubiertos se sometieron a un flujo de agua (1,3 L/min) durante 10 min, se secaron a 120 °C por 20 min y se pesaron para obtener la pérdida total de catalizador. El procedimiento se repitió hasta completar 90 min de contacto del monolito con la corriente de agua. De forma similar, la resistencia del recubrimiento se evaluó con una corriente de gas inerte (N₂). Para ello, los monolitos recubiertos se expusieron en un flujo de N₂ (2 L/min) por 10 min y se pesaron para obtener la pérdida total de

catalizador. El procedimiento se repitió hasta completar 120 min de contacto del monolito con la corriente de N_2 . Finalmente, la adherencia del catalizador se evaluó en una unidad de ultrasonido enviando pulsos de 10 s con una amplitud del 40 % [118].

9.3.4. Pruebas de actividad/selectividad con monolitos. Se evaluaron monolitos recubiertos con un catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en el RVE usando el sistema catalítico descrito en el segundo capítulo. Es decir, una alimentación de 0,06 mL de bioetanol ($A/E = 3$) se evaporó y mezcló con Ar a una relación de 5 L de Ar por mL de bioetanol alimentado. Antes de la reacción, los monolitos recubiertos se redujeron con una corriente de 8 % de H₂/Ar a 700 °C por 1 h. El RVE en los monolitos se evaluó entre 400 y 700 °C reduciendo 50 °C cada 25 min. Se evaluaron diferentes cargas de catalizador en los monolitos: 96, 120, 186 y 240 mg. Los resultados de las pruebas catalíticas se compararon con los obtenidos con el catalizador en polvo, la lechada seca y monolitos sin recubrimiento de catalizador.

9.3.5. Cuantificación de productos. Los productos principales (es decir, H₂, CO, CO₂ y CH₄) y el bioetanol sin consumir en la corriente de salida del reformador se cuantificaron en línea por CG en un equipo Clarus 580 (Perkin Elmer, EE. UU.) equipado con una columna de Carboxen 1010 (30 m, 0,53 mm de diámetro interno, Restek, EE. UU.), acoplada a un detector de TCD y una columna de Innowax (30 m, 0,53 mm de diámetro interno, Perkin Elmer, EE. UU.), conectada a un detector de FID. La temperatura del horno de la unidad de CG se mantuvo inicialmente a 60 °C por 6 min, después se incrementó a 120 °C (10 °C/min) y se mantuvo en esta temperatura por 3 min.

La conversión de etanol (X_{etanol}), el rendimiento (Y_i) y la fracción molar (X_i) se determinaron con las **Ec. 11 a 13** [29] y usando los datos obtenidos de la cuantificación por CG.

9.3.6. Pruebas de estabilidad. La estabilidad de los monolitos recubiertos con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ en el RVE se valoró en modo continuo por 50 h a 700 °C. Además, se evaluó la estabilidad del monolito recubierto en modo discontinuo (ciclos de encendido/apagado) para simular la operación de un procesador de H₂ en un sistema móvil. Cada ciclo de operación consistió en llevar a cabo el RVE usando el monolito recubierto por 4 h a 700 °C, después el sistema se apagaba por 15 h y se volvía a encender. El proceso se repitió hasta alcanzar 120 h de prueba. En ambos casos, se usaron monolitos con una carga de catalizador de 120 mg y se aseguró un flujo de 0,06 mL de bioetanol (A/E = 3) alimentado al sistema; éste último se evaporó y mezcló con Ar a una relación de 5 L de Ar por mL de bioetanol alimentado. Antes de la reacción, los monolitos recubiertos se redujeron con una corriente de 8 % de H₂/Ar a 700 °C por 1 h. Los productos principales (es decir, H₂, CO, CO₂ y CH₄) en la corriente de salida del reactor monolítico se cuantificaron en línea por CG con el sistema descrito previamente (sección 9.3.5.).

9.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.4.1. Resistencia del recubrimiento. El grado de adherencia y resistencia del recubrimiento de RhPt/CeO₂-SiO₂ impregnado en los monolitos de cordierita es clave para garantizar un buen rendimiento de los catalizadores estructurados y mantener su vida útil. Por tal razón, el recubrimiento del monolito de cordierita se evaluó en diferentes condiciones: (1) flujo de agua, (2) flujo de N₂ y (3) en ultrasonido. La **Figura 6** muestra la pérdida de peso del monolito de cordierita recubierto con catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ sometido a flujos de agua y N₂. La **Figura 6(a)** muestra que con el flujo de agua (1,3 L/min) la pérdida de peso incrementó en los primeros 40 min de prueba y después se mantuvo constante hasta terminar el ensayo, indicando que en los primeros minutos se remueve el catalizador que no está bien adherido a las paredes de monolito. De forma similar,

la **Figura 6(b)** muestra que el flujo de N₂ (2 L/min) promueve una pérdida significativa sólo en los primeros minutos de la prueba (es decir, en los 15 min iniciales). Además, se identificó que el flujo de agua contribuye a mayores pérdidas de catalizador, hasta 2,2 veces mayor en comparación con la atmósfera gaseosa (N₂) debido a la mayor fuerza de rozamiento generada por el líquido. A pesar de ello, el recubrimiento de RhPt/CeO₂-SiO₂ en el monolito de cordierita fue estable en ambas atmósferas, asegurando pérdidas de peso < 3 %. La prueba realizada en ultrasonido arrojó resultados equivalentes (datos no mostrados), donde la pérdida de peso del monolito no superó el 3 %.

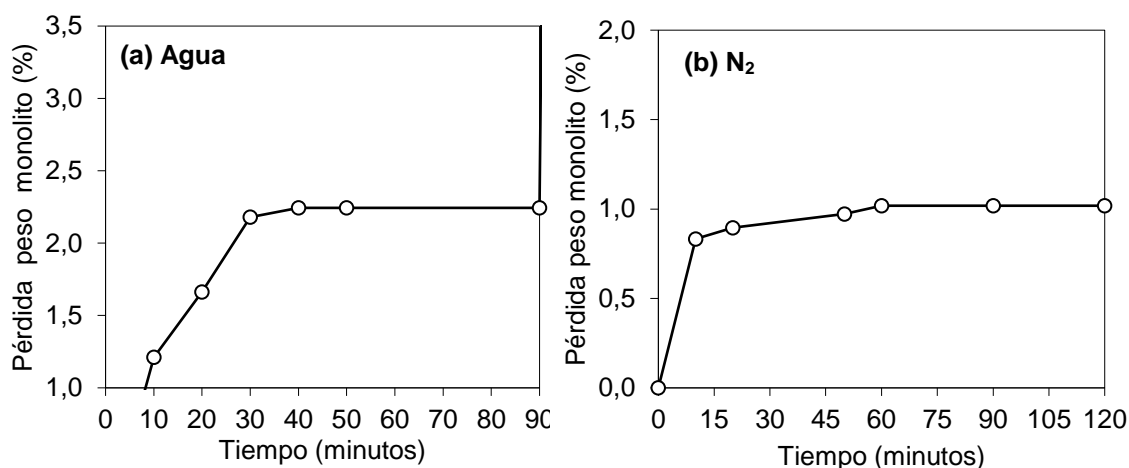


Figura 6. Prueba de resistencia del monolito recubierto con RhPt/CeO₂-SiO₂: (a) Atmósfera de agua, flujo = 1,3 mL/min y (b) Atmósfera de N₂, flujo = 2 mL/min.

Cobo et al. [118] estudiaron monolitos de cordierita recubiertos con Pd/Al₂O₃ para la hidrodechloración catalítica de dioxinas en fase líquida, reportando que la pérdida de peso en monolitos bajo una atmósfera de agua (1,8 L/min por 30 min) fue de 1,6 % después de haber expuesto el monolito recubierto por 30 min bajo ese caudal, es decir, la pérdida de peso fue baja. En esta investigación, las pérdidas de peso fueron < 3 % en todas las pruebas de adherencia: flujo agua (1,3 L/min por 90

min), flujo de N₂ (2 L/min por 120 min) y ultrasonido (30 min a 40 % de la potencia), indicando que el recubrimiento se adhiere fuertemente a los canales internos del monolito. Estos resultados concuerdan con los reportados por Italiano et al. [119], quienes reportaron que la morfología y porosidad de la cordierita favorece la adherencia de catalizadores en polvo soportados en CeO₂ en los canales internos de los monolitos.

El análisis SEM permite obtener información microestructural de la superficie catalítica del catalizador, así como de su morfología. La **Figura 7** muestra las imágenes de SEM del monolito recubierto con el catalizador de Rh-Pt/CeO₂SiO₂. La **Figura 7(a)** muestra las paredes del monolito en donde se deposita el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ y la **Figura 7(b)** muestra la capa delgada (14 ± 3 μm de espesor) y adherente de catalizador que se impregnó en las paredes del monolito. Adicionalmente, la **Figura 7(b)** muestra que la morfología del recubrimiento se constituye por gránulos heterogéneos de catalizador. Es decir, el recubrimiento catalítico se presenta como una capa fina que recubre las paredes del monolito sin obstruir los canales, lo que favorecería menos caídas de presión durante el RVE.

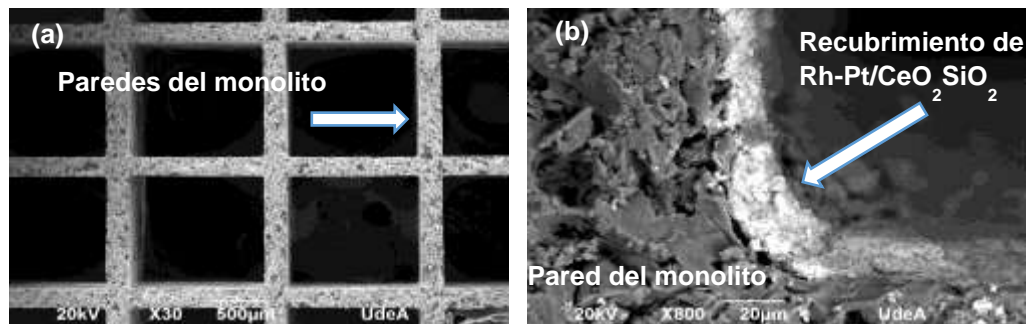


Figura 7. Monolito recubierto con RhPt/CeO₂-SiO₂: (a) Paredes del monolito y (b) Monolito recubierto con catalizador.

9.4.2. Actividad y selectividad de monolitos. El H₂ es un portador de energía eficiente que puede usarse tanto en aplicaciones móviles como estacionarias. Sin

embargo, su transporte, manejo y almacenamiento son temas que causan preocupación en la comunidad científica. Como consecuencia, el número de investigaciones relacionadas con monolitos de cordierita ha aumentado debido a que estos materiales son una alternativa para generar syngas con alto contenido de H₂ en poco tiempo (del orden de milisegundos) [120], facilitando el desarrollo de sistemas *in situ* para la producción de H₂. En la literatura se ha reportado que usar monolitos de cordierita en procesos catalíticos acarrea las siguientes ventajas: (1) los gases tienen mayor volumen de contacto con el monolito y (2) la caída de presión de los reactantes en el lecho catalítico se reduce abruptamente. Tales ventajas son debidas a: (1) el área superficial del monolito, (2) la alta resistencia mecánica y estabilidad térmica (> 1000 °C) del monolito, (3) el bajo coeficiente de expansión térmica del monolito y (4) la buena resistencia a choques térmicos de los monolitos [31,32].

El proceso de RVE involucra una compleja red de reacciones (**Tabla 2**), pero la reacción más importante es la de reformado de etanol (**Ec. 1, Tabla 2**). Según la estequiometría de la reacción, por 1 mol de etanol se producen 6 moles de H₂. Goyal et al. [121] estudiaron catalizadores estructurados de Ni/Al₂O₃ por reformado con vapor de biocombustible, reportando que el rendimiento a H₂ es influenciado por la temperatura debido a que las constantes de equilibrio de las reacciones de reformado dependen de ésta variable de operación. En general, el RVE sigue las siguientes etapas: (1) adsorción del etanol en los sitios activos del catalizador y posteriormente se descompone en H₂, CH₄ y CO (**Ec. 4, Tabla 2**), (2) deshidrogenación del etanol en los sitios básicos del catalizador (**Ec. 3, Tabla 2**), (3) deshidratación del etanol en los sitios ácidos del catalizador (**Ec. 6, Tabla 2**), (4) formación de hidrocarburos de un solo carbono por oxidación, (5) reformado de CH₄ (**Ec. 5, Tabla 2**) y (6) ocurre la reacción de desplazamiento de agua (**Ec. 2, Tabla 2**) que absorbe el CO para producir más H₂ [5,36]. Revesz A.G. [122] estudió el rol del H₂ en películas de SiO₂ y reportó que el soporte de SiO₂ ayuda a lograr el máximo rendimiento de H₂ en el RVE debido a que sus vacancias tienen la

posibilidad de interactuar con el protón (H^+) y con el ion hidroxilo (OH^-) de las especies de H_2O presentes, lo que contribuye con el incremento de la producción de H_2 a altas temperaturas. Labaki et al. [123] estudiaron catalizadores de Rh/CeO_2 por oxidación catalítica. Sus resultados indicaron que el CeO_2 tiene una alta capacidad para almacenar oxígeno, es decir, el CeO_2 favorece la selectividad a H_2 en el RVE. Barbato et al. [124] evaluaron el catalizador de CuO/CeO_2 en polvo y recubierto con monolito de cordierita por oxidación preferencial, reportando que utilizar el CeO_2 como soporte restringe la formación de compuestos de carbono debido a que el enlace que se forma entre los metales y el CeO_2 es fuerte, lo que garantiza la obtención de un syngas rico en H_2 . Italiano et al. [119] estudiaron el comportamiento catalítico de un monolito recubierto con Rh/CeO_2 o $RhNi/CeO_2$ mediante reformado de biogás, reportando que catalizadores estructurados soportados en CeO_2 son efectivos para producir un syngas rico en H_2 porque la composición del gas tenía $> 60\%$ de H_2 .

La **Figura 8** muestra la conversión de etanol, el rendimiento a H_2 , CO_2 y CO obtenidos usando el catalizador de $RhPt/CeO_2-SiO_2$ en polvo y diferentes lechos catalíticos (reactor vacío (RV), polvo (P), lechada seca (L), monolito no recubierto (MNR) y monolito recubierto (MR)). La **Figura 8(a)** muestra la conversión de etanol con el catalizador de $RhPt/CeO_2-SiO_2$ en polvo y distintos lechos catalíticos. La conversión de etanol tiene un comportamiento exponencial, a mayor temperatura, mayor conversión de etanol debido a que la reacción de reformado de etanol (**Ec. 1, Tabla 2**) es endotérmica, es decir, se favorece con la temperatura [33]. Además, la **Figura 8(a)** muestra que a $600\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvo conversión completa de etanol con P. En cambio, con L, MNR, MR y RV, el 100% de conversión de etanol se alcanzó a temperaturas $\geq 650\text{ }^\circ\text{C}$. Así, el uso de monolitos podría favorecer la conversión de etanol en comparación con los catalizadores en polvo debido a menores caídas de presión [33,61,122–124].

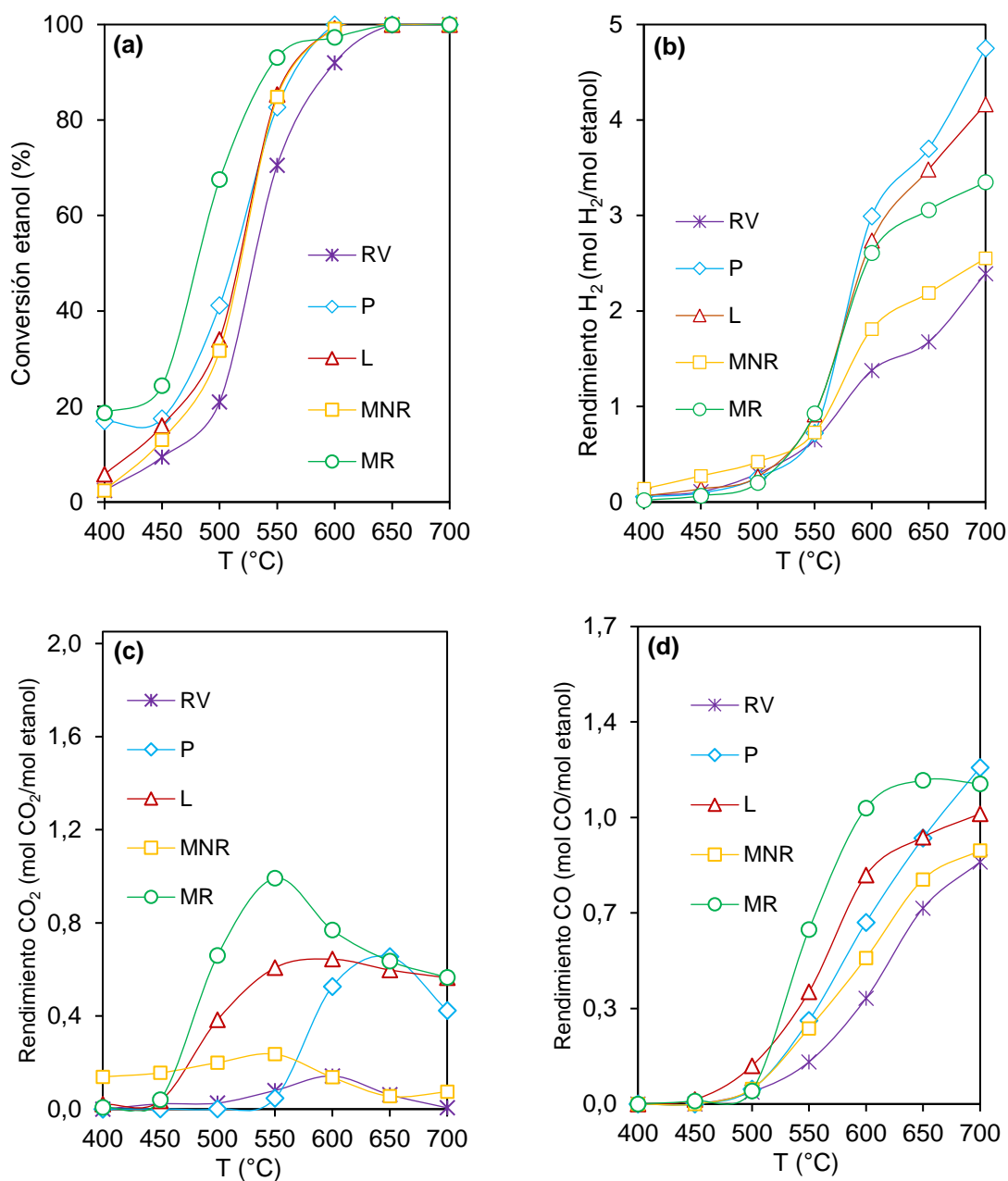


Figura 8. (a) Conversión etanol, (b) H₂, (c) CO₂ y (d) CO obtenidos en el RVE con monolitos recubiertos con RhPt/CeO₂-SiO₂ y diferentes lechos catalíticos. Condiciones de reacción: relación de A/E de 3, 0,06 mL/min de bioetanol alimentado, 100 mg de catalizador y 0,28 g_{cat}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min) de velocidad espacial. Siglas usadas: RV: Reactor vacío; P: Polvo; L: Lechada seca; MNR: monolito no recubierto y MR: monolito recubierto.

La **Figura 8(b)** muestra el rendimiento a H_2 con el catalizador de $RhPt/CeO_2-SiO_2$ en polvo y diferentes lechos catalíticos. A temperaturas ≤ 550 °C, el rendimiento a H_2 es similar con todos los lechos catalíticos evaluados (RV, P, L, MNR y MR). En cambio, a temperaturas > 550 °C, la producción de H_2 cambia significativamente entre cada sistema evaluado. Por ejemplo, el rendimiento a H_2 a 700 °C fue de 4,75 mol H_2 /mol etanol con P, producción que decreció a 4,17 mol H_2 /mol etanol con L y a 3,35 mol H_2 /mol etanol con MR. Es decir, a pesar de favorecer una mayor conversión de etanol (**Figura 8(a)**), el uso de monolitos podría impactar en el rendimiento a H_2 posiblemente debido a un menor contacto íntimo entre el lecho catalítico y el gas de reacción.

Un nuevo sistema de energía basado en tecnologías de descarbonización y captura de CO_2 es a lo que muchos investigadores le apuntan hoy día. La **Figura 8(c)** muestra el rendimiento a CO_2 con el catalizador de $RhPt/CeO_2-SiO_2$ en polvo y diferentes lechos catalíticos. La formación de CO_2 con P ascendió en mayor medida desde 550 a 600 °C, de 600 a 650 °C el ascenso fue menos pronunciado, y posterior a los 650 °C, la producción de CO_2 comenzó su descenso. Por su parte, el rendimiento de CO_2 con L aumentó en mayor proporción desde 450 a 600 °C, y luego de 600 °C inició a descender paulatinamente. En cambio, la formación de CO_2 con MR se dio principalmente de 450 a 550 °C, y posteriormente comenzó su descenso. Probablemente a temperaturas > 550 °C, se originó principalmente la reacción de reformado de CH_4 (**Ec. 5, Tabla 2**), la cual promueve la formación de H_2 (**Figura 8(b)**) y CO (**Figura 8(d)**). Por el contrario, a temperaturas < 550 °C se favorece la reacción de desplazamiento de agua (**Ec. 2, Tabla 2**), la cual produce CO_2 (**Figura 8(c)**) [61]. En general, la **Figura 8(c)** muestra que la producción de CO_2 fue baja ($< 1,2$ mol) con todos los lechos catalíticos evaluados (P, MR, L, MNR y RV). Entonces, posiblemente el soporte dual de CeO_2-SiO_2 es bueno para restringir la formación de compuestos de carbono en el RVE.

A diferencia del CO_2 , una alta formación de CO en el RVE es perjudicial debido a que la aplicación del syngas se limitaría sólo a producir productos de valor agregado (olefinas, aromáticos y alcoholes) y no a generar energía en una FC. Martínez-Arias et al. [83] evaluaron un catalizador de Cu/CeO_2 por oxidación preferencial en corrientes ricas en H_2 . Según estos autores, una FC no se puede alimentar con una corriente de H_2 que contenga una concentración mayor a 100 ppm de CO porque se contaminaría la celda y eso incrementaría el consumo de energía. Cavallaro S. [125] estudió un catalizador de $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ por RVE y afirmó que aumentar la concentración de Rh en un catalizador genera una alta producción de H_2 porque el Rh promueve el reformado de CH_4 (**Ec. 5, Tabla 2**) y el reformado del etileno (**Ec. 7, Tabla 2**) a altas temperaturas. Sin embargo, Cavallaro S. [125] también indicó que incrementar el Rh ocasiona que la producción de CO aumente. Por ende, la carga de Rh en el catalizador se debe evaluar cuidadosamente. La **Figura 8(d)** muestra el rendimiento a CO con el catalizador de $\text{RhPt/CeO}_2\text{-SiO}_2$ en polvo y diferentes lechos catalíticos. La formación de CO se originó mayoritariamente en el intervalo de temperatura de 550 a 700 °C. Posiblemente en esas temperaturas se generó a la reacción de reformado de CH_4 (**Ec. 5, Tabla 2**) y la reacción contraria del desplazamiento de agua (**Ec. 2, Tabla 2**) [29]. En general, la **Figura 8(d)** muestra que la producción de CO fue baja ($< 1,4$ mol) con todos los lechos catalíticos evaluados (P, MR, L, MNR y RV). Entonces, posiblemente el soporte dual de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ es bueno para restringir la formación de CO en el RVE.

Por último, los resultados mostrados en esta sección sugieren que evaluar el RVE con un monolito recubierto con catalizador de $\text{RhPt/CeO}_2\text{-SiO}_2$ en polvo, garantiza la producción de un syngas rico en H_2 , que alimentado a una FC produce energía sostenible.

9.4.3. Efecto de variar la carga catalítica. Producir H_2 por RVE bajo condiciones de operación óptimas es clave para generar un syngas cuyo costo de venta sea asequible para cualquier usuario. Además de las condiciones de operación, el costo de fabricación del etanol también incide en el valor de venta del syngas. Normalmente la producción de etanol e H_2 se hace mediante reactores convencionales. Sin embargo, los reactores monolíticos también generan altos rendimientos de H_2 . Estos últimos reactores son más económicos que los convencionales; entonces, el costo de producción del syngas se reduce si se utilizan reactores monolíticos, hecho que pudiese favorecer la rentabilidad de la empresa fabricante de este biocombustible. La **Figura 9(a)** muestra la conversión de etanol con monolitos recubiertos de $RhPt/CeO_2-SiO_2$ de diferentes cargas catalíticas. La **Figura 9** muestra la conversión de etanol, el rendimiento a H_2 , CO_2 y CO obtenidos usando monolitos recubiertos con $RhPt/CeO_2-SiO_2$ y diferentes cargas catalíticas (P (120 mg), CAT 96 (96 mg), CAT 120 (120 mg), CAT 186 (186 mg) y 2-M (240 mg)). El incremento en la carga catalítica favorece la conversión de etanol. Por ejemplo, con 2-M la conversión total del etanol se dio a $500\text{ }^\circ C$. En contraste, con CAT 96 ese mismo resultado se obtuvo a $600\text{ }^\circ C$. Por tanto, estos resultados sugieren que la carga catalítica influye en la conversión de etanol. A pesar de lo anterior, la temperatura de reacción es la variable de operación que más afecta el rendimiento del proceso puesto que el RVE es un proceso endotérmico, es decir, se promueve con la temperatura [44]. Khani et al. [91] estudiaron monolitos de cordierita con catalizadores base Cu por reformado con vapor de etanol, encontrando que la estructura química del monolito incrementa las propiedades de transferencia de masa y energía de los reactantes y productos en el reactor. Además, reportaron que la sinergia de un monolito con un catalizador de buenas propiedades físicas y químicas asegura la obtención de un syngas rico en H_2 a través de la implementación de tecnologías de reformado con vapor. La **Figura 9(b)** muestra el rendimiento a H_2 con monolitos recubiertos de $RhPt/CeO_2-SiO_2$ de diferentes cargas catalíticas.

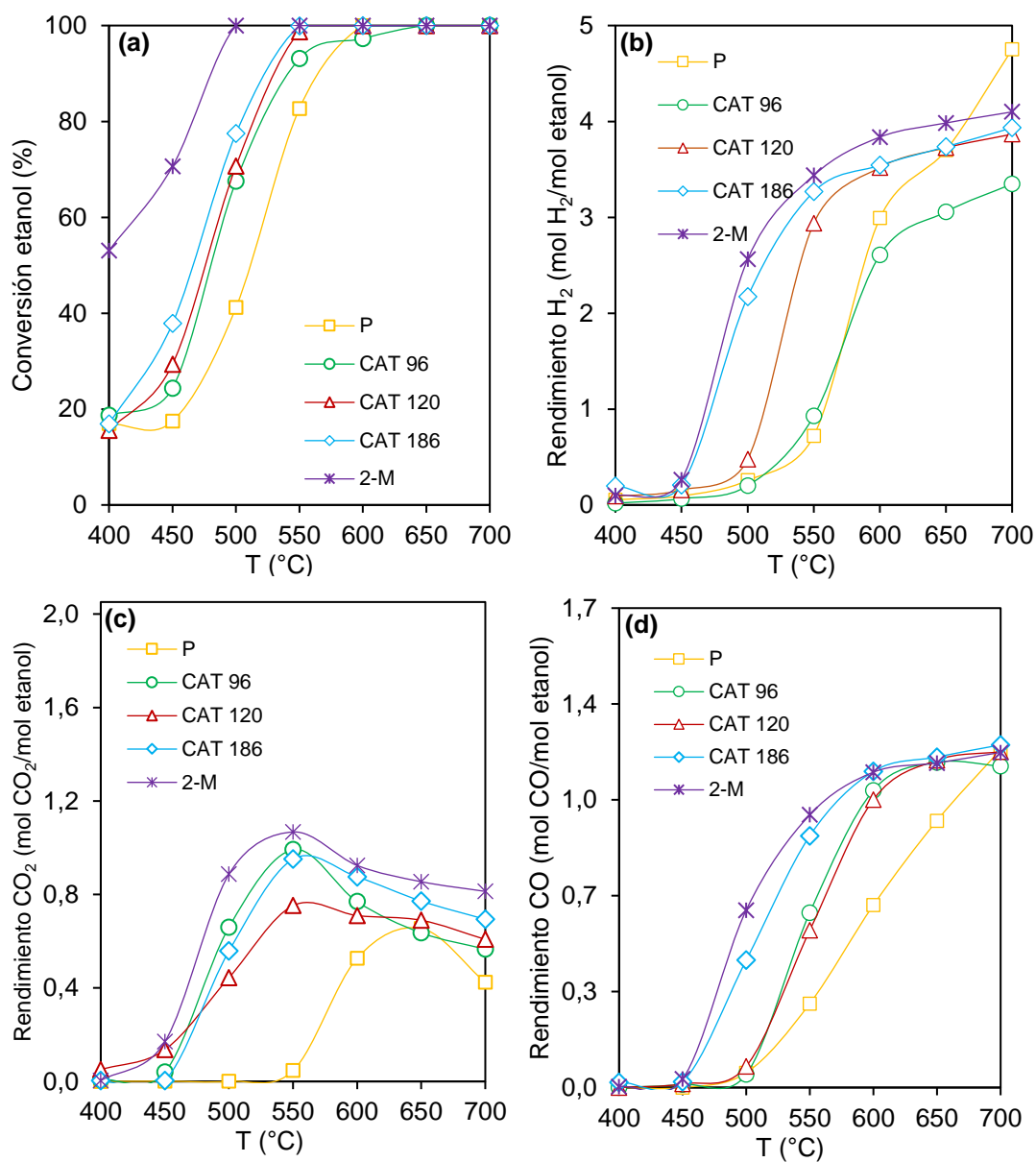


Figura 9. (a) Conversión etanol, (b) H₂, (c) CO₂ y (d) CO obtenidos en el RVE con monolitos recubiertos con RhPt/CeO₂-SiO₂ y diferentes cargas catalíticas. Condiciones de reacción: relación de A/E de 3, 0,06 mL/min de bioetanol alimentado y 0,28 g_{cat}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min) de velocidad espacial. Siglas usadas: P: 120 mg de catalizador en polvo; CAT 96: 96 mg lechada seca; CAT 120: 120 mg lechada seca; CAT 186: 186 mg lechada seca y 2-M: 2 monolitos en serie con 240 mg lechada seca.

La **Figura 9(b)** muestra que 2-M generó una producción de H₂ de 4,10 mol H₂/mol etanol a 700 °C. Además, la **Figura 9(b)** muestra que incrementar la carga catalítica de CAT 120 a CAT 186 no influyó en la producción de H₂ en el rango de temperatura de 600 a 700 °C. Con ambas cargas se logró un rendimiento de 3,93 mol H₂/mol etanol a 700 °C, es decir, la producción disminuyó 4,1 % en relación con 2-M. Asimismo, la **Figura 9(b)** muestra que CAT 96 produjo un rendimiento a H₂ de 3,35 mol H₂/mol etanol a 700 °C, es decir, la producción cayó 18,2 % en relación con 2-M. Por tanto, estos resultados permiten sugerir que CAT 120 es la carga óptima para producir un syngas rico en H₂; la sinergia monolito con 120 mg de RhPt/CeO₂-SiO₂ proporcionó un material activo y selectivo a H₂.

La **Figura 9(c)** muestra el rendimiento a CO₂ con monolitos recubiertos de RhPt/CeO₂-SiO₂ de diferentes cargas catalíticas. Con todas las cargas catalíticas evaluadas la producción asciende hasta llegar a 550 °C y posteriormente la curva inicia a descender. Entonces, posiblemente a temperaturas ≥ 600 °C se origina la reacción de reformado de CH₄ (**Ec. 5, Tabla 2**) y a temperaturas < 550 °C se promueve la reacción de desplazamiento de agua (**Ec. 2, Tabla 2**). En general, la **Figura 9(c)** muestra que la adición de más carga catalítica en el monolito de cordierita implica una mayor formación de CO₂. Sin embargo, la producción de CO₂ fue baja ($< 1,2$ mol) con todas las cargas catalíticas evaluadas (P, CAT 96, CAT 120, CAT 186 y 2-M). Entonces, posiblemente un monolito recubierto con RhPt/CeO₂-SiO₂ es bueno para restringir la formación de compuestos de carbono en el RVE.

La **Figura 9(d)** muestra el rendimiento a CO con monolitos recubiertos de RhPt/CeO₂-SiO₂ de diferentes cargas catalíticas. Cuando se recubrió el monolito con CAT 186 o 2-M, la formación de CO en el RVE se aceleró y su inicio comenzó a los 450 °C. Por el contrario, cuando se impregnó el monolito con P, CAT 96 o CAT 120, el CO se generó desde 500 °C. Entonces, posiblemente a temperaturas ≥ 500 °C se promueve la reacción inversa de desplazamiento de agua (**Ec. 2, Tabla 2**).

En general, la **Figura 9(d)** muestra que la adición de más carga catalítica en el monolito de cordierita implica una mayor formación de CO. Sin embargo, la producción de CO fue baja ($< 1,4$ mol) con todas las cargas catalíticas evaluadas (P, CAT 96, CAT 120, CAT 186 y 2-M). Entonces, posiblemente un monolito recubierto con RhPt/CeO₂-SiO₂ suprime bien la formación de sustancias de carbono en el RVE.

Finalmente, los resultados mostrados en esta sección sugieren que la sinergia monolito y catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ garantiza la producción de un syngas de alta calidad, biocombustible que no emite GEI al ambiente.

9.4.4. Estabilidad de los monolitos El escalamiento a nivel industrial de una tecnología catalítica requiere de la ejecución de pruebas de estabilidad catalítica a nivel laboratorio. Así, se tendrá mayor conocimiento del comportamiento del catalizador bajo condiciones de operación real. La **Figura 10** muestra el comportamiento del monolito recubierto con 120 mg de RhPt/CeO₂-SiO₂ por 50 h a 700 °C. La producción de H₂ fue en promedio de 4 mol H₂/mol etanol (~ 67 %) durante 50 h; el catalizador estuvo activo durante toda la prueba de estabilidad. Vita et al. [126] estudiaron monolitos recubiertos con Rh/CeO₂ por RVE, logrando una producción de H₂ de ~ 63 % con 21 % CO y ~13 % CO₂ durante 200 h a 900 °C. Moraes et al. [59] evaluaron monolitos de cordierita recubiertos con Rh/SiCeO₂ por RVE. Con el monolito A (cargado con 5,92 g Rh/SiCeO₂ /cm³), ellos obtuvieron una producción de H₂ de ~70 % con ~20 % CO y ~15 % de CO₂ durante 25 h a 800 °C. Con el monolito B (cargado con 7,81 g Rh/SiCeO₂ /cm³), ellos lograron una producción de H₂ de ~70 % con ~15 % CO/CO₂ durante 25 h a 650 °C. En cambio, con el monolito C (cargado con 2,87 g Rh/SiCeO₂ /cm³), ellos alcanzaron un rendimiento a H₂ de ~70 % con ~20 % CO y ~15 % CO₂ durante 90 h a 755 °C. Los resultados de Vital et al. [126] y Moraes et al. [59] permiten sugerir que el Rh y CeO₂ son óptimos para generar un syngas de alta calidad. También, la **Figura 10** muestra

que la distribución de subproductos obtenida fue: $\text{CO}_2 = 0,60 \text{ mol (10 \%)}$ y $\text{CO} = 1,25 \text{ mol (~ 21 \%)}$. Es decir, el syngas obtenido en esta investigación es rico en H_2 . Entonces, posiblemente la reacción de reformado de etanol (**Ec. 1, Tabla 2**), la reacción de descomposición de etanol (**Ec. 9, Tabla 2**) y la reacción de reformado de CH_4 (**Ec. 5, Tabla 2**) fueron las principales reacciones químicas que tuvieron lugar durante la ejecución de la prueba de estabilidad.

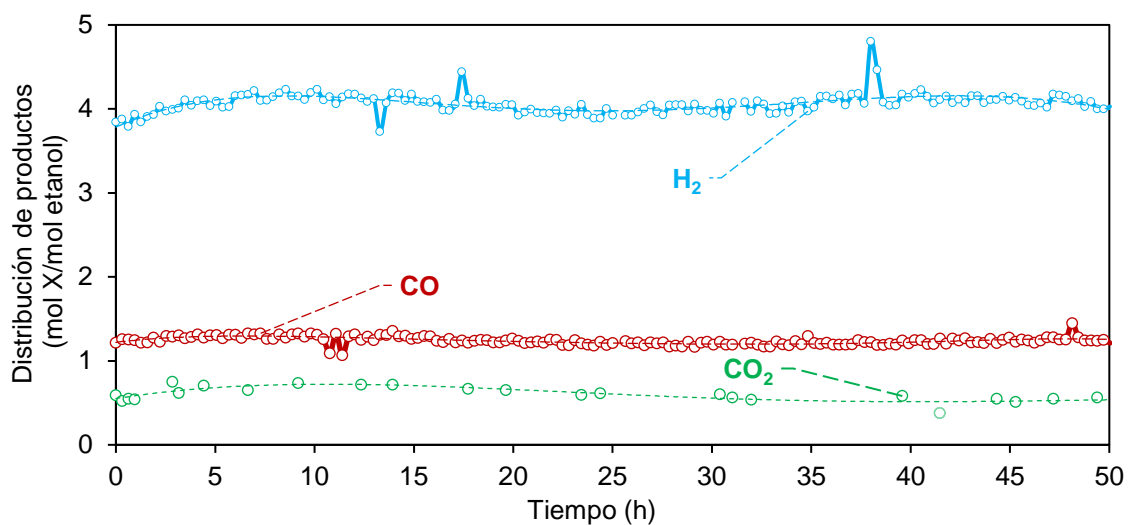


Figura 10. Distribución de productos con monolitos recubiertos con 120 mg de RhPt/CeO₂-SiO₂ usando mezclas de bioetanol. Condiciones de reacción: relación de A/E de 3, 0,06 mL/min de bioetanol alimentado, 700 °C, 50 h y 0,28 g_{cat}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min) de velocidad espacial.

Finalmente, estos resultados sugieren que el soporte dual de CeO₂-SiO₂ proporciona un material que es estable a altas temperaturas y que es bueno para almacenar especies oxigenadas. Además, el enlace metal-soporte (RhPt/CeO₂-SiO₂) potencializa la actividad catalítica del catalizador, lo que reduce su probabilidad de desactivación en condiciones de operación real (**Figura 10**).

Por otra parte, la evaluación de una tecnología catalítica mediante pruebas de estabilidad catalítica discontinuas es primordial para tener certeza de la

efectividad del catalizador en un proceso industrial. Moraes et al. [59] evaluaron monolitos de cordierita recubiertos con Rh/SiCeO₂ por RVE. Con el monolito A (cargado con 5,92 g Rh/SiCeO₂ /cm³), ellos obtuvieron una producción de H₂ de ~ 65 % con ~20 % CO y ~13 % de CO₂ durante 75 h a 750 °C en ciclos de encendido/apagado. En este trabajo de grado se evaluó un monolito recubierto con catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ durante 120 h (ciclos encendido/apagado) a 700 °C y se logró un 67 % de H₂, 27 % de CO y 7 % de CO₂ (**Figura 11**). Con base en los resultados se puede concluir con facilidad que recubrir un monolito con el catalizador bimetalúco de este estudio incrementa la obtención de H₂ a temperaturas más bajas.

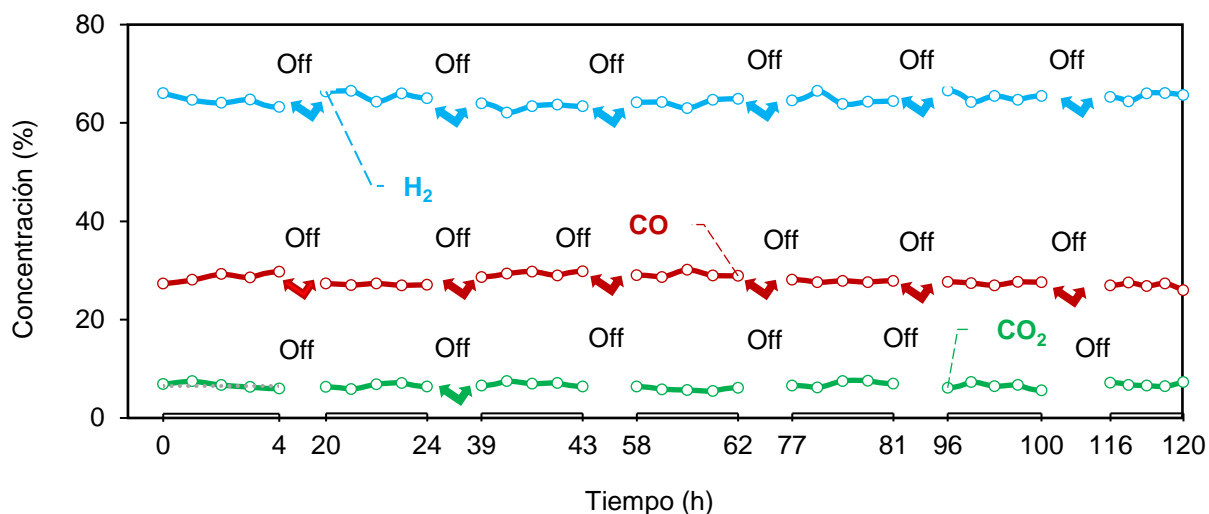


Figura 11. Distribución de productos con monolitos recubiertos con 120 mg RhPt/CeO₂-SiO₂ usando mezclas de bioetanol. Condiciones de reacción: relación de A/E de 3, 0,06 mL/min de bioetanol alimentado, 700 °C, 120 h y 0,28 g_{cat}/g_{etanol} (3,3 L/g_{cat}*min) de velocidad espacial.

9.5. CONCLUSIÓN

Se evaluó el grado de adherencia y resistencia del recubrimiento de RhPt/CeO₂-SiO₂ impregnado en los monolitos de cordierita en varias condiciones (agua, N₂ y ultrasonido). Se identificó que el recubrimiento perdió < 3 % en peso en esas condiciones, lo cual es clave para garantizar un buen rendimiento de los catalizadores estructurados. El análisis de SEM confirmó la capa delgada y adherente de catalizador que se impregnó en las paredes del monolito de morfología heterogénea sin obstruir sus canales.

Además, se evaluó el efecto del lecho catalítico en la producción de H₂ por RVE. Se identificó que el uso de monolitos favorece la conversión de etanol en comparación con los catalizadores en polvo debido a menores caídas de presión y también que el uso de monolitos impacta en el rendimiento a H₂ posiblemente debido a un menor contacto íntimo entre el lecho catalítico y el gas de reacción. También, se estudió el efecto de la carga catalítica en la producción de H₂ por RVE. Se encontró que el incremento en la carga catalítica favorece la conversión de etanol y el rendimiento a H₂, siendo el CAT 120 la carga óptima para producir un syngas rico en H₂ (3,93 mol H₂/mol etanol a 700 °C).

Por su parte, las pruebas de estabilidad en modo continuo/discontinuo realizadas con monolito recubierto con 120 mg de RhPt/CeO₂-SiO₂ por 50/120 h a 700 °C demostraron que el catalizador estuvo activo durante toda la prueba de estabilidad, cuya producción de H₂ fue ~ 67 % con bajas cantidades de CO₂ y CO. Es decir, el soporte dual de CeO₂-SiO₂ proporciona un material estable a altas temperaturas y bueno para almacenar especies oxigenadas, reduciendo así su probabilidad de desactivación en condiciones de operación real.

10. CONCLUSIONES GENERALES

Se evaluó el RVE con un catalizador RhPt/CeO₂-SiO₂ para la producción de H₂. El estudio se dividió en tres partes:

Inicialmente, se evaluó el efecto de la temperatura y la relación de A/E sobre la actividad y selectividad de catalizadores de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo. Se identificó que el aumento en la relación de A/E favorece la conversión del etanol y el rendimiento a H₂ durante el RVE. Así, con una relación de A/E de 7 y 700 °C se alcanzó el mayor rendimiento a H₂ (7,42 mol H₂/mol etanol) con conversión completa de etanol. El aumento en la relación de A/E también promueve un mayor rendimiento a CO₂ debido a que promueve reacciones de deshidrogenación en lugar de deshidratación.

Segundo, se llevó a cabo un análisis energético del reformador de etanol usando los datos experimentales obtenidos con los catalizadores de RhPt/CeO₂-SiO₂ en polvo para construir superficies de respuesta. A pesar de favorecer la actividad y un mayor rendimiento a H₂, el incremento de la relación de A/E conlleva a un mayor consumo energético, alcanzado los 1450 kJ/mol etanol con una relación A/E de 7 y 700 °C. La mayor demanda energética en el reformador por la relación de A/E se relacionó con la necesidad del calentamiento de la corriente de alimentación y la promoción de reacciones endotérmicas. Asimismo, se determinó una zona de operación promisorio para llevar a cabo el RVE de acuerdo con el rendimiento energético. Con el análisis, se estableció que operar a relaciones de A/E bajas y altas temperaturas (700 °C) favorece rendimientos similares comparado con la operación a temperaturas intermedias (600 a 650 °C) y mayores relaciones A/E (5 a 7).

Finalmente, se evaluó el desempeño de monolitos de cordierita recubiertos con el catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂. Los resultados mostraron que los monolitos promueven una mayor conversión de etanol debido a la menor caída de presión en

comparación con los catalizadores en polvo. Pero, el menor contacto entre el gas de reacción y el catalizador en las paredes del monolito impactan en el rendimiento a H_2 . Esta deficiencia puede mitigarse al usar dos monolitos en serie con baja carga de catalizador (96 mg de catalizador por monolito), alcanzado un rendimiento a H_2 de 3,9 mol H_2 /mol etanol a 700 °C y una relación de A/E de 3. Adicionalmente, las pruebas de estabilidad mostraron que el monolito asegura la producción estable de syngas durante 50 h en continuo o 120 h en ciclos de encendido/apagado, sin evidencia de desactivación, mostrándose promisorios para su uso en procesadores de combustible de bioetanol.

Así, los resultados de esta investigación podrían usarse como plataforma para el diseño de una tecnología limpia y compacta para la obtención de energía a partir de biomasa residual de la agroindustria. Dicha tecnología podría usarse para suplir energía en aplicaciones móviles o estacionarias, contribuyendo a una diversificación del mercado energético del país.

11. TRABAJO FUTURO

Se espera que los resultados obtenidos en esta investigación se usen como punto de partida para el desarrollo de un prototipo de un procesador de combustible que aprovechará el bioetanol obtenido del sector agroindustrial colombiano para la producción de H₂. Sin embargo, como complemento a esta investigación, se recomiendan los siguientes estudios para el desarrollo de dicho prototipo:

(1) En este estudio se evaluó el RVE usando bioetanol sintético (mezcla de agua y etanol anhidro). Sin embargo, el bioetanol obtenido de proceso de fermentación (bioetanol real) suele tener impurezas que podrían afectar el rendimiento catalítico. Por ello, se recomienda que en un trabajo futuro se evalúe los monolitos diseñados en este proyecto con bioetanol real para determinar el efecto de las impurezas presentes en el bioetanol sobre el desempeño del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂.

(2) Aquí el análisis energético se enfocó en el módulo del reformado de etanol. Pero, pensando en el desarrollo de un procesador de bioetanol el análisis energético debería ampliarse e incluir datos experimentales del módulo de purificación del H₂. Por ejemplo, el uso de un reactor de WGS después del reformador, la cual es una reacción exotérmica, podría ser un punto clave para ampliar la zona de auto eficiencia energética del procesador.

(3) Los experimentos en este estudio se realizaron en un sistema a escala laboratorio (corrientes de bioetanol alimentado de 0,06 mL/min) y con una alta concentración de gas de arrastre (60 %) para eliminar problemas de transferencia de masa a través del lecho catalítico. No obstante, en la producción de H₂ a escala el uso de gas de arrastre podría no ser adecuado. Así, la evaluación de los monolitos diseñados en este trabajo bajo condiciones más cercanas a las demandadas por la industria podría ser un paso necesario para el diseño de la tecnología.

12. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T.A. Napp, S. Few, A. Sood, D. Bernie, A. Hawkes, A. Gambhir, *Appl. Energy*. 238 (2019) 351–367.
- [2] A. Ollila, *Int. J. Clim. Chang. Strateg. Manag.* 11 (2019) 18–34.
- [3] C. Dang, S. Wu, G. Yang, Y. Cao, H. Wang, F. Peng, et al., *J. Energy Chem.* 43 (2020) 90–97.
- [4] C. Sotiriou, A. Michopoulos, T. Zachariadis, *Energy Policy*. 128 (2019) 519–529.
- [5] R. Baruah, M. Dixit, A. Parejiya, P. Basarkar, A. Bhargav, S. Sharma, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 10184–10198.
- [6] J.J. Harou, J.H. Matthews, D.M. Smith, R.A. McDonnell, E. Borgomeo, J.J. Sara, et al., *Water Manag.* 173 (2020) 55–58.
- [7] B. Dogan, D. Erol, *The Future of Fossil and Alternative Fuels Used in Automotive Industry*, in: *Futur. Foss. Altern. Fuels Used Autom. Ind.*, 2019.
- [8] M.F. Chavez-Rodriguez, P.E. Carvajal, J.E. Martinez Jaramillo, A. Egüez, R.E. Gonzalez Mahecha, R. Schaeffer, et al., *Energy Strateg. Rev.* 20 (2018) 35–48.
- [9] C.T. Albulescu, (2020) 1–13.
- [10] G. Henry, J. Pahun, E. Trigo, *Rev. La Fac. Ciencias Económicas y Soc.* 42 (2014) 125–141.
- [11] J.M. Rincón Martínez, D.M. Durán Hernández, O. Quintero Montoya, C.S. Duarte González, P.O. Guevara Patiño, M.E. Velásquez Lozano, *Rev. CIDET.* (2018) 16–25.
- [12] C. Robles Algarin, O. Rodríguez Álvarez, *Rev. Espac.* 39 (2018) 1–10.
- [13] J. Arias-Gaviria, S.X. Carvajal-Quintero, S. Arango-Aramburo, *Renew. Energy*. 139 (2019) 1111–1119.
- [14] Q. Hu, Y. Shen, J. Wei, T. Ge, C.-H. Wang, *Chem. Eng. J.* 379 (2020) 122346.
- [15] G. Duman, K. Akarsu, A. Yilmazer, T. Keskin, N. Azbar, J. Yanik, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 10595–10604.
- [16] Q.-V. Bach, H.-R. Gye, D. Song, C. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 14387–14394.
- [17] N. Sanchez, R.Y. Ruiz, B. Cifuentes, M. Cobo, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016)

5640–5651.

- [18] R. Tavares, E. Monteiro, F. Tabet, A. Rouboa, *Renew. Energy*. 146 (2020) 1309–1314.
- [19] J.H. Ghouse, D. Seepersad, T.A. Adams II, *Fuel Process. Technol.* 138 (2015) 378–389.
- [20] H. Ishaq, I. Dincer, *Energy Reports*. 6 (2020) 771–781.
- [21] A. Mikhailovich, R. Franci lle, J.L. Silveira, *Energy*. 199 (2020) 117419.
- [22] R. Kothari, V. Kumar, V. V Pathak, S. Ahmad, O. Aoyi, V. V Tyagi, *Front. Biosci.* 22 (2017) 1195–1220.
- [23] B. Cifuentes, F. Bustamante, J.A. Conesa, L.F. C rdoba, M. Cobo, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 17216–17229.
- [24] D. Parra, L. Valverde, F.J. Pino, M.K. Patel, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 101 (2019) 279–294.
- [25] V. Palma, C. Ruocco, A. Ricca, *Renew. Energy*. 125 (2018) 356–364.
- [26] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, *Int. J. Energy Res.* 44 (2020) 4110–4131.
- [27] N. Sanchez, R.Y. Ruiz, N. Infante, M. Cobo, *Energies*. 10 (2017) 2112.
- [28] N. Sanchez, R.Y. Ruiz, B. Cifuentes, M. Cobo, *Waste Manag.* 98 (2019) 1–13.
- [29] B. Cifuentes, M. Hern andez, S. Monsalve, M. Cobo, *Appl. Catal. A Gen.* 523 (2016) 283–293.
- [30] B. Cifuentes, F. Bustamante, M. Cobo, *Catalysts*. 9 (2019) 852.
- [31] L. Fabbrini, I. Rossetti, L. Forni, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 107–116.
- [32] B.D. Mukri, M.S. Hegde, *J. Chem. Sci.* 129 (2017) 1363–1372.
- [33] B. Cifuentes, M. Figueredo, M. Cobo, *Catalysts*. 7 (2017) 15.
- [34] B. Cifuentes, M.F. Valero, J.A. Conesa, M. Cobo, *Catalysts*. 5 (2015) 1872–1896.
- [35] J.D. Mosquera, S. Fernandez Henao, J.C. Mosquera, *Sci. Tech.* 45 (2010) 141–146.
- [36] W.-C. Chiu, R.-F. Horng, H.-M. Chou, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 2760–2769.
- [37] R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12 (2008) 553–563.
- [38] M. Uddin, A. Abd, A. Yousuf, M. Zahangir, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 18241–18249.

- [39] G. Pio, A. Ricca, V. Palma, E. Salzano, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 1084–1095.
- [40] V.P. Santos, G. Pollefeyt, D.F. Yancey, A. Ciftci, B. Vanchura, D.L.S. Nieskens, et al., *J. Catal.* 381 (2020) 108–120.
- [41] W. Song, Y. Hou, Z. Chen, D. Cai, W. Qian, *Chem. Eng. Sci.* 212 (2020) 115328.
- [42] E.T. Liakakou, B.J. Vreugdenhil, N. Cerone, F. Zimbardi, F. Pinto, R. André, et al., *Fuel*. 251 (2019) 580–592.
- [43] T. Mondal, K.K. Pant, A.K. Dalai, *Appl. Catal. A Gen.* 499 (2015) 19–31.
- [44] B. Sawatmongkhon, K. Theinnoi, T. Wongchang, C. Haoharn, C. Wongkhorsub, A. Tsolakis, *Energy & Fuels*. 33 (2019) 6742–6753.
- [45] M.D. Zhurka, A.A. Lemonidou, J.A. Anderson, P.N. Kechagiopoulos, *React. Chem. Eng.* 3 (2018) 883–897.
- [46] B.L. Lobato, M.C. Ribeiro, F.J. Cadete, V. Teixeira, F. Bellot, *Catal. Today*. 344 (2020) 67–74.
- [47] S. Ogo, Y. Sekine, *Fuel Process. Technol.* 199 (2020) 106238.
- [48] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, F. Gallucci, A. Ricca, *Catal. Today*. 307 (2018) 175–188.
- [49] C. Ruocco, V. Palma, A. Ricca, *Top. Catal.* 62 (2019) 467–478.
- [50] T.S. Moraes, H.N. Cozendey da Silva, L.P. Zotes, L.V. Mattos, L.E. Pizarro Borges, R. Farrauto, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 21205–21219.
- [51] M. Cobo, D. Pieruccini, R. Abello, L. Ariza, L.F. Córdoba, J. a. Conesa, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 5580–5593.
- [52] L. Guerrero, S. Castilla, M. Cobo, *Quim. Nova*. 37 (2014) 850–856.
- [53] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, *Chem. Eng. Trans.* 57 (2017) 1675–1680.
- [54] B. Sosna, O. Korup, R. Horn, *J. Catal.* 381 (2020) 285–294.
- [55] R.G. Milazzo, S.M.S. Privitera, S. Scalese, S.A. Lombardo, *Energies*. 12 (2019) 12163116.
- [56] L. He, Y. Fan, L. Luo, J. Bellettre, J. Yue, *Chem. Eng. J.* 380 (2020) 122424.
- [57] S. Mehla, J. Das, D. Jampaiah, S. Periasamy, A. Nafady, S.K. Bhargava, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 3582–3602.
- [58] B. Verougstraete, A. Martín-calvo, S. Van Der Perre, G. Baron, V. Finsy, J.F.M.

- Denayer, *Chem. Eng. J.* 383 (2020) 123075.
- [59] T.S. Moraes, L.E.P. Borges, R. Farrauto, F.B. Noronha, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 115–126.
- [60] C. Gaudillere, J.J. González, A. Chica, J.M. Serra, *Appl. Catal. A Gen.* 538 (2017) 165–173.
- [61] E. López, N.J. Divins, A. Anzola, S. Schbib, D. Borio, J. Llorca, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 4418–4428.
- [62] N.J. Divins, E. López, Á. Rodríguez, D. Vega, J. Llorca, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 64 (2013) 31–37.
- [63] D. Pashchenko, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 30865–30875.
- [64] G. Özkan, B. Sahdudak, G. Özkan, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 9823–9829.
- [65] T.P. Kaur Sidhu, A. Govil, S. Roy, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 7770–7785.
- [66] M.L.G. Renó, O.A. Del Olmo, J.C.E. Palacio, E.E.S. Lora, O.J. Venturini, *Energy Convers. Manag.* 86 (2014) 981–991.
- [67] J. Bok Heo, Y.-S. Lee, C.-H. Chung, *Biotechnol. Adv.* 37 (2019) 107422.
- [68] E. Gnansounou, J.K. Raman, *Bioresour. Technol.* 262 (2018) 203–211.
- [69] J. Becerra, M. Figueredo, M. Cobo, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 1554–1564.
- [70] A.H. Sebayang, H.H. Masjuki, H.C. Ong, S. Dharma, A.S. Silitonga, F. Kusumo, et al., *Fuel*. 210 (2017) 914–921.
- [71] J.R. Phillips, H.K. Atiyeh, R.S. Tanner, J.R. Torres, J. Saxena, M.R. Wilkins, et al., *Bioresour. Technol.* 190 (2015) 114–121.
- [72] A. Iulianelli, V. Palma, G. Bagnato, C. Ruocco, Y. Huang, N.T. Veziroğlu, et al., *Renew. Energy*. 119 (2018) 834–843.
- [73] I. Rossetti, A. Tripodi, G. Ramis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 10292–10303.
- [74] I. Rossetti, J. Lasso, M. Compagnoni, G. De Guido, L. Pellegrini, *Chem. Eng. Trans.* 43 (2015) 229–234.
- [75] H. Lee, I. Jung, G. Roh, Y. Na, H. Kang, *Energies*. 13 (2020) 224.
- [76] T. Nejat, P. Jalalinezhad, F. Hormozi, Z. Bahrami, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 97 (2019) 216–226.
- [77] R.M. Heck, R.J. Farrauto, S.T. Gulati, 2012.
- [78] W. Mulewa, M. Tahir, N.A.S. Amin, *Chem. Eng. J.* 326 (2017) 956–969.
- [79] S. Bepari, S. Basu, N.C. Pradhan, A.K. Dalai, *Catal. Today*. 291 (2017) 47–57.

- [80] C. Montero, A. Remiro, P.L. Benito, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *Fuel Process. Technol.* 169 (2018) 207–216.
- [81] G. Rabenstein, V. Hacker, *J. Power Sources.* 185 (2008) 1293–1304.
- [82] C.A. Chagas, R.L. Manfro, F. Souza Toniolo, *Catal. Letters.* (2020) 1–13.
- [83] A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, G. Munuera, D. Gamarra, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 207–216.
- [84] D.R. Sahoo, S. Vajpai, S. Patel, K.K. Pant, *Chem. Eng. J.* 125 (2007) 139–147.
- [85] D. Zanchet, J.B.O. Santos, S. Damyanova, J.M.R. Gallo, J.M. C. Bueno, *ACS Catal.* 5 (2015) 3841–3863.
- [86] L. Rahmanzadeh, M. Taghizadeh, *Int. J. Chem. React. Eng.* 17 (2019) 20180212.
- [87] F. Barzegari, M. Kazemeini, F. Farhadi, M. Rezaei, A. Keshavarz, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 6604–6620.
- [88] K. Polychronopoulou, N.D. Charisiou, G.I. Siakavelas, A.A. Alkhoori, V. Sebastian, D.S.J. Hinder, et al., *Sustain. Energy Fuels.* 3 (2019) 673–691.
- [89] L. Proaño, E. Tello, M.A. Arellano-Trevino, S. Wang, R.J. Farrauto, M. Cobo, *Appl. Surf. Sci.* 479 (2019) 25–30.
- [90] D. Chen, W. Wang, C. Liu, *Renew. Energy.* 145 (2020) 2647–2657.
- [91] Y. Khani, F. Bahadoran, N. Safari, S. Soltanali, S. Taheri, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 18824–18837.
- [92] L. Huang, C. Choong, L. Chen, Z. Wang, Z. Zhong, K.A. Chng, et al., *RSC Adv.* 5 (2015) 99461–99482.
- [93] J. Llorca, V. Cortés Corberán, N.J. Divins, R. Olivera Fraile, E. Taboada, *Hydrogen from Bioethanol*, in: *Renew. Hydrog. Technol.*, 2013: pp. 135–169.
- [94] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, *Catalysts.* 7 (2017) 226–241.
- [95] J.A. Calles, A. Carrero, A.J. Vizcaíno, M. Lindo, *Catalysts.* 5 (2015) 58–76.
- [96] N. Sanchez, R. Ruiz, V. Hacker, M. Cobo, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 11923–11942.
- [97] J. Vicente, C. Montero, J. Ereña, M.J. Azkoiti, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 12586–12596.
- [98] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, *J. Clean. Prod.* 166 (2017) 263–272.
- [99] J. Dobosz, M. Małacka, M. Zawadzki, *J. Energy Inst.* 91 (2018) 411–423.
- [100] C. Liu, D. Chen, Y. Cao, T. Zhang, Y. Mao, W. Wang, et al., *Renew. Energy.* 161

- (2020) 408–418.
- [101] D.A. Rueda Ordoñez, M. Leal, A. Bonomi, L.A. Barbosa Cortez, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*. 125 (2018) 857–872.
- [102] J.A. Francesconi, M.C. Mussati, R.O. Mato, P.A. Aguirre, *J. Power Sources*. 167 (2007) 151–161.
- [103] L. Tartakovsky, A. Mosyak, Y. Zvirin, *Int. J. Energy Res.* 37 (2013) 259–267.
- [104] M.E. Durán-García, R.A. Ruiz-navas, *Maderas. Cienc. y Tecnol.* 22 (2020) 347–364.
- [105] Y. Cengel, A. Ghajar, 2010.
- [106] A. Manzur, J. Cardoso, *Rev. Mex. Física*. 61 (2015) 31–34.
- [107] T. Tabakova, *Front. Chem.* 7 (2019) 1–43.
- [108] K. Chouhan, S. Sinha, S. Kumar, S. Kumar, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103018.
- [109] Y. Xiang, L. Cai, Y. Guan, W. Liu, Z. Cheng, Z. Liu, *Energy*. 206 (2020) 118131.
- [110] C. Wang, J.M. Herreros, C. Jiang, A. Sahu, H. Xu, *Energy & Fuels*. 32 (2018) 1724–1732.
- [111] Z. Khila, I. Baccar, I. Jemel, N. Hajjaji, *Energy Sustain. Dev.* 37 (2017) 66–78.
- [112] N. Hajjaji, Z. Khila, I. Baccar, M. Pons, *J. Energy Storage*. 7 (2016) 204–219.
- [113] B. Cifuentes, F. Bustamante, D. Araiza G., G. Diaz, M. Cobo, *Appl. Catal. A, Gen.* 598 (2020) 117568.
- [114] R. González-Gil, C. Herrera, M.A. Larrubia, F. Mariño, M. Laborde, L.J. Alemany, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 16786–16796.
- [115] V. Palma, C. Ruocco, A. Ricca, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 11526–11536.
- [116] A. Casanovas, C. De Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, *Catal. Today*. 138 (2008) 187–192.
- [117] R.J. Farrauto, *Chem. Eng. J.* 238 (2014) 172–177.
- [118] M. Cobo, A. Orrego, J.A. Conesa, *Appl. Catal. A Gen.* 445–446 (2012) 83–91.
- [119] C. Italiano, R. Balzarotti, A. Vita, S. Latorrata, C. Fabiano, L. Pino, et al., *Catal. Today*. 273 (2016) 3–11.
- [120] M. Oliveira Palm, M.E. Silva Júnior, L.R. Cardoso, D. Duarte, R.C. Catapan, *Energy&Fuels*. 34 (2020) 2205–2213.
- [121] N. Goyal, K.K. Pant, R. Gupta, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 921–933.

- [122] A.G. Revesz, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 122–130.
- [123] M. Labaki, S. Aouad, S. Hany, C. Abou, E. Abi-Aad, A. Aboukais, et al., *Chem. Phys.* 527 (2019) 110472.
- [124] P. Barbato, A. Benedetto, G. Landi, L. Lisi, *Top. Catal.* 59 (2016) 1371–1382.
- [125] S. Cavallaro, *Energy & Fuels.* 14 (2000) 1195–1199.
- [126] A. Vita, C. Italiano, M.A. Ashraf, L. Pino, S. Specchia, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 11731–11744.