

**PROPUESTA DE UN SISTEMA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
PARTIENDO DE ETANOL**

MARÍA CATALINA MORALES NAVARRETE

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2020**

**PROPUESTA DE UN SISTEMA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
PARTIENDO DE ETANOL**

**Proyecto Integral de Grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

Directores

**DANIEL ALEJANDRO LOZANO RODRÍGUEZ
Ingeniero Químico**

**ADRIANA INES PAEZ MORALES
Microbióloga Industrial, MSc.**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2020**

Nota de aceptación:

Ingeniero Jaime Eduardo Arturo Calvache

Ingeniero Cesar Augusto Sánchez Correa

Bogotá D.C, agosto de 2020

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente Institucional y Rector del Claustro

DR. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Consejero Institucional

DR. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectoría Académica y de Investigaciones

DR. MARÍA CLAUDIA APONTE GONZÁLES

Vicerrector Administrativo y Financiero

DR. RICARDO ALFONOSO PEÑARANDA CASTRO

Secretaria General

DR. ALEXANDRA MEJIA GUZMAN

Decano Facultad de Ingenierías

ING. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Decano Programa de Ingeniería Química

ING. IVÁN RAMÍREZ MARÍN

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo de docente no son responsables de los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores

“¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón? Agua, respondió Pencroft. El agua descompuesta en sus elementos por la electricidad. Si, amigos míos, creo que algún día se empleara el agua como combustible, que el hidrógeno y oxígeno de los que está formada, usados por separado o en forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor.

El agua será el carbón del futuro.”

Julio Verne
“La isla misteriosa” (1874)

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecerle a Dios por haberme brindado la oportunidad de estar donde estoy y ser quien soy, pues en él he encontrado toda la fuerza que necesito.

A mi familia por estar siempre a mi lado acompañándome en cada paso del camino, animándome a ser cada día mejor, y mostrándome una inmensa confianza pues ellos creen en mí más que yo misma, lo que me da el ánimo para continuar.

También, al SENA Centro de Tecnologías de Transporte, y en especial a Daniel Alejandro Lozano y Jonathan Cortázar, pues me ayudaron a guiar mi proyecto continuamente, donde desde el principio estuvieron ahí para solucionar cualquier inconveniente; así mismo, haber llegado a esta institución y conocer a estas personas se lo debo a la profesora Diana Cuesta, quien sin conocerme bien confió en mí para llevar a cabo este proyecto.

Igualmente, siento un inmenso agradecimiento por la Fundación Universidad de América, quien ha sido mi hogar en todos estos años, permitiéndome conocer no solo a mis amigos sino a educadores que marcaron mi vida profesional. En particular gracias a los Ingenieros Iván Ramírez Marín y Harvey Andrés Milquez, pues fueron una pieza fundamental para la modificación y elaboración de este proyecto en tiempos de pandemia.

Por otro lado, quiero resaltar el apoyo de las profesoras Adriana Inés Páez y Diana Madelen Galindres, quienes demostraron gran apoyo en momentos claves del desarrollo de este proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	23
OBJETIVOS	25
1. MARCO TEÓRICO	26
1.1. HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA	26
1.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO	28
1.2.1. Métodos actuales	28
1.2.2. Métodos en desarrollo	30
1.3. ETANOL COMO FUENTE DE HIDROGENO	32
1.4. CATALIZADORES	35
1.4.1. Tipos de catálisis	35
1.4.2. Tipos de catalizadores	36
1.4.3. Pasos en las reacciones catalíticas	36
1.5. DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES	41
1.5.1. Mecanismos de desactivación de catalizadores	41
1.6. MÉTODOS PREPARACIÓN CATALIZADORES	42
1.6.1. Precipitación	43
1.6.2. Impregnación	43
1.6.3. Sol-gel	43
1.6.4. Pechini o del precursor polimérico	43
1.7. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	44
1.7.1. Difracción de rayos-x (DRX)	44
1.7.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	44
1.7.3. Isotherma de adsorción	44
1.7.4. Desorción a temperatura programada (TPD)	45
1.7.5. Transmisión microscópica electrónica (TEM)	45
1.7.6. Espectroscopia de energía dispersiva (EDAX)	45
1.7.7. Espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)	45
1.7.8. Análisis termogravimétricos (TGA)	46

2. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ETANOL	47
2.1. REACCIONES	48
2.2. REFORMADO DE ETANOL	51
2.2.1. Reformado de vapor (SR)	51
2.2.2. Reformado seco (Dry reforming)	57
2.2.3. Oxidación parcial (POX)	61
2.2.4. Reformado autotérmico (ATR)	65
2.2.5. Reformado en fase acuosa (APR)	69
2.2.6. Métodos de reformado de vapor modificado	71
2.3. GASIFICACIÓN CON AGUA EN ESTADO SÚPER CRÍTICO (SCW)	77
2.3.1. Gasificación con agua en estado súper crítico de etanol	78
2.4. DESHIDROGENACIÓN DE ETANOL	80
2.5. MÉTODOS DE OXIDOREDUCCIÓN	83
2.5.1. Fotocatálisis	84
2.5.2. Foelectroquímica	89
2.5.3. Electrocatálisis	92
2.6. COMPARATIVO DE MÉTODOS	99
2.6.1. Temperatura	100
2.6.2. Presión	100
2.6.3. Interés científico	101
2.6.4. Uso industrial actual	102
2.6.5. Facilidad de realizar en el laboratorio	103
2.6.6. Subproductos valiosos	103
2.6.7. Pureza del hidrógeno producido	104
2.6.8. Fuente de energía	104
2.6.9. Uso de catalizadores	105
2.6.10. Rendimiento del hidrógeno obtenido e hidrógeno teórico	105
2.6.11. Otros reactivos	105
2.6.12. Solución a otros problemas	107
2.6.13. Otros sustratos renovables	107
2.7. MATRIZ DE DECISIÓN PUGH	107
2.8. CONCLUSIONES	108

3. CATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL REFORMADO DE VAPOR DE ETANOL	111
3.1. METALES ACTIVOS, BASES Y PROMOTORES	111
3.1.1. Propiedades de los elementos del catalizador	113
3.1.2. Metales nobles	113
3.1.3. Metales de transición	117
3.1.4. Bimetálicos	130
3.2. OTRAS VARIABLES	135
3.2.1. Estructura de la base	135
3.2.2. Precursores	136
3.2.3. Método de preparación	137
3.3. COMPARATIVO DE CATALIZADORES	140
3.4. CONCLUSIONES	144
4. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE CATALIZADORES	146
4.1. REDUCCIÓN DE LA FASE ACTIVA	147
4.1.1. Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR)	148
4.1.2. Difracción de rayos-X (DRX)	151
4.2. PROPIEDADES FÍSICAS	155
4.2.1. Área superficial (S_{BET})	155
4.2.2. Tamaño de partícula	155
4.2.3. Composición	157
4.2.4. Volumen y diámetro de poros	158
4.2.5. Otras propiedades	159
4.3. CARACTERIZACIÓN LUEGO DE ESR	161
4.3.1. Estudios termogravimétricos	162
4.3.2. DRX	164
4.3.3. SEM	167
4.3.4. TEM	169
4.4. COMPARACIÓN	173
4.5. CONCLUSIONES	175

5. PROPUESTA DE SISTEMA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A NIVEL LABORATORIO A PARTIR DEL REFORMADO DE VAPOR DE ETANOL	176
6. CONCLUSIONES	183
7. RECOMENDACIONES	184
BIBLIOGRAFÍA	185
ANEXOS	193

LISTA DE ECUACIONES

	Pág.
Ecuación 1. Flujo molar de A	37
Ecuación 2. Flujo molar promedio de difusión externa	38
Ecuación 3. Factor de difusividad efectiva	39
Ecuación 4. Módulo de Thiele	39
Ecuación 5. Factor de efectividad de difusión interna	40
Ecuación 6. Retorno de energía de la energía invertida	97
Ecuación 7. Rendimiento de hidrógeno	105
Ecuación 8. Selectividad a el compuesto i	180
Ecuación 9. Conversión de etanol	180

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Emisiones de dióxido de carbono actuales por la producción de hidrógeno	29
Tabla 2. Fuentes de carbono para la gasificación	29
Tabla 3. Productos mayoritarios según el tipo de pirolisis	30
Tabla 4. Reacciones del etanol	49
Tabla 5. Reacciones de productos intermedios y de consumo de hidrógeno	50
Tabla 6. Reacciones de formación de C	51
Tabla 7. Reacciones del reformado en seco	58
Tabla 8. Reacciones de la oxidación parcial de etanol	62
Tabla 9. Reacciones del reformado autotérmico de etanol	65
Tabla 10. Pasos de la fotocatalisis	86
Tabla 11. Diferentes mecanismos de reacción para la fotocatalisis de etanol	88
Tabla 12. Reacciones en el ánodo y cátodo dependiendo el pH del medio	91
Tabla 13. Calificación Pugh para cada variable	99
Tabla 14. Búsqueda de métodos en Scopus	101
Tabla 15. Rendimiento a hidrógeno de los métodos	106
Tabla 16. Condiciones de reducción de los catalizadores	147
Tabla 17. Reacciones de reducción de Co y Ni	147
Tabla 18. Picos característicos de óxidos de cobalto y níquel en DRX	152
Tabla 19. Propiedades físicas de los catalizadores	155
Tabla 20. Instrumentos y sensores del proceso	177
Tabla 21. Caracterización de corrientes del sistema propuesto	178
Tabla 22. Balance de masa en el condensador	179
Tabla 23. Propuesta de pruebas de actividad catalítica	182

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Fuentes de producción de hidrógeno	28
Figura 2. Densidad energética de sistemas de almacenamiento de hidrógeno	32
Figura 3. Carro de hidrógeno con uso de LOHC	33
Figura 4. Ciclo neutral de producción de H_2 a partir de etanol	34
Figura 5. Eficiencia energética de destilación azeotrópica y reformado de vapor de etanol	35
Figura 6. Pasos en una reacción catalítica heterogénea	37
Figura 7. Capa límite alrededor de una partícula de catalizador	38
Figura 8. Tipos de isotermas de adsorción	45
Figura 9. Métodos de producción de hidrógeno a partir de etanol	47
Figura 10. Árbol de métodos de reformado	51
Figura 11. Distribución termodinámica de productos para el reformado de vapor de etanol	53
Figura 12. Mecanismo de reacción del reformado de vapor de etanol	54
Figura 13. Efecto en la distribución de productos de la temperatura y proporción vapor- etanol en la alimentación para el ESR	55
Figura 14. Condiciones termodinámicas óptimas para el reformado seco de etanol	59
Figura 15. Mecanismo de reacción para la oxidación parcial de etanol	63
Figura 16. Efecto en la distribución de productos de la temperatura y proporción vapor- etanol en la alimentación para el POE	64
Figura 17. Efecto en la distribución de productos de la temperatura y proporción vapor- etanol en la alimentación para el ATR	67
Figura 18. Propuesta de sistema integrado para la producción de hidrógeno a partir del reformado en fase acuosa	71
Figura 19. Comparación de ESR con y sin campo eléctrico	73
Figura 20. Mecanismo de reacción del ESR en un campo eléctrico	74
Figura 21. Montaje de un experimento de reformado de vapor promovido con un campo eléctrico	75
Figura 22. Descomposición de etanol en agua súper crítica	79
Figura 23. Esquemas de reacción de metodologías de deshidrogenación	81
Figura 24. Estudio termodinámico comparativo de especies hidrogenadas	84
Figura 25. Producción de hidrógeno por fotocatalisis	85
Figura 26. Pila básica fotoelectroquímica	90
Figura 27. Sistema electroquímico	93
Figura 28. Mecanismo de reacción para la oxidación de etanol electrocatalítica en medio ácido	95
Figura 29. Volumen de hidrógeno a diferentes corrientes aplicadas	96
Figura 30. Interés científico de los métodos	102
Figura 31. Matriz Pugh de selección de métodos	110
Figura 32. Estabilidad del catalizador CeNi/SBA-15	119

Figura 33. Estabilidad de catalizador <i>Ce/Ni-Mg-Al</i>	120
Figura 34. Estabilidad de catalizador <i>Ni/10Mg-ATP</i>	122
Figura 35. Estabilidad de catalizador <i>10Ni/Pr_{0.2}CeO₂</i>	123
Figura 36. Comparación de catalizadores con <i>10Ni/Pr_{0.2}CeO₂</i>	124
Figura 37. Estabilidad de <i>29Co/CeO₂</i>	125
Figura 38. Estabilidad de los catalizadores <i>Ni_{0.1}La/CeO₂ (460°C)</i> y <i>Co_{0.1}La/CeO₂ (500°C)</i>	127
Figura 39. Estabilidad de catalizador <i>SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)</i>	128
Figura 40. Composición de residuos de industria vinera	129
Figura 41. Estabilidad de catalizadores <i>Co-HT</i> y <i>Co-Sep</i>	130
Figura 42. Estabilidad del catalizador <i>LaNi_{0.7}Co_{0.3}O₃/ZrO₂</i>	132
Figura 43. Estabilidad de catalizadores <i>Ni-Co/2YMC</i> y <i>Ni-Co/2ZrMC</i>	133
Figura 44. Estabilidad de catalizador <i>Ni₉-Co₁/MCM41</i>	135
Figura 45. Selección gráfica de catalizadores	143
Figura 46. <i>H₂-TPR</i> de <i>Co/Sep</i> y <i>SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)</i>	149
Figura 47. <i>H₂-TPR</i> de <i>29Co/CeO₂</i>	150
Figura 48. <i>H₂-TPR</i> de <i>Ni/10Mg-Atapulgita</i>	151
Figura 49. DRX antes y después de reducción de <i>Co/Sep</i> , <i>29Co/CeO₂</i> y <i>SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)</i>	153
Figura 50. DRX antes y después de reducción de <i>Ni/10Mg-Atapulgita</i>	154
Figura 51. Imagen e histograma TEM para <i>Ni/10Mg-Atapulgita</i>	156
Figura 52. Imagen TEM del <i>SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)</i> reducido	157
Figura 53. Isotherma de adsorción de <i>SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)</i>	158
Figura 54. Isotherma de adsorción de <i>Ni/10Mg-ATP</i>	159
Figura 55. TPD de <i>CH₄</i> y <i>CO</i> para <i>SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)</i>	160
Figura 56. <i>NH₃</i> TPD de <i>Ni/10Mg-ATP</i>	161
Figura 57. Cambio del peso del catalizador <i>29Co/CeO₂</i> en el tiempo	163
Figura 58. Prueba TGA de <i>SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)</i>	163
Figura 59. Prueba TGA de <i>Ni/10Mg-ATP</i>	164
Figura 60. DRX de <i>29Co/CeO₂</i> usado	165
Figura 61. DRX de <i>SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)</i> usado	166
Figura 62. DRX de <i>Ni/10Mg-ATP</i> usado	167
Figura 63. Imágenes SEM de <i>29Co/CeO₂</i> usado	168
Figura 64. Imágenes SEM y EDX de <i>Ni/10Mg-ATP</i> usado	168
Figura 65. Imagen TEM del <i>SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)</i> usado	169
Figura 66. Imágenes TEM del <i>Ni/10Mg-ATP</i> usado	170
Figura 67. Sistema de producción de hidrógeno	178
Figura 68. Balance de masa del condensador para el sistema propuesta	179

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Cálculos de homogenización de datos	194
Anexo B. Condiciones y equipos usados para caracterización de catalizadores	196

LISTA DE ABREVIACIONES

ADD	Deshidrogenación aldólica sin aceptor
AEMEC	Pila electrolítica de membranas de intercambio de aniones
ATP	Atapulgita
ATR	Reformado autotérmico
AUS	Solución acuosa de urea
CB	Banda de conducción
CE	Campo eléctrico
DEFC	Pila combustible de etanol directo
DR	Reformado seco
DRX	Difracción de rayos x
EDAX	Espectroscopia de energía dispersiva
EDR	Reformado seco de etanol
EROEI	Retorno de energía de energía invertida
ESR	Reformado de vapor de etanol
HT	Hidrotalcita
ICP-AES	Espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente
LOHC	Líquidos orgánicos portadores de hidrógeno
M	Metal
MC	Carbón mesoporoso
PEC	Pila fotoelectroquímica
PEMEC	Pila electrolítica de membranas de intercambio de protones
PI	Producto intermedio
POE	Oxidación parcial de etanol
POX	Oxidación parcial
RHE	Electrodo de hidrógeno reversible
S	Superficie catalítica
S_{BET}	Área superficial
SCW	Agua en estado súper crítico
SCWG	Gasificación de agua en estado super crítico
SEM	Espectroscopia electrónica de barrido
Sep	Sepiolita
SR	Reformado de vapor
TEM	Transmisión microscópica electrónica
TGA	Termogravimétrica
TPD	Desorción a temperatura programada
TPR	Reducción a temperatura programada
VB	Banda de valencia
WGSR	Reacción de cambio de vapor de agua
XPS	Espectroscopia foto electrónica

GLOSARIO

AISLANTES son materiales en los cuales su banda de conducción y de valencia están tan alejadas entre sí, que son incapaces de intercambiar electrones.¹

ÁNODO es un electrodo semiconductor donde suceden las reacciones de oxidación²

BANDA DE CONDUCCIÓN es denominado el orbital donde los electrones excitados pueden saltar de la banda de valencia para moverse libremente por el material³

BANDA DE VALENCIA es denominado el orbital ocupado por electrones más alejado del núcleo del átomo⁴

CATALIZADOR es una sustancia química que afecta la velocidad de una reacción⁵

CÁTODO es un electrodo semiconductor donde suceden las reacciones de reducción⁶

COQUE es el carbono producido por reacciones de descomposición de hidrocarburos que se deposita en la superficie catalítica desactivándola.

CONDUCTORES son materiales en los cuales su banda de conducción y de valencia están superpuestas, permitiendo el flujo libre de electrones⁷

CONVERSIÓN es la relación entre la cantidad de reactivo consumido y la cantidad de reactivo alimentado en moles, es decir, la cantidad de reactivo alimentado que reacciona en el proceso⁸

CORRIENTE DE POLARIZACIÓN (BIASING) es el voltaje aplicado para crear las condiciones necesarias de operación para un dispositivo

DENSIDAD DE CORRIENTE es la cantidad de corriente por unidad de área

¹ LUMEN. Band Theory of Electrical Conductivity. [Consultado el Agosto2020]. Disponible en: <https://courses.lumenlearning.com/boundless-chemistry/chapter/band-theory-of-electrical-conductivity/>

² J.M.K.C. Donev et al. (2015). Energy Education - Electrode [Online]. Available: <https://energyeducation.ca/encyclopedia/Electrode>. [Accessed: September 23, 2020].

³ J.M.K.C. Donev et al. (2018). Energy Education - Conduction band [Online]. Available: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Conduction_band. [Accessed: September 23, 2020].

⁴ J.M.K.C. Donev et al. (2018). Energy Education - Valence band [Online]. Available: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Valence_band. [Accessed: September 23, 2020].

⁵ FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3a. ed. ed. Pearson Educación. Página 592

⁶ J.M.K.C. Donev et al. (2015). Op. Cit. pág 1.

⁷ LUMEN. Op. Cit. pág 1.

⁸ ROJAS GONZALEZ, Andres Felipe. Fundamentos de procesos químicos. Manizales, Colombia: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, 2012.

DESACTIVACIÓN descenso drástico de la actividad catalítica⁹

DOPAJE consiste en añadir impurezas a un material (metal) para modificar sus características fisicoquímicas.

ESTABILIDAD es la capacidad de mantener la actividad catalítica por periodos de tiempo prolongados¹⁰

GAS DE SÍNTESIS (SYNGAS) es una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, producto de una reacción química

GASES EFECTO INVERNADERO son los compuestos gaseosos que se encuentran en la atmosfera absorbiendo y emitiendo radiación, causando un efecto invernadero.

INTENSIDAD DE CORRIENTE cantidad de electricidad que circula por un circuito en una unidad de tiempo

METALES DE TRANSICIÓN son los elementos ubicados en los grupos del 3 al 12 de la tabla periódica

METALES NOBLES son metales de transición con baja reactividad (Rh, Ru, Ir, Pd, Pt, Re, entre otros)

NIVEL DE ENERGÍA FERMI es el máximo nivel de energía que un electrón puede ocupar en el cero absoluto (0K)

PERCURSOR sustancia que requiere ser activada para generar un catalizador activo.

POLIMERIZACIÓN es la agrupación química de compuestos que genera una molécula más grande de alto peso molecular

POROSIDAD es la cantidad de poros por unidad de área que se encuentran en una superficie

RHE (reversible H_2 electrode) es un electrodo de referencia con un potencial dado que varía con el pH

SELECTIVIDAD es la capacidad de un catalizador para conseguir que las reacciones deseadas de un proceso sean realizadas en mayor proporción que las indeseadas¹¹

⁹ ROJAS GONZALEZ, Andres Felipe. Op. Cit. pág 50

¹⁰ Ibidém, pág 50

¹¹ Ibidém, pág 50

SEMICONDUCTORES son materiales en los cuales su banda de conducción y de valencia son cercanas entre sí, permitiendo el salto de electrones cuando estos se encuentren excitados.¹²

SINTERIZACIÓN es el fenómeno de degradación térmica, que ocasiona la desactivación de un catalizador por pérdida de área superficial, dado que los productos de la degradación se adhieren a los sitios activos del catalizador, impidiendo la adsorción de los reactivos¹³

SINTESIS es el proceso donde sustancias químicas reaccionan para generar un producto.

SITIOS ACTIVOS es la fase del metal activo que promoverá la reacción deseada en catalizador. (Mayor información en el marco teórico)¹⁴

TIEMPO DE RESIDENCIA es el tiempo que una molécula o átomo tarda en el proceso de adsorción y desorción del catalizador.¹⁵

VOLTAJE es la diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos dados (ánodo y cátodo) que permite el flujo de electrones.¹⁶

¹² J.M.K.C. Donev et al. (2020). Energy Education - Semiconductor [Online]. Available: <https://energyeducation.ca/encyclopedia/Semiconductor>. [Accessed: September 23, 2020].

¹³ RODRIGUEZ, Cesar. Reactivación y reutilización de catalizadores. 2014.

¹⁴ FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Op. Cit. Página 592

¹⁵ Ibidem. Página 592

¹⁶ LUMEN. Op. Cit. pág 1.

RESUMEN

Este documento de carácter teórico muestra una recopilación y explicación de los métodos más representativos para la obtención de hidrógeno a partir de etanol, donde dependiendo su agente oxidante u obtención de energía se clasifican de diferentes maneras; por lo que aquí se presenta una matriz de decisión Pugh para comparar las desventajas y perspectivas de los 13 métodos explicados, seleccionando entre todos al reformado de vapor de etanol.

Se hizo un análisis del estado de arte de los catalizadores desarrollados hasta el momento para el reformado de vapor de etanol, enfocándose en aquellos con metales activos de *Co*, *Ni* y bimetálicos, seleccionado a cuatro de ellos: *Co/Sep*, *Co/CeO₂*, *SiO₂-Co_{0.75}Mg_{0.25}O* y *Ni/10Mg-ATP*, los cuales fueron comparados fisicoquímicamente, para llegar a que por sus propiedades estructurales y buena actividad, el catalizador *SiO₂-Co_{0.75}Mg_{0.25}O* merece una mayor investigación, por lo que se propone como parte de un sistema de producción de *H₂* a nivel laboratorio.

PALABRAS CLAVE: Catálisis, Hidrógeno, Etanol, Reformado de vapor

ABSTRACT

This theoretical document display a review and explain the most representative methods for hydrogen production from ethanol, where depending on its oxidative agent or energy source are classified in different ways; for that reason, here is presented a decision Pugh matrix to compare the disadvantages and perspectives of the 13 explained methods, selecting among all the ethanol steam reforming.

An analysis was made of the state of art of the developed catalyst until the moment for the ethanol steam reforming, focusing on those with Co, Ni and bimetallic active metal, selecting four of them: *Co/Sep*, *Co/CeO₂*, *SiO₂-Co_{0.75}Mg_{0.25}O* and *Ni/10Mg-ATP*, which were compared physiochemically, finding that because of it structural properties and good activity, the catalyst *SiO₂-Co_{0.75}Mg_{0.25}O* deserve more investigation, so it is proposed as part of an *H₂* production system at laboratory scale.

KEY WORDS: Catalysts, Hydrogen, Ethanol, Steam reforming.

INTRODUCCIÓN

El ser humano usa grandes cantidades de energía en su vida cotidiana, la cual proviene principalmente de combustibles fósiles que no solo son finitos, sino que están contaminando significativamente el planeta de varias maneras.

La contaminación se estima proviene de dos grandes fuentes, las móviles y la industria, a tal punto que la Secretaria de Ambiente de Bogotá afirma que en la capital colombiana la contaminación del aire se debe en un 79% a la primera¹⁷, y en un 21% a la segunda, estas no solo emiten gases efecto invernadero, sino también material particulado dañino, el cual es un efecto persistente en varias ciudades del mundo, llevando a una mala calidad del aire que para el 2018 se estimaba cobraba la vida de siete millones de personas¹⁸ en el planeta.

Lo anterior permite dilucidar la importancia de solucionar esta problemática, cambiar las fuentes energéticas actuales es imperativo; lo que ha impulsado a que cada vez los gobiernos realicen diferentes pactos para reducir emisiones, motivando a que salgan al mercado autos impulsados con diferentes energías como el eléctrico y el de la pila combustible de hidrógeno, sin embargo, aunque individualmente estos no produzcan emisiones, su cadena de alimentación energética sigue siendo dependiente de combustibles fósiles.

El hidrógeno ha surgido como la llamada energía del futuro¹⁹, que será parte de la solución a lo anteriormente explicado, pues es el átomo más abundante del planeta que libera la mayor cantidad de energía comparado con otros combustibles, no obstante, una producción de este gas sostenible y amigable con el ambiente aún está en estudio con diferentes agentes sacrificantes renovables como el metanol, glicerol, etanol, etc.

Usar etanol como fuente de hidrógeno presenta varias ventajas, entre ellas está que su producción mundial es mayormente a partir de biomasa (fermentación de caña de azúcar y maíz), es decir, una materia prima sostenible y limpia; también el etanol ya está siendo usado en la industria del transporte, debido a las directrices de distintos países de mezclarlo con el combustible para disminuir las emisiones de gases efecto invernadero, y por último, el hecho de alimentar etanol a un auto en vez de un gas como el hidrógeno es más sencillo, puesto que es posible usar la

¹⁷ Anonymous. Calidad del aire, una preocupación global. Mar 14. [Consultado el Abril2020]. Disponible en: <https://www.semana.com/nacion/articulo/calidad-del-aire-una-preocupacion-global/656701>

¹⁸ Anonymous. Nueve de cada diez personas de todo el mundo respiran aire contaminado. May 2. [Consultado el Abril2020]. Disponible en: <https://www.who.int/es/news-room/detail/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>

¹⁹ GÜL. TIMUR, et al. The Future of Hydrogen Seizing today's opportunities. IEA for G20, Japan: 2019. 17-64

actual infraestructura de carga de combustible, sin tener necesidad de instalar y diseñar nuevas.

Etanol como fuente de hidrógeno ha atraído la atención de diversos autores, como lo sintetizan Nanda²⁰, Mattos²¹ y Turlej²² en diferentes documentos que pretenden mostrar el estado del arte de la producción de H_2 a partir del alcohol, por diversidad de métodos, desde reformado hasta procesos fotoelectroquímicos.

Por lo tanto, este documento de carácter teórico tiene como objetivo final realizar una propuesta de producción de hidrógeno a nivel laboratorio a partir de etanol, mediante la revisión de métodos y selección del que mejores perspectivas presente actualmente, resumiendo su estado en cuanto a los catalizadores más promisorios por su actividad catalítica y propiedades fisicoquímicas. Esta investigación tendrá prioridad por los avances relevantes del tema de los últimos cinco años, sin realizar ningún tipo de escalamiento o análisis financiero del sistema de producción propuesto.

Se resalta que, del conocimiento y exhaustiva investigación del autor, este trabajo destaca por ser el único documento donde se sintetizan la mayoría de métodos de producción de hidrogeno a partir de etanol de manera tan profunda, además de ser de los únicos que realizan una comparación entre catalizadores de diferentes estudios, mencionando sus fortalezas y debilidades para seleccionar finalmente uno.

Por último, es importante reconocer que, para un Ingeniero Químico, el tema en cuestión es relevante, pues estos son los responsables últimos de diseñar y promover procesos responsables con el ambiente y la sociedad, además que, con sus conocimientos en materias como Catálisis, Diseño de Procesos, Termodinámica y Termoquímica, se hace imperativa su participación en la carrera por hacer el hidrógeno la energía de futuro.

²⁰ NANDA, Sonil, et al. Insights on pathways for hydrogen generation from ethanol. En: SUSTAINABLE ENERGY FUELS. vol. 1, no. 6, p. 1232-1245

²¹ MATTOS, Lisiane V., et al. Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. En: CHEMICAL REVIEWS. Jul 11, .vol. 112, no. 7, p. 4094-4123

²² TURLEJ, Anna and SKOLNIAK, Marta. Opportunities and barriers regarding the development of selected methods for obtaining hydrogen from bioethanol. En: JOURNAL OF KONBiN. Dec 1, .vol. 48, no. 1, p. 191-222

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Proponer un sistema de producción de hidrógeno partiendo de etanol

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar los métodos de producción de hidrógeno partiendo de etanol
- Identificar catalizadores con el mejor desempeño para la producción de hidrógeno partiendo del método seleccionado
- Comparar las características fisicoquímicas de los catalizadores identificados

1. MARCO TEÓRICO

1.1. HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA

El hidrógeno es el gas más abundante del planeta, que a temperatura y presión ambiental normal es un gas incoloro e inodoro, conocido por ser altamente inflamable y presentar una llama imperceptible; también es el elemento más liviano de la tabla periódica con baja densidad energética por unidad de volumen. La naturaleza de este gas ocasiona que se encuentra libre de forma diatómica o como parte de un compuesto.

Sus propiedades han hecho que este sea considerado como la energía del futuro, pues posee las siguientes ventajas:

- Proporciona más energía que otros combustibles
- Su energía puede ser directamente convertida a electricidad
- Es el átomo más abundante del planeta
- No es un recurso natural
- Soluciona varios obstáculos energéticos de diferentes sectores al tener una combustión libre de CO_x , NO_x y SO_x
- Energía química

Inicialmente, este vector de energía, al quemarse proporciona más energía que otros combustibles como la gasolina, quien tiene un valor calorífico de 44×10^6 J/kg a $25^\circ C$ frente a 141.8×10^6 J/kg del H_2 ²³; además la capacidad de convertir su energía directamente a electricidad, le permite tener rendimientos energéticos elevados.

Por otro lado, se menciona que es el átomo más abundante del planeta, lo que le permite provenir de muchas fuentes, haciendo que se pierda la dependencia de las finitas fuentes fósiles, además que, al no ser un recurso natural, no proviene de pozos concentrados en ciertas áreas del planeta, lo que genera varios conflictos políticos y desigualdad económica mundial.

Una de las más grandes ventajas, es que soluciona las problemáticas de emisiones carbonosas de varios sectores, pues su combustión genera únicamente agua (Reacción 1), consiguiendo de esta manera mejorar la calidad del aire y disminución de gases efecto invernadero, lo cual es bastante significativo ambientalmente.

²³ YAO, Yuan, et al. Photocatalytic Reforming for Hydrogen Evolution: A Review. En: CATALYSTS. Mar 17, .vol. 10, no. 3, p. 335

Reacción 1. Combustión del hidrógeno



Fuente: OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. 2020. 106238

La energía proveniente del hidrógeno es química, compuesta de moléculas y no solo electrones como la electricidad, lo cual es atractivo porque hace posible su transporte y almacenamiento de una manera estable como se hace hoy en día con el petróleo, carbón, biomasa y gas natural; esto es favorable, pues para un futuro se está buscando la diversificación energética, implementando energías alternativas como la solar, eólica, de olas del mar, etc., sin embargo, estas están sujetas a las condiciones ambientales del lugar donde se este, por lo tanto la necesidad de buscar la manera de almacenar y transportar la energía proveniente de estas fuentes, ha impulsado el hidrógeno como respuesta.

A pesar de todo lo mencionado anteriormente, el hidrógeno tiene serias desventajas:

- Producción actual a partir de derivados del petróleo
- Baja densidad energética
- Condiciones de almacenamiento
- Necesidad de diseñar nuevas infraestructuras

La necesidad de hidrógeno no es algo viejo, pues este es usado actualmente para diversos fines, como la producción de amoníaco y otros hidrocarburos sintéticos, además que su uso en automóviles con pilas combustible ha sido desarrollado por varios fabricantes de carros, como el Mirai de Toyota²⁴, FCX Clarity de Honda²⁵, RX-8 Hydrogen RE de Mazda²⁶, Hyundai ix35 Fuel Cell²⁷ y Hyundai Nexo de Hyundai²⁸, los cuales son carros híbridos que emplean la tecnología de las pilas combustibles de hidrogeno con la de autos eléctricos o de gasolina.

No obstante, este gas actualmente proviene de fuentes no renovables como el gas natural, petróleo y/o carbón (Figura 1), los cuales son unos de los mayores responsables de severos daños ambientales; por otro lado, la electrolisis del agua alcanza a suplir la demanda total, además de usar grandes cantidades de energía

²⁴ TOYOTA. TOYOTA MIRAI. [Consultado el Agosto2020]. Disponible en: <https://www.toyota.es/world-of-toyota/articles-news-events/new-toyota-mirai>

²⁵ Honda. FCX CLARITY. 14 Oct. Disponible en: <https://hondanews.eu/es/es/cars/media/pressreleases/1166/fcx-clarity>

²⁶ Mazda. Hydrogen Vehicle. [Consultado el Agosto2020]. Disponible en: <https://www.mazda.com/en/innovation/technology/env/hre/>

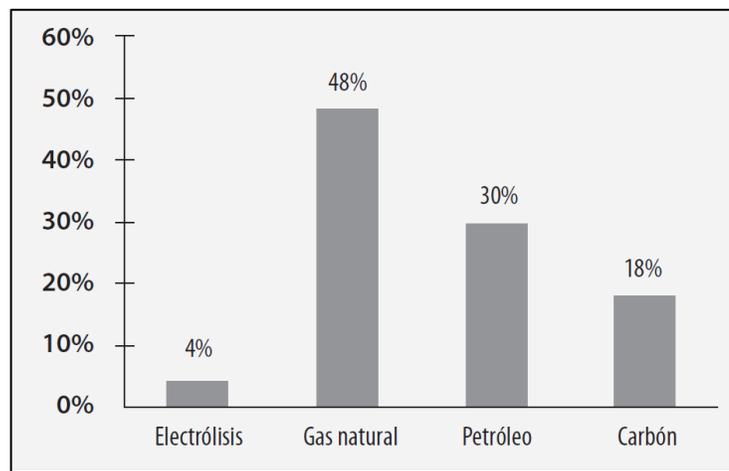
²⁷ Hyundai. Hyundai ix35 Fuel Cell. 5 Marzo. [Consultado el Agosto2020]. Disponible en: <https://www.hyundai.com/worldwide/en/company/newsroom/hyundai-ix35-fuel-cell-0000001596>

²⁸ Hyundai. Nuevo Hyundai NEXO. [Consultado el Agosto2020]. Disponible en: <https://www.hyundai.com/es/modelos/nexo.html>

y un recurso tan valioso como el agua (esto será mayormente abordado en la sección 2.5).

Por otro lado, el gas mencionado es el elemento químico más liviano, por lo que tiene baja densidad energética por unidad de volumen, aunque, comparado con el gas natural y la gasolina, posee más energía por unidad de masa, es decir, que se necesita mayor volumen de hidrógeno para cumplir la demanda energética que suplen actualmente otros combustibles, haciendo que su almacenamiento sea todo un reto, porque además de necesitar volúmenes mayores, se necesitan altas presiones y por lo mismo infraestructuras relacionas diferentes a las usadas por combustibles líquidos como la gasolina

Figura 1. Fuentes de producción de hidrógeno



Fuente: LINARES, Jose and MORATILLA, Beatriz. Origen del hidrógeno producido en la actualidad [imagen]. El hidrógeno y la energía . España: Universidad Pontificia Comillas, 2007. p. 30.

1.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

Siguiendo con lo anterior, se hace necesario contextualizar los métodos de obtención de hidrógeno tanto actuales como los que se encuentran en desarrollo:

1.2.1. Métodos actuales. Alrededor de 275 Mtoe de energía son usados actualmente para la producción de hidrógeno, lo cual representa el 2% de la demanda total mundial de energía²⁹. El gas natural es la fuente primaria de obtención de este elemento, usado en la producción de amoniaco, metanol y en refinerías, industrias que hoy en día representan gran cantidad de emisiones de CO₂, lo cual se ve representado en la Tabla 1:

²⁹ GÜL. TIMUR, et al. The Future of Hydrogen Seizing today's opportunities. IEA for G20, Japan: 2019. Página 31

Tabla 1. Emisiones de dióxido de carbono actuales por la producción de hidrógeno

Fuente de hidrógeno	Toneladas de CO ₂ por tonelada producida de hidrógeno
Gas natural	10
Productos provenientes del petróleo	12
Carbón	19

Fuente: GÜL. TIMUR, *et al.* The Future of Hydrogen Seizing today's opportunities. IEA for G20, Japan: 2019. Página 31

1.2.1.1. Procesos termo-químicos. Los procesos termoquímicos son los que han sido usado en mayor medida para la producción actual de hidrógeno, entre estos se encuentran el reformado de vapor, oxidación parcial, gasificación y pirolisis, aunque, los dos primeros serán abordados en detalle en las secciones 2.2.1.1 y 2.2.3 por lo que en esta sección se explicaran solamente los dos últimos:

Gasificación: En este se utilizan residuos sólidos como madera, papel o aserrín, los cuales se someten con la presencia de aire a presiones y temperaturas altas, lo que genera una serie de reacciones químicas donde se obtiene un gas de síntesis Reacción 2 del cual se purifica el hidrógeno.

Reacción 2. Gasificación



Fuente: Mahecha Rodríguez. Erika Alexandra and Cañon Rodríguez. Dora Maria. Uso de hidrógeno como fuente alternativa para alimentar pilas de combustible. : Fundación Universidad de América. <http://hdl.handle.net/20.500.11839/7136>: 70

La gasificación utiliza diferentes fuentes de carbono en rangos específicos de temperatura con catalizadores en algunos de ellos, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Fuentes de carbono para la gasificación

Biomasa	Temperatura (°C)	Catalizador
Aguas residuales	900	-
Aserrín	600, 670 y 710	-
Aserrín de pino	650-800	Dolomita
Plástico	700-1000	K ₂ CO ₃
Palma residual	600-900	-
Residuos leguminosos	750- 850	Caliza, dolomita y olivino

Fuente: PARTHASARATHY, Prakash y NARAYANAN, Sheeba. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield. Junio 2014. Vol. 66. p 570-579.

Pirolisis: En general este proceso se basa en la descomposición térmica de compuestos líquidos, sólidos o gaseosos en ausencia de oxígeno para la generación de gas de síntesis (similar a como se da en la gasificación). Existen tres tipos de pirolisis para la producción de hidrógeno (Tabla 3): Pirolisis convencional, pirolisis rápida y pirolisis instantánea.

Tabla 3. Productos mayoritarios según el tipo de pirolisis

Proceso	Temperatura (°C)	Producto mayoritario
Convencional	500	Condensados y coque
Rápida	400-800	Condensados
Instantánea	>600	Gases e hidrocarburos ligeros

Fuente: ROY, Poritosh y DIAS, Goretty. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. En: Renewable and sustainable energy reviews. Septiembre 2017. Vol. 77. p. 59-69.

1.2.1.2. Procesos electroquímicos. La electrólisis del agua es una técnica desarrollada por M. Faraday donde se disocia la molécula en hidrógeno y oxígeno por el paso de una corriente eléctrica; en este método el ánodo y el cátodo están sumergidos en agua (generalmente le agregan sales para mejorar la conductividad) y hacen pasar corriente por estos, así la energía suministrada separa los átomos de hidrógeno y oxígeno que quedan cargados positiva y negativamente respectivamente, y con esta diferencia de cargas se dirigen al ánodo (electrodo con carga positiva) y al cátodo (electrodo con carga negativa), obteniendo H_2 puro.

Para conseguir que el proceso descrito anteriormente se dé, de manera rápida es necesario suministrar exceso de energía en forma de sobretensión dado que los enlaces de la molécula del agua no son fáciles de romper, lo que hace a este proceso costoso, dado que demanda gran cantidad de energía para conseguir volúmenes pequeños de gas.

Sin embargo, este proceso no genera gases tóxicos, lo que significa cero emisiones, por lo que actualmente se están promoviendo los estudios de células alcalinas a alta presión de mejor eficiencia provenientes de fuentes renovables para hacer este proceso más atractivo.

A partir de lo anterior, ha surgido movimientos de aprovechamiento de energías como la solar o eólica, donde el exceso de energía provenga de estas fuentes, lo que han denominado el hidrógeno del viento o del sol.

1.2.2. Métodos en desarrollo. Los procesos usados actualmente presentan una serie de desventajas ambientales que hacen que el uso del hidrógeno como fuente de energía a nivel mundial no sea sustentable y que las emisiones que no se generan en la combustión del hidrógeno si se presentan en grandes cantidades en la producción de este.

Debido a lo anterior, se han venido desarrollando nuevas alternativas que involucran microorganismos como bacterias y hongos, las cuales son atractivas debido a su versatilidad, donde pueden usarse diversas fuentes de carbono que puede significar la disminución de desperdicios orgánicos y aguas residuales provenientes de la industria.

Algunas de las investigaciones en este campo son los siguientes métodos:

1.2.2.1. Biofotólisis directa. Esta técnica utiliza la energía solar y el sistema fotosintético de las algas, las cuales se dejan en un ambiente de incubación oscuro y anaerobio para activar las enzimas hidrogenasas (encargadas de producir hidrógeno)³⁰.

Las condiciones que requieren estos organismos para el metabolismo del hidrógeno son muy estrictas, lo que lo hace un proceso poco atractivo, aun así, se siguen investigando ciertas cepas de microorganismos dado que este método no precisa ninguna fuente de carbono y no produce emisiones, así que puede llegar a ser prometedor.

1.2.2.2. Biofotólisis indirecta. Las cianobacterias y algas verde-azuladas son las más usadas en este método³¹, donde inicialmente se promueve el crecimiento de los microorganismos donde se producen carbohidratos que luego serán el sustrato para la producción de hidrógeno molecular y al igual que en la biofotólisis directa, debe ser a oscuras en un entorno anaerobio, así que presentan las mismas desventajas que el método explicado anteriormente.

1.2.2.3. Foto-fermentación. Para esta técnica, las bacterias fotosintéticas usan la energía solar para convertir compuestos orgánicos en hidrógeno, gracias a las hidrogenasas presentes en este sistema. Este método depende principalmente de la intensidad de la luz, la que puede afectar la velocidad de producción y el rendimiento del hidrógeno³². Una de las mayores ventajas es que se pueden usar gran variedad de sustratos como fuente de carbono y a su vez la desventaja más importante es que se requieren reactores con gran área expuesta a la luz solar.

1.2.2.4. Fermentación oscura. En pH neutros a básicos con temperaturas un poco más altas que la ambiental, bacterias anaerobias con sustratos ricos en carbono pueden llevarse al metabolismo que genera hidrógeno en un medio oscuro³³. Este método ha sido catalogado de los más eficientes y viables, dado que pueden usarse varios tipos de sustratos como lodos, lixiviados y bagazo; haciendo este un proceso más económico que otros; también se ve esta técnica como una posible integrante de los sistemas de tratamiento de aguas residuales.

³⁰ MELIS, Anastasios y HAPPE, Thomas. Hydrogen production. green algae as a source of energy. En: Plant physiology. [Google Académico]. Noviembre 2001. vol. 127, No. 3, p. 740-748.

³¹ CHEN, Xi, et al. Stoichiometric analysis of biological hydrogen production by fermentative bacteria. En: International Journal of Hydrogen Energy. [ScienceDirect]. Marzo 2006. Vol 31. No. 4, p. 539-549. ISSN 0360-3199 [Consultado 25, enero, 2018] Disponible en www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319905001187

³² AZWAR, M. Y.; HUSSAIN, M. A. y ABDUL-WAHAB, A. K. Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: A review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. . [ScienceDirect]. Marzo 2014. Vol 31. p. 158-173. ISSN 1364-0321. [Consultado 9, febrero, 2018]. Disponible en www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113007715

³³ HOLLADAY, J. et al. An overview of hydrogen production technologies. En: Catalysis today. [ScienceDirect]. Enero 2009. Vol. 139. No. 4 p. 244-260. ISSN 1364-0321. [Consultado 28, enero, 2018]. Disponible en www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586108004100

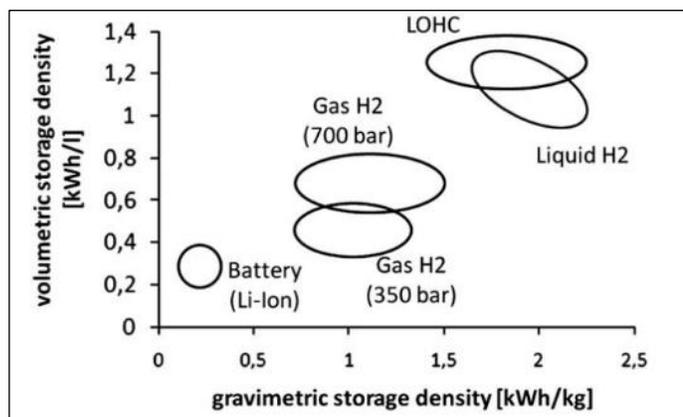
Por otro lado, los subproductos de este proceso son ácidos orgánicos y alcoholes de bajo peso molecular, los cuales disminuyen el rendimiento del hidrógeno y pueden llegar a desviar la ruta metabólica de este hacia otros productos.

1.3. ETANOL COMO FUENTE DE HIDROGENO

El hidrógeno sin duda tiene todo el potencial para ser considerado como una de las energías del futuro, por todas las razones explicadas previamente, sin embargo, además de que este debe comenzar a ser producido de una fuente renovable, también presenta desventajas como la complejidad de almacenarlo, adicional a su alta peligrosidad; razón por la que surgen los denominados líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHC), que presentan ventajas como producción económica, fácil almacenamiento e inagotabilidad, pues no provienen de yacimientos naturales finitos, sino de un procesamiento continuo de materiales renovables. Entre estos se encuentran sustancias como el metanol, glicerol, N-ethylcarbazole, perhydro-N-ethylcarbazole³⁴, etanol, entre otros.

Los LOHC tienen como característica su alta densidad energética, así que el almacenamiento de energía de estos en volumen es muy superior al del hidrógeno, como se evidencia en la Figura 2, pues este gas debe ser sometido a altas presiones para igualar los kWh/kg de un LOHC en condiciones ambientales, lo que motiva el uso de líquidos con alto contenido de H_2 para ser manipulados, transportados y almacenados.

Figura 2. Densidad energética de sistemas de almacenamiento de hidrógeno



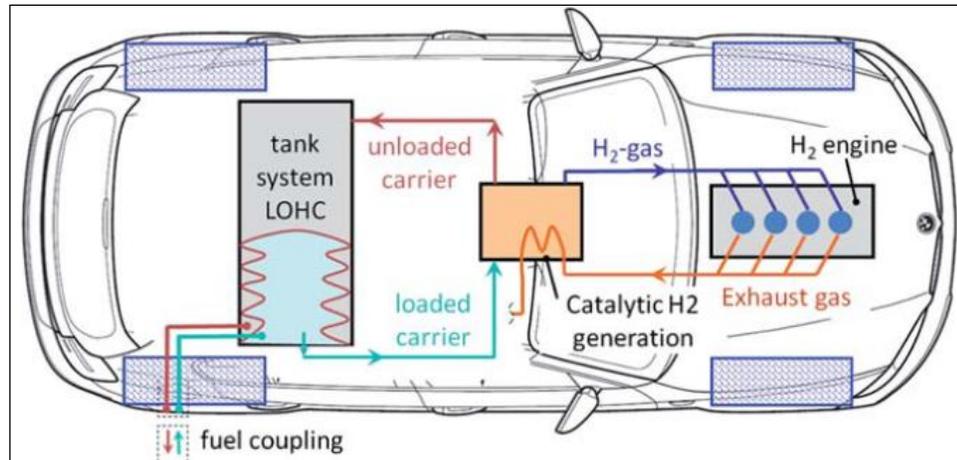
Fuente: TEICHMANN, Daniel, et al. Energy density of various hydrogen storage systems for mobility [imagen]. A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). En: ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE. vol. 4, no. 8, p. 2767

A partir de lo anterior, han surgido muchas iniciativas para el aprovechamiento de los LOHC, una de ellas es su implementación en autos con pilas combustible de hidrógeno, donde se alimente un LOHC y sea convertido in-situ a H_2 , evitando la

³⁴ TEICHMANN, Daniel, et al. A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). En: ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE. vol. 4, no. 8, p. 3

necesidad de grandes almacenamientos del gas, como lo propuso Teichmann³⁵ en la Figura 3, evidenciando un tanque integrado donde se alimente un líquido parecido a como hoy en día se hace con los carros de gasolina; o como lo ha realizado un grupo de investigación de Zaragoza, con su proyecto “Hyprosi”³⁶, donde han desarrollado y patentado un auto alimentado por un LOHC que convierte eficientemente el líquido en hidrógeno, permitiendo un transporte seguro y con cero emisiones.

Figura 3. Carro de hidrógeno con uso de LOHC



Fuente: TEICHMANN, Daniel, et al. Concept of a hydrogen car with liquid organic hydrides [imagen]. A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). En: ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE. vol. 4, no. 8, p. 2767

Uno de los LOHC con muy buenas perspectivas por su alto contenido de hidrógeno, carácter renovable, no toxicidad y actual uso en industrias como la automotriz, es el etanol, el cual es una sustancia incolora que es producido principalmente por la fermentación de caña de azúcar y/o maíz, aunque las iniciativas para obtenerlo de biomasa no alimenticia como celulosa y lignocelulosa³⁷, o también de efluentes de industrias como la cervecera o vinera han sido altamente estudiadas.

La Figura 4 muestra lo que sería el ciclo neutral de producción de hidrógeno a partir de etanol, donde este se obtiene a partir de fuentes renovables, y por una transformación química se convierte en hidrógeno y CO₂, que participará en la fotosíntesis de la biomasa; mientras que el H₂ alimentará de energía un sistema por medio de la combustión que liberará agua que puede ser reusada en el proceso de

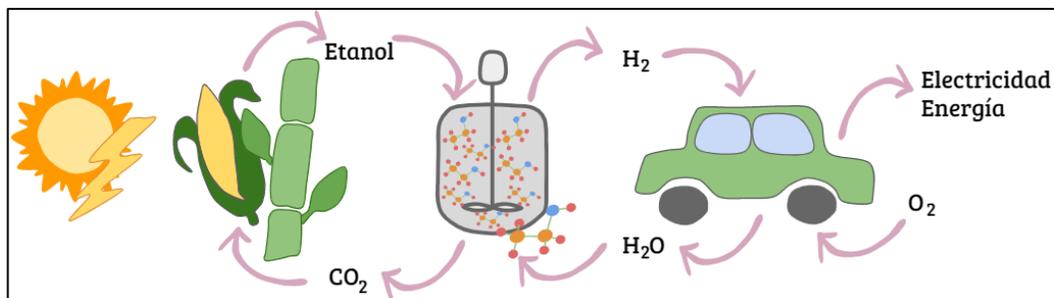
³⁵ TEICHMANN, Daniel, et al. Op. Cit. p. 5.

³⁶ PAREJA, Rodrigo. Este prototipo español genera y almacena hidrógeno para usarlo de combustible. Oct 28,. [Consultado el Agosto2020]. Disponible en: <https://www.caranddriver.com/es/coches/planeta-motor/a56093/prototipo-espanol-coche-hidrogeno/>

³⁷ OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. Low Temperature Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over Supported Metal Catalysts in an Electric Field. En: JOURNAL OF THE JAPAN PETROLEUM INSTITUTE. Nov 1,.vol. 62, no. 6, p. 264-271

producción del mismo, demostrando así ser este un ciclo beneficioso para el ambiente y sostenible en el tiempo.

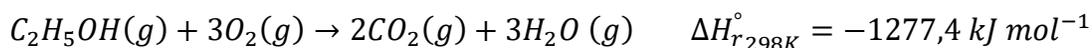
Figura 4. Ciclo neutral de producción de H_2 a partir de etanol



Fuente: Elaboración propia

En este punto la pregunta que puede surgir es ¿porque el etanol debe ser convertido a H_2 y no ser utilizado directamente como energía?; efectivamente varios autores plantean la alimentación de autos u otros sistemas con etanol directamente, como las pilas combustible de etanol DEFC por sus siglas en ingles “Direct Ethanol Fuel Cell”, no obstante, para que este alcohol pueda ser usado de esta manera debe pasar por una destilación azeotrópica, la cual tiene una baja eficiencia energética, pues consume aproximadamente 700kJ/mol lo cual es al menos la mitad de la entalpia de combustión del etanol (Reacción 3), y más allá, si este se reforma a hidrógeno, aumentaría la entalpia de combustión a 1451kJ/mol, como se representa en la (Figura 5).

Reacción 3. Combustión del etanol



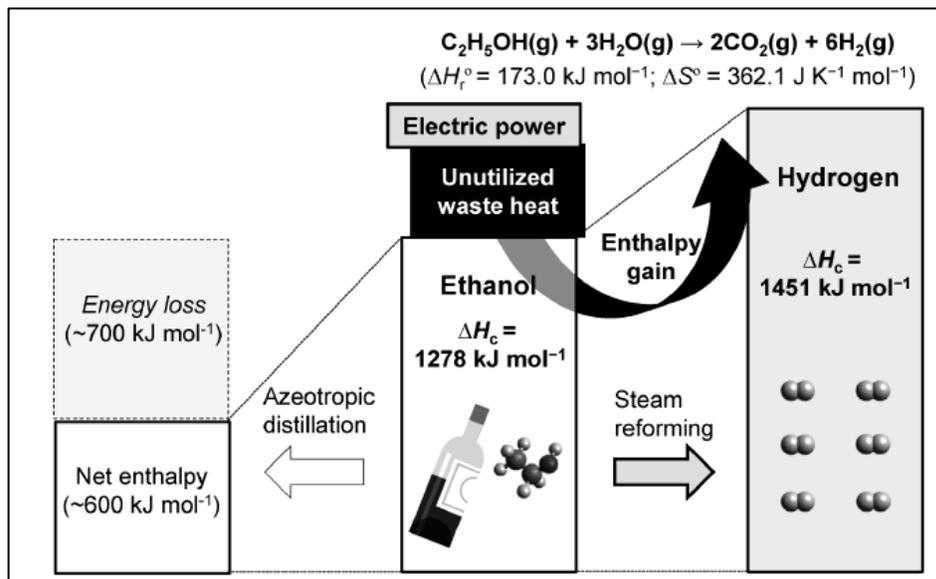
Fuente: OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. 2020. 106238

Además de lo anterior, al romper los enlaces del etanol, dentro de una celda DEFC, se generan especies CO_x , que llevan al envenenamiento del electrodo, fenómeno que no se presenta al alimentar únicamente hidrógeno en una celda combustible, proporcionando una vida útil mayor de este mecanismo.

Por otro lado, las pilas de hidrógeno pueden operar a menores temperaturas que las DEFC, y aunque procesos como el reformado de vapor requiera altas temperaturas, la eficiencia neta energética sigue siendo superior al deshidrogenar el etanol; además es clara la inclinación científica hacia la pila combustible de H_2 , pues la DEFC tiene índices de investigación menores³⁸, razones que terminan de justificar el por qué es beneficioso convertir el etanol a H_2 .

³⁸ Anonymous. Reformed Fuel Cells (Indirect Fuel Cells). [Consultado el 1 Septiembre2020]. Disponible en: <http://www.fuelcell.co.uk/reformed-fuel-cells/#:~:text=Reformed%20fuel%20cells%20are%20hybrid,in%20to%20the%20fuel%20cell.>

Figura 5. Eficiencia energética de destilación azeotrópica y reformado de vapor de etanol



Fuente: OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. Energy Efficiency of Distillation and Steam Reforming of Ethanol [imagen]. Low Temperature Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over Supported Metal Catalysts in an Electric Field. En: JOURNAL OF THE JAPAN PETROLEUM INSTITUTE. Nov 1., vol. 62, no. 6, p. 264-271

1.4. CATALIZADORES

Los catalizadores son sustancias que afectan la velocidad de una reacción, saliendo sin cambios del proceso, lo anterior lo consiguen al promover mecanismos de reacción diferentes al original. La tarea de un catalizador en varios procesos es de suma importancia, dado que sin el uso de estos las reacciones no sucederían o serían muy lentas; actualmente son utilizados en casi todas las industrias. Cabe resaltar que estos afectan solo la velocidad de reacción más no el equilibrio de la misma.

1.4.1. Tipos de catálisis. Existen diferentes combinaciones de elementos para formar catalizadores, y la interacción de estos con el fluido de reacción genera dos tipos de catálisis:

- **Catálisis homogénea:** Es aquella donde el catalizador está en solución con al menos uno (generalmente todos) de los reactivos. Esta no es tan usada dado que presenta dificultades en el momento de separar el catalizador de los productos de la reacción.
- **Catálisis heterogénea:** La catálisis heterogénea involucra más de una fase en el proceso donde generalmente el catalizador es sólido y los reactivos líquidos o vapores. Es la más usada actualmente y representa el tipo de proceso catalítico de este proyecto.

1.4.2. Tipos de catalizadores. Las reacciones catalíticas suceden en la superficie del catalizador, por lo tanto, entre mayor sea el área superficial de un catalizador, en más lugares de este está sucediendo la reacción y así la velocidad de reacción será mayor.

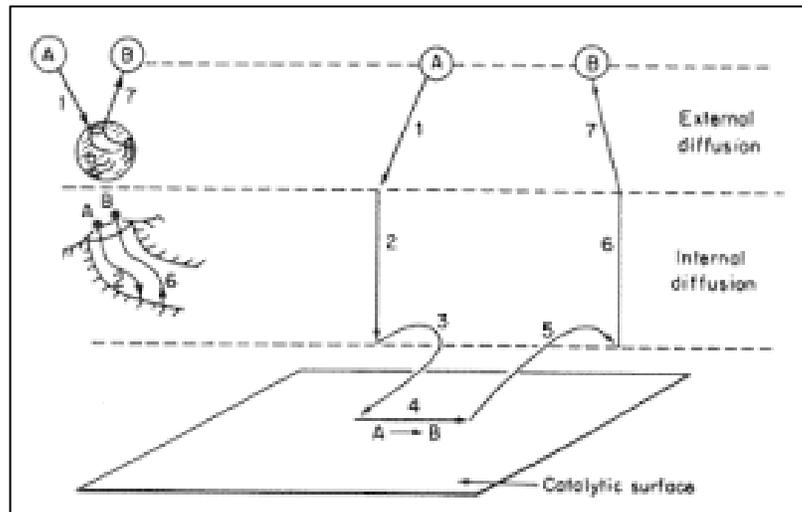
A través de los años se estudió la mejor manera de maximizar el área superficial de un catalizador, y se encontró que un material poroso le permite a mayor cantidad de fluido estar en contacto con la superficie catalítica y con esto se presentan una serie de diferencia entre catalizadores:

- Poro-catalizador: Catalizador con gran área superficial a causa de su porosidad
- Tamices moleculares: Catalizadores donde los poros son de tal tamaño que permiten el ingreso de solo moléculas pequeñas, lo que ayuda a que estos controlen el tiempo de residencia de varios elementos cercanas al área activa del catalizador y así solo las reacciones con las moléculas deseadas ocurren.
- Por otro lado, existen catalizadores tan activos que el hecho de gastar tiempo para generar una estructura porosa es un desperdicio.
- Catalizadores soportados: Son partículas muy pequeñas de un material activo (generalmente un metal o una aleación) dispersas en una sustancia menos activa llamada soporte.
- Catalizadores con promotores: Al igual que los soportados, estos tienen un material muy pequeño disperso en otro material, sin embargo, en este caso el soporte es llamado promotor dado que estos ayudan a aumentar la actividad catalítica del catalizador.

1.4.3. Pasos en las reacciones catalíticas. La Figura 6 describe macroscópicamente lo que sucede en la superficie de un catalizador paso a paso, donde A son los reactivos y B los productos:

1. Transferencia de masa de los reactivos del fluido a la superficie externa del catalizador
2. Difusión del reactante de la boca del poro a la superficie inmediata del catalizador
3. Adsorción del reactante a la superficie catalítica
4. Reacción
5. Desorción de productos a la superficie inmediata del catalizador
6. Difusión de productos a la superficie externa
7. Transferencia de masa de los productos a la superficie del fluido.

Figura 6. Pasos en una reacción catalítica heterogénea



Fuente: FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Pasos en una reacción catalítica heterogénea [imagen]. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3a. ed. ed. Pearson Educación. Página 592

1.4.3.1. Paso 1: Transferencia de masa de los reactivos del fluido a la superficie externa del catalizador y Paso 7: Transferencia de masa de los productos a la superficie del fluido. El primer paso en una reacción heterogénea catalítica, es la difusión de moléculas y/o átomos del fluido a la superficie externa del catalizador; este paso es importante, puesto que la velocidad en la que se de esta transferencia de masa, limitara la velocidad global de la reacción.

Según lo anterior se tienen dos tipos de resistencia a la difusión, uno externo y otro interno, el primero hace referencia a los pasos 1 y 7 de la Figura 6, mientras que el segundo a los pasos 2 y 6.

La difusión se presenta al haber un gradiente, en este caso de concentración, pues en el cuerpo del fluido hay una alta concentración del reactivo A, mientras que en la superficie catalítica es baja, generando con esto un flujo molar de A (W_A), el cual tiene dos componentes J_A y B_A , el primero que hace referencia al flujo de difusión molecular relativo al movimiento del cuerpo del fluido producido por el gradiente de concentración, y el segundo al flujo generado por el movimiento del cuerpo del fluido. Según la Ley de Fick, se determina la relación de J_A con el gradiente de concentración, donde c es la concentración total, D_{AB} la difusividad de A en B y y_A la fracción molar de A:

Ecuación 1. Flujo molar de A

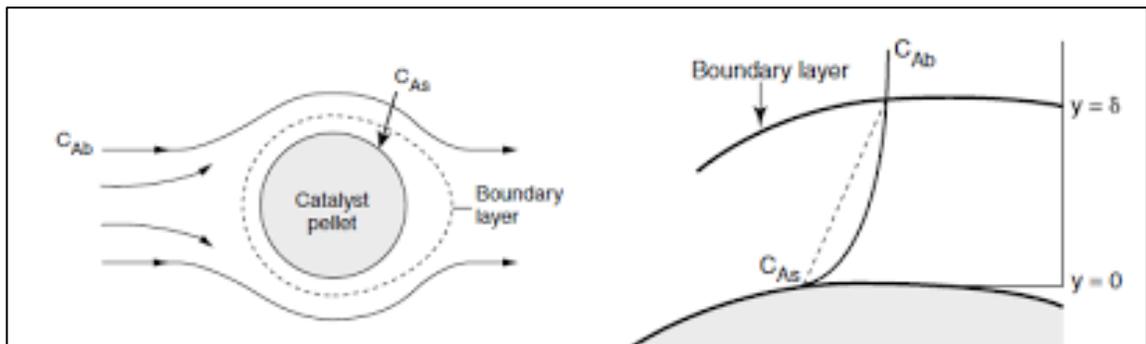
$$W_A = -cD_{AB}\Delta y_A + B_A$$

Fuente: FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3a. ed. ed. Pearson Educación. Página 592

A partir de lo anterior, con el fin de discutir la transferencia de masa de los reactivos del fluido a la superficie externa del catalizador, se debe pensar en una única partícula de catalizador (Figura 7), la cual tendrá fluido a su alrededor, cuya velocidad variará de acuerdo con su posición; esto es importante pues el coeficiente de transferencia de masa depende directamente del espesor (δ) de esta capa limite.

Es decir, un fluido con concentración de A: C_{Ab} se difundirá en la superficie catalítica hasta una concentración C_{As} , atravesando una capa "inerte" (δ), determinando con esto la resistencia de transferencia de masa externa.

Figura 7. Capa limite alrededor de una partícula de catalizador



Fuente: FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Boundary layer around the surface of a catalyst pellet [imagen]. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3a. ed. ed. Pearson Educación. Página 592

De acuerdo con lo anterior, Fogler³⁹ determina el flujo molar promedio de la siguiente manera:

Ecuación 2. Flujo molar promedio de difusión externa

$$W_A = k_c * (C_{Ab} - C_{As})$$

Fuente: FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3a. ed. ed. Pearson Educación. Página 592

Donde k_c hace referencia al coeficiente de transferencia de masa que depende de la difusividad el espesor (δ) de esta capa limite; así, a altas velocidades se tiene un espesor bajo y a bajas velocidades un espesor alto.

Condiciones de transferencia de masa:

- Contra difusión equimolar: Este caso se presenta cuando por cada mol de A que se difunde en la superficie, un mol de B se difunde en la dirección contraria; con esto tenemos que $W_A = -W_B$, y por ende $B_A = 0$

³⁹FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Op., CIT., Página 587

- Concentraciones diluidas: Aquí si la fracción molar del soluto en difusión y el movimiento del cuerpo del fluido en dirección de la difusión son bajas, se puede considerar a $B_A \ll J_A \rightarrow B_A \approx 0$, pues su valor es muy pequeño en comparación con J_A
- Difusión a través de un gas inerte: Se considera que la especie A se esta difundiendo en un gas inerte B, por lo que no abra un flujo molar del último $W_B = 0$, llevando a $B_A = y_A W_A$. Este es un caso típico de procesos donde hay dos fases, como la evaporación y absorción de gas.

1.4.3.2. Paso 2: Difusión del reactante de la boca del poro a la superficie inmediata del catalizador y Paso 6: Difusión de productos a la superficie externa. En la realidad, no todas las partes del catalizador tienen acceso a la misma concentración de reactante, es decir, la concentración en la superficie y boca del poro del catalizador es mayor que en el interior del mismo, por lo que surge un concepto llamado factor de efectividad, el cual tendrá en cuenta que no toda el área de flujo está disponible para que las moléculas de difundan, no todos los poros son rectos y cilíndricos, además que el área transversal de los poros es variable.

La Ecuación 3 describe el factor de difusividad efectiva, donde D_A hace referencia a la difusividad ordinaria, ϕ_p a la porosidad de la partícula del catalizador, σ a factor de constricción del poro y $\tilde{\tau}$ a tortuosidad del poro.

Ecuación 3. Factor de difusividad efectiva

$$De = \frac{D_A * \phi_p * \sigma}{\tilde{\tau}}$$

Fuente: FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3a. ed. ed. Pearson Educación. Página 592

Otra variable importante para la difusividad interna es el módulo de Thiele (Ecuación 4), el cual se obtiene a partir de un balance del compuesto A en una partícula de catalizador de dimensiones especificadas, donde R es radio de la partícula catalítica, k_1 la constante de velocidad de la reacción, ρ_c la densidad de la partícula de catalizador, Sa el área superficial y De el factor de difusividad efectiva.

Ecuación 4. Módulo de Thiele

$$\phi_n = R \sqrt{\frac{k_1 * \rho_c * Sa}{De}}$$

Fuente: FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3a. ed. ed. Pearson Educación. Página 592

El módulo de Thiele, es un factor que permite deducir si la velocidad global de la reacción está siendo limitada por la difusión interna de los poros o por la reacción

química, en donde en el primer caso el módulo será un número muy grande y en el segundo muy pequeño.

Por último, se encuentra el factor de efectividad de difusión interna, el cual mide que tanto se difunde el reactivo en el poro (Ecuación 5).

Ecuación 5. Factor de efectividad de difusión interna

$$\eta = \frac{\text{Velocidad de reacción global real}}{\text{Velocidad de reacción ideal si toda la superficie interna estuviera expuesta a las mismas condiciones de la superficie exterior}}$$

$$\eta = \frac{3}{\phi_1^2} (\phi_1 \coth \phi_1 - 1)$$

Fuente: FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3a. ed. ed. Pearson Educación. Página 592

1.4.3.3. Paso 3: Adsorción del reactante a la superficie catalítica y Paso 5: desorción de productos a la superficie inmediata del catalizador. Como se explicó anteriormente, las reacciones catalíticas suceden en la superficie del catalizador por un fenómeno llamado adsorción donde al menos uno de los reactivos se encuentra adherido a la superficie; lo anterior puede suceder de dos maneras:

- **Adsorción física:** Es un proceso exotérmico, sin embargo, el calor de adsorción es relativamente pequeño. En este proceso las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas y el sólido son débiles y se producen fuerzas de Van der Waals. La cantidad de gas adsorbido físicamente disminuye al aumentar la temperatura y por encima de la temperatura crítica sólo pequeñas cantidades de sustancias pueden ser adsorbidas físicamente.
- **Quimisorción:** Al igual que la adsorción física es un proceso exotérmico, aunque en este caso generalmente el calor de adsorción es igual al de reacción. En este tipo de adsorción, los átomos o moléculas se mantienen adheridos a la superficie gracias a las fuerzas de valencia, las cuales son del mismo tipo de las que ocurren en los enlaces de átomos en las moléculas. Lo anterior genera que estructura eléctrica de la molécula adsorbida sea perturbada significativamente, tornándola extremadamente reactiva; así mismo la interacción con el catalizador causa que los enlaces del reactivo (adsorbido) se estiren, haciéndolos mucho más fáciles de romper.

1.4.3.4. Sitios activos. Diversos autores han notado como las reacciones catalíticas no suceden en toda la superficie del catalizador, sino sólo en ciertas porciones llamadas: sitios activos. Para este proyecto se usará la definición

adoptada por Fogler: "Puntos de la superficie catalítica donde se pueden formar enlaces químicos fuertes con átomos o moléculas adsorbidas"⁴⁰

1.4.3.5. Reacción. Una vez los reactivos son adsorbidos en la superficie catalítica, estos pueden reaccionar de tres maneras para formar los productos deseados:

- En un único sitio: Sucede si la reacción involucra únicamente el sitio activo donde está adsorbido el reactante; el reactante se descompone o isomeriza directamente en el sitio donde está unido.

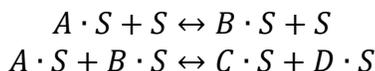
Reacción 4. Mecanismo de reacción en un único sitio



Fuente: FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3a. ed. ed. Pearson Educación. Página 592

- Sitio doble: El reactivo adsorbido en cierto sitio activo, interactúa con otro para generar el producto.

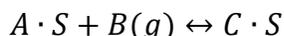
Reacción 5. Mecanismo de reacción en doble sitio



Fuente: FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3a. ed. ed. Pearson Educación. Página 592

- Eley- Rideal: Es la reacción que ocurre entre un reactivo adsorbido en un sitio activo y una molécula en fase gaseosa.

Reacción 6. Mecanismo de reacción Eley- Rideal



Fuente: FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3a. ed. ed. Pearson Educación. Página 592

1.5. DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES

1.5.1. Mecanismos de desactivación de catalizadores. La desactivación que ocurre en un catalizador depende de diferentes variables, como la reacción real de descenso de actividad, la presencia o ausencia de difusión en los poros, interacción de los venenos sobre la superficie catalítica, etc.

1.5.1.1. Reacciones de disminución de actividad. La actividad catalítica disminuye por cuatro razones:

- Desactivación en paralelo: El reactivo forma productos indeseados que se depositan en la superficie

⁴⁰ FOGLER, H. S.; ESCALONA GARCÍA, Roberto Luis and RAMÍREZ SOLÍS, Jorge Fernando. Op., CIT., Página 587

- Desactivación en serie: El producto de la reacción se descompone y al reaccionar produce una sustancia que se deposita en la superficie
- Desactivación lateral: La alimentación contiene alguna impureza que ataca la superficie o se deposita sobre ella
- Desactivación independiente: Cuando se ve modificada la estructura o sinterización en la superficie debido a la exposición a condiciones extremas.

1.5.1.2. Difusión a través de los poros.

- Modelo coraza en paralelo: En reacciones catalíticas, el reactor puede interactuar con el catalizador ya sea cercano a la superficie o repartido uniformemente en todo el sólido, lo mismo ocurre con el veneno; así que cuando no exista resistencia a través de los poros, el veneno estará uniformemente repartido en el catalizador, y se encontrará en el exterior en cuando la resistencia sea muy grande, lo que ocasionará la formación de una película delgada que aumenta de grosor conforme se utilice el catalizador.
- Modelo de coraza en serie: Cuando el reactivo tiene problemas de difusión en los poros, se dará más el producto de la reacción en la superficie y a su vez más veneno en esta, llevando a la formación de una película (coraza) que igualmente aumentará su grosor conforme el uso del catalizador.
- Envenenamiento de adentro hacia afuera en paralelo: Contrario al caso de coraza, en esta modalidad el producto es el que tiene problemas de difusión, por lo que se empieza a concentrar en el centro del catalizador, sin embargo, para la desactivación en paralelo esto no influye, así que el catalizador se va desactivando uniformemente.
- Envenenamiento de adentro hacia afuera en serie: Como se explicaba anteriormente, se presenta una concentración de producto en el centro, y a su vez el veneno se va a depositar mayormente en este lugar, ocasionando una desactivación de adentro hacia afuera.
- Desactivación lateral: La velocidad a la cual reacciona el veneno presente en la alimentación en la superficie, será determinante del lugar donde este se depositará. Para constantes de envenenamiento pequeñas, el veneno entrara al catalizador uniformemente y la desactivación se da por igual; mientras que, para una constante elevada, el veneno se deposita en la superficie externa.

1.6. MÉTODOS PREPARACIÓN CATALIZADORES

La manera en la que se deposite la fase activa en el soporte seleccionado, o en que sea añadido un promotor van a influir directamente en las características fisicoquímicas del catalizador, por lo que este paso es de suma importancia.

Preparar un catalizador consta de varios pasos, y dependiendo de estos se pueden clasificar los métodos usados, aunque la mayoría de estos tienen algunas etapas

parecidas, como las operaciones de secado (50-200°C) y calcinación (200-1200°C), en donde el objetivo de la primera es reducir la cantidad de humedad del sólido, mientras que el de la segunda es afectar las propiedades fisicoquímicas, cambiando el tamaño y distribución de los poros. Por lo tanto, a continuación, se explicarán solo los pasos diferenciadores de cada técnica:

1.6.1. Precipitación. Este método consta en precipitar un sólido a partir de una mezcla líquida por medio de tres pasos principales: Súper-saturación, nucleación y crecimiento. La súper saturación se realiza en condiciones específicas de la temperatura, pH y concentración donde la mezcla con una pequeña perturbación precipite; en este estado, las partículas evolucionan con la nucleación que sucede de manera espontánea (nucleación homogénea) o es iniciada con un agente externo (nucleación heterogénea), así, poco a poco se da el crecimiento de los cristales que precipitarán. La precipitación puede ser usada para preparar un catalizador unitario o soportado.

Para este caso, se prefieren precursores como hidróxidos o carbonatos, pues la solubilidad de estas sales es baja, lo que hace que se alcance la super-saturación de manera fácil, también, estos compuestos se descomponen fácilmente en óxidos sin subproductos indeseados, y, por último, los problemas ambientales o de seguridad al calcinarlos son mínimos.

1.6.2. Impregnación. La impregnación es uno de los métodos más comunes, este involucra tres pasos principales: Contacto del soporte con la solución de impregnación por un tiempo dado, secado y calcinación.

El primer paso puede realizarse de dos maneras, con un exceso de solución o con una aplicación repetida de esta; para el primer caso, el soporte se sumerge en un exceso de la mezcla líquida por el tiempo necesario para conseguir la completa impregnación, mientras que, en el segundo caso, se tiene un control más preciso, pues se ponen en contacto la base catalítica con una cantidad con una concentración dada de manera continua, con agitación constante.

Para ambos tipos, la temperatura es la variable clave, pues afecta la solubilidad y viscosidad y por ende el tiempo de impregnación.

1.6.3. Sol-gel. Este es denominado como la evolución de un sistema suspensión-coloide, usualmente usado para la producción de materiales sólidos porosos a partir de moléculas pequeñas. Generalmente consta de seis pasos: Conversión del precursor molecular a un estado reactivo, policondensación a nanopartículas, gelación, maduración, lavado y secado o estabilización.

1.6.4. Pechini o del precursor polimérico. Se basa en la polimerización de un citrato metálico usando etilenglicol, que consta de tres pasos básicos: disolución de precursores en una solución de un ácido hidro carboxílico que sirva como agente quelante, adición de un polialcohol que promueva la formación de un éter y la polimerización por un cambio de temperatura por un tiempo dado para posteriormente ser secado y calcinado.

1.7. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

1.7.1. Difracción de rayos-x (DRX). Esta es una técnica usada para identificar las fases o compuestos cristalinos presentes en el catalizador, en donde es necesario contar con un difractómetro de rayos X, el cual consta de una fuente de ignición de rayos x según el tipo de equipo; se programa una longitud de onda apropiada para el sólido a analizar (50 kV, 100 mA, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ con radiación de CuK_{α} ⁴¹). Se debe moler el catalizador preparado y depositarlo en una placa de vidrio amorfo, la cual será introducida al difractómetro, que arrojará patrones rayos X.

1.7.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM). En esta técnica es necesario colocar la muestra en una capa delgada de grafito adherida a un soporte de latón en el microscopio del equipo, y someterla a el haz de luz que incidirá sobre esta para obtener micrografías 3D de los catalizadores, permitiendo observar detalladamente la morfología de la muestra, además de brindar detalles sobre los principales elementos consecutivos de los sólidos analizados.

1.7.3. Isotherma de adsorción. Usada para determinar la estructura micro porosa del sólido en estudio; la base de este es hallar la isoterma de adsorción- desorción de nitrógeno a -196°C , la cual consta de un eje que representa el volumen de N_2 adsorbido por gramo de material versus la presión de equilibrio; lo anterior es posible conseguirlo por la introducción de cargas sucesivas de gas sobre el catalizador, con ayuda de una técnica volumétrica de dosificación.

Para realizar esta prueba es necesario des-gasificar la muestra a 413 K durante 12 horas en un ambiente al vacío, para luego introducir el catalizador a un analizador de fisorción y quimisorción para microporos, que arrojará los datos necesarios para la construcción de la isoterma.

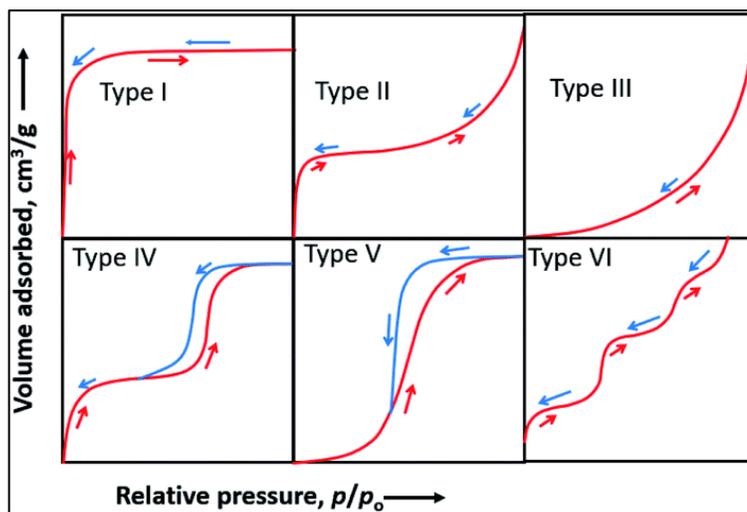
A partir de los resultados de esta prueba se pueden clasificar las curvas en 6 tipos⁴² (Figura 8):

- I. Curva característica de sólidos microporosos con baja área superficial
- II. Adsorción poli molecular en materiales con nano-poros o macro-poros
- III. Materiales no porosos, con baja energía en la interacción ente adsorbente y adsorbido
- IV. Similar al II y III
- V. Similar al II y III
- VI. Materiales no porosos con superficies homogéneas

⁴¹ LOVÓN, Adriana S. P., et al. Preparation, structural characterization and catalytic properties of Co/CeO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol and hydrogen production. 2012. 281-289

⁴² SMIRNOV, Andrey and TOLKACHEV, Nikolay. Adsorption isotherm. [Consultado el Julio 2020]. Disponible en: <https://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article863>

Figura 8. Tipos de isotermas de adsorción



Fuente: KUMAR, K. V., et al. Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. En: JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A. vol. 7, no. 17, p. 10104-10137

1.7.4. Desorción a temperatura programada (TPD). Para esta prueba se evalúa la capacidad de quimisorción de sustancias líquidas o gaseosas sobre catalizadores sólidos, mediante la inyección de pulsos del adsorbato a diferentes temperaturas. Esto permite determinar la afinidad de los sitios activos a ciertos elementos y compuestos

1.7.5. Transmisión microscópica electrónica (TEM). Es una técnica similar a la SEM, sin embargo, esta crea imágenes a partir de la transmisión de electrones y de la detección de reflejos de electrones, donde TEM da información sobre la estructura interna como la estructura cristalina y morfología, mientras que SEM se enfoca más en la composición y superficie.⁴³

1.7.6. Espectroscopia de energía dispersiva (EDAX). Análisis donde se estimula la muestra con electrones o fotones con alta energía para obtener información sobre la composición y porcentaje de cada elemento en un material. Esta técnica arroja un espectro que corresponden a los elementos que componen el sólido evaluado.

1.7.7. Espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Por medio de esta prueba es posible detectar la presencia de diferentes elementos a muy bajas concentraciones (trazas y ultra trazas). En esta técnica, se ionizan o excitan los átomos de la muestra por medio de plasma, que al volver a su estado original emiten radiaciones con diferentes longitudes de onda características de cada elemento, las cuales son separadas y

⁴³ Anonymous Transmission Electron Microscopy vs Scanning Electron Microscopy. [Consultado el Agosto 2020]. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/co/en/home/materials-science/learning-center/applications/sem-tem-difference.html>

detectadas para medir la intensidad y así determinar la concentración de cada especie.

1.7.8. Análisis termogravimétricos (TGA). Este análisis consta de la medición de la masa de una muestra por un determinado periodo de tiempo a diferentes temperaturas para obtener información relevante sobre fenómenos físicos y químicos como cambios de fase, absorción, desorción, adsorción y /o reacciones de descomposición o de oxido-reducción.

2. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ETANOL

El potencial del etanol como fuente de hidrógeno fue identificado hace varios años, razón por la cual la búsqueda de un proceso adecuado de producción ha sido un enfoque esencial en el camino para introducir este gas al mercado energético.

Actualmente, solo se genera hidrógeno a partir de etanol a nivel laboratorio para fines investigativos, puesto que aún no hay ningún proceso lo suficientemente maduro y eficiente para ser escalado, sin embargo, los avances hechos en esta materia son prometedores.

Diversos métodos están siendo probados, en búsqueda de un proceso estable, con baja demanda de energía, buena selectividad hacia el hidrógeno y poca o nula producción de compuestos indeseados; todo lo anterior con un bajo costo ambiental y económico.

En este capítulo se explicarán los diversos métodos de producción de hidrógeno a partir de etanol, los cuales se clasificarán como aquellos que involucran el reformado de etanol, los de reacciones de oxidación-reducción y otros (Figura 9); los primeros comprenden el reformado de vapor, reformado seco, oxidación parcial, reformado autotérmico, reformado en fase acuosa y algunos métodos de reformado de vapor modificado (alcalino-mejorado, promovido por un campo eléctrico y en solución de Urea). Los segundos son la fotocatalisis, la foto-electrocatalisis y electrocatalisis; y por último otros como la deshidrogenación y la gasificación de agua en estado súper crítico.

Figura 9. Métodos de producción de hidrógeno a partir de etanol

T° ambiente	Electrocatalisis (30-90°C)	Foto-electrocatalisis (~25°C)	Fotocatalisis (~25°C)	
<100°C				
100-200°C	Reformado de vapor promovido por un campo eléctrico (150°C<)			Deshidrogenación (100 -300°C)
200-300°C	Reformado en fase acuosa (200-250°C)	Reformado alcalino mejorado (~220°C)		
300-400°C				
400-500°C			Reformado autotérmico (450- 600°C)	
500-600°C				Gasificación de agua en estado súper crítico (500-800°C)
600-700°C	Reformado de vapor (600-873°C)	Reformado seco (550-850°C)		
700-800°C		Oxidación parcial (700- 1200°C)	SR y ATR con solución acuosa de Urea (700-900°C)	
800-900°C				
900°C<				

Amarillo: Fotocatalisis. Verde: Electroquímica. Azul: Reformado. Rojo: Otros.

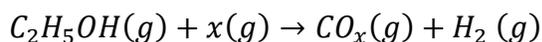
Fuente: Elaboración propia

2.1. REACCIONES

Los métodos de producción de hidrógeno a partir de etanol que se presentarán en este capítulo tienen muchas similitudes, que los llevan a obtener en gran medida los mismos productos y subproductos, por lo que se mostrarán inicialmente las reacciones comunes que se pueden dar en los diferentes procesos de obtención de hidrógeno de etanol.

Inicialmente es importante tener en cuenta que el etanol dependiendo las condiciones de operación y/u otros reactivos con los que sea mezclado, seguirá mecanismos de reacción diferentes, los cuales serán explicados con más detalles en cada método, sin embargo, como reacción total general se tiene la Reacción 7, donde x puede llegar a ser cualquier especie que promueva la formación de gas de síntesis, como el agua en diferentes estados, dióxido de carbono, oxígeno, etc.

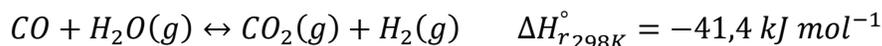
Reacción 7. Rección general de etanol a hidrógeno



Fuente: Elaboración propia

Adicional a la reacción anterior, en los procesos de obtención de hidrógeno una de las reacciones más comunes es el cambio de vapor de agua o WGSR por sus siglas en inglés (Water gas shift reaction) (Reacción 8), la cual desempeña un papel importante varios de los métodos.

Reacción 8. Cambio del vapor de agua (WGSR)



Fuente: OGO,Shuhei and SEKINE,Yasushi. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. 2020. 106238

Por otro lado, gran parte de los autores estudiados, concuerdan en que uno de los primeros pasos para obtener hidrógeno a partir de etanol es una reacción de deshidrogenación, que, dependiendo de las condiciones de reacción y catalizador usado, puede generar diferentes productos como acetaldehído (Reacción 9), acetona (Reacción 10), metano (Reacción 12) y coque (Reacción 13), al romper los enlaces $C-H$, $O-H$ y/o $C-C$.

Sin embargo, el etanol sufre otras reacciones de descomposición que desvían el mecanismo de reacción del producto deseado, cuando se rompen los enlaces $C-O$, como la deshidratación a etileno (Reacción 14) o a éter (Reacción 15), y la metanización (Reacción 16).

Tabla 4. Reacciones del etanol

Nombre	Reacción	Fuente
Reacción 9. Deshidrogenación de etanol a acetaldehído	$C_2H_5OH(g) \rightarrow CH_3CHO(g) + H_2(g)$ $\Delta H_{r298K}^{\circ} = 68,9 \text{ kJ mol}^{-1}$	(1)
Reacción 10. Deshidrogenación de etanol a acetona	$C_2H_5OH(g) \rightarrow 0,6CH_3COCH_3(g) + 0,2CO(g) + 1,2H_2$ $\Delta H_{r298K}^{\circ} = 1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$	(2)
Reacción 11. Deshidrogenación de etanol a aceto de etilo	$2C_2H_5OH(g) \rightarrow C_4H_8O_2(g) + 2H_2(g)$	(3)
Reacción 12. Deshidrogenación de etanol a metano	$C_2H_5OH(g) \rightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$ $\Delta H_{r298K}^{\circ} = 49,7 \text{ kJ mol}^{-1}$	(2)
Reacción 13. Deshidrogenación de etanol a coque	$C_2H_5OH(g) \rightarrow 3H_2(g) + CO(g) + C(s)$ $\Delta H_{r298K}^{\circ} = 124,3 \text{ kJ mol}^{-1}$	(2)
Reacción 14. Deshidratación del etanol a etileno	$C_2H_5OH(g) \rightarrow C_2H_4(g) + H_2O(g)$ $\Delta H_{r298K}^{\circ} = 45,5 \text{ kJ mol}^{-1}$	(1)
Reacción 15. Deshidratación de etanol a éter	$C_2H_5OH(g) \rightarrow 1/2 H_2O(g) + 1/2 C_2H_5OC_2H_5(g)$ $\Delta H_{r298K}^{\circ} = -12,0 \text{ kJ mol}^{-1}$	(2)
Reacción 16. Metanización del etanol	$C_2H_5OH(g) \leftrightarrow 3/2 CH_4(g) + 1/2 CO_2(g)$ $\Delta H_{r298K}^{\circ} = -73,9 \text{ kJ mol}^{-1}$	(2)
Reacción 17. Adsorción disociativa de agua para formar ácido acético	$C_2H_5OH(g) + H_2O(g) \rightarrow 2H_2(g) + CH_3COOH(g)$	(3)

Fuente: Elaboración propia con base en (1) OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. 2020. 106238. (2) YU, Jie; ODRIOZOLA, José A. and REINA, Tomas R. Dry Reforming of Ethanol and Glycerol: Mini-Review. En: CATALYSTS. vol. 9, no. 12, p. 1015, (2) VITA, Antonio, et al. Chapter 6 - Steam Reforming, Partial Oxidation, and Autothermal Reforming of Ethanol for Hydrogen Production in Conventional Reactors. Elsevier, 2019. 159-191 y (3) CAMPOS, Jesús. Dehydrogenation of alcohols and polyols from a hydrogen production perspective. En: PHYSICAL SCIENCES REVIEWS. Apr 10, vol. 3, no. 6,

También, varios de los métodos explicados en este capítulo involucran agua en su proceso, ya sea porque es su agente oxidante, o por que esta se produce en reacciones de deshidratación, así, es posible obtener reacciones como la adsorción disociativa a ácido acético (Reacción 17), o el reformado de vapor de subproductos (probablemente productos intermedios) como el acetaldehído (Reacción 18) o la acetona (Reacción 19).

Productos intermedios como el acetaldehído se presentan continuamente en las investigaciones, por lo que es importante tener en cuenta sus posibles reacciones de descomposición (Reacción 20 y Reacción 21).

Tabla 5. Reacciones de productos intermedios y de consumo de hidrógeno

Nombre	Reacción	Fuente
Reacción 18. Reformado de vapor del acetaldehído	$CH_3CHO(g) + 3H_2O(g) \rightarrow 2CO(g) + 3H_2(g)$ $\Delta H_{r298K}^\circ = 186,8 \text{ kJ mol}^{-1}$	(1)
Reacción 19. Reformado de vapor de acetona	$CH_3COCH_3(g) + H_2O(g) \rightarrow 2CO(g) + 5H_2(g)$	(2)
Reacción 20. Descomposición de acetaldehído a metano	$CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$ $\Delta H_{r298K}^\circ = -19,3 \text{ kJ mol}^{-1}$	(1)
Reacción 21. Descomposición de acetaldehído a acetona	$2CH_3CHO(g) \rightarrow CH_3COCH_3(g) + CO(g) + H_2$ $\Delta H_{r298K}^\circ = 4,1 \text{ kJ mol}^{-1}$	(1)
Reacción 22. Metanización	$CO + 3H_2(g) \rightarrow CH_4(g) + H_2O(g)$ $\Delta H_{r298K}^\circ = -206,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ $2CO + H_2(g) \rightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$ $\Delta H_{r298K}^\circ = -247,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ $CO_2(g) + 4H_2(g) \rightarrow CH_4(g) + 2H_2O(g)$ $\Delta H_{r298K}^\circ = -164,8 \text{ kJ mol}^{-1}$	(1)

Fuente: Elaboración propia con base en (1) OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. 2020. 106238 y (2) VITA, Antonio, et al. Chapter 6 - Steam Reforming, Partial Oxidation, and Autothermal Reforming of Ethanol for Hydrogen Production in Conventional Reactors. Elsevier, 2019. 159-191

Más adelante, cuando los sistemas presentan suficiente concentración de hidrógeno, pueden comenzar reacciones de metanización a partir de coproductos como el monóxido y dióxido de carbono (Reacción 22), que no solo consumen el producto deseado, sino que forman especies indeseadas como el metano.

Por último, el coque es un producto sólido presente en la mayoría de métodos, siendo uno de los percursores de la desactivación catalítica, evitando la búsqueda estabilidad de los procesos; este puede provenir de diversas reacciones de reducción y descomposición de coproductos como las especies CO_x (Reacción 23) o de productos indeseados como el etileno (Reacción 25) y el metano (Reacción 26).

Tabla 6. Reacciones de formación de C

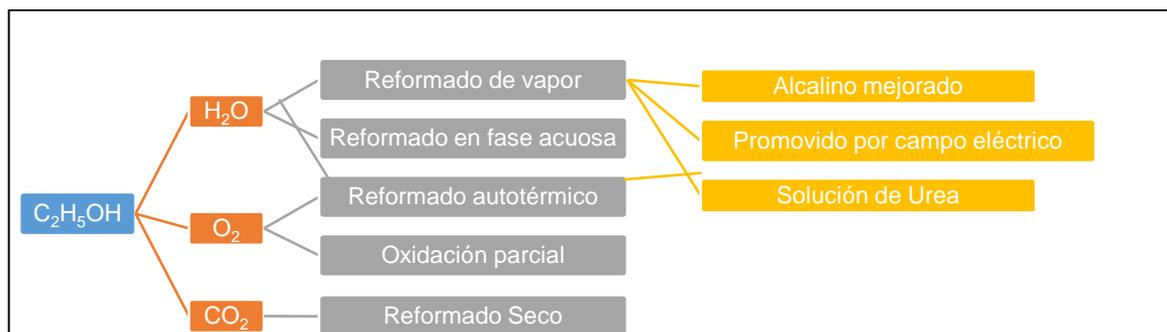
Nombre	Reacción	Fuente
Reacción 23. Reducción de especies CO_x	$H_2 + CO(g) \rightarrow H_2O(g) + C(g)$ $\Delta H_{r298K}^\circ = -131,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ $H_2 + CO_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + C(g)$ $\Delta H_{r298K}^\circ = -90,1 \text{ kJ mol}^{-1}$	(1)
Reacción 24. Reacción Boudouard	$2CO(g) \rightarrow C(s) + CO_2(g)$ $\Delta H_{r298K}^\circ = -172,6 \text{ kJ mol}^{-1}$	(2)
Reacción 25. Descomposición del etileno	$C_2H_4(g) \rightarrow \text{polimeros} \rightarrow 2C(s) + 2H_2(g)$ $\Delta H_{r298K}^\circ = -52,3 \text{ kJ mol}^{-1}$	(2)
Reacción 26. Descomposición del metano	$CH_4(g) \rightarrow C(s) + 2H_2(g)$ $\Delta H_{r298K}^\circ = 74,9 \text{ kJ mol}^{-1}$	(2)

Fuente: Elaboración propia con base en (1) YU, Jie; ODRIÓZOLA, José A. and REINA, Tomas R. Dry Reforming of Ethanol and Glycerol: Mini-Review. En: CATALYSTS. vol. 9, no. 12, p. 1015 (2) OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. 2020. 106238

2.2. REFORMADO DE ETANOL

El reformado de etanol se basa en la adición de un reactivo al proceso que consiga en su mayoría producir hidrógeno y compuestos CO_x , al romper los diversos enlaces de la molécula del etanol; en esta sección se explicarán varios de ellos y algunas de sus modificaciones. (Figura 10)

Figura 10. Árbol de métodos de reformado



Fuente: Elaboración propia

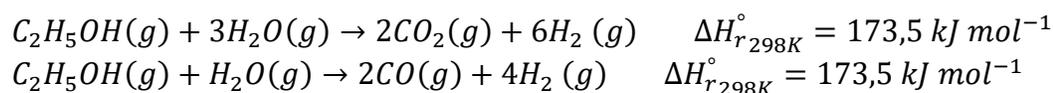
2.2.1. Reformado de vapor (SR)

2.2.1.1. Reformado de vapor de hidrocarburos. El reformado de vapor (SR) es el proceso donde un hidrocarburo en forma de gas, junto con vapor de agua, son sometidos a ciertas condiciones de reacción para producir CO_x e hidrógeno; en los últimos años han estudiado numerosas veces este método con diferentes sustratos renovables, puesto que es el actualmente usado para la producción de hidrógeno industrial y se considera como el más maduro.

El mecanismo de reacción general principal y más común de este proceso conlleva inicialmente a que el hidrocarburo se disocie en una superficie metálica donde libera hidrógeno y monóxido de carbono, quienes pueden reaccionar para formar metano (metanización), a la vez, que el CO generado junto con el agua realizan la conocida reacción de cambio de vapor de agua (Water Gas Shift Reaction), para producir H_2 y CO_2 , y así llegar a un equilibrio con productos mayoritarios como hidrógeno, metano, dióxido de carbono y monóxido de carbono.

2.2.1.2. Reformado de vapor de etanol (ESR). Para el caso del etanol, los estudios termodinámicos demuestran que, el reformado de vapor (Reacción 27) es una reacción altamente endotérmica y posible a temperaturas mayores de 300°C ⁴⁴ y ⁴⁵ por lo que es necesario el uso de una fuente externa de calor, además, de catalizadores que promuevan la ruptura de los enlaces *C-H* y *O-H*, lo cual es otro enfoque altamente investigado, del que se profundizará más adelante.

Reacción 27. Reformado de vapor de etanol



Fuente: OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. 2020. 106238

Shuhei⁴⁶ hizo una revisión de todos los avances realizados en el reformado de vapor de etanol en los últimos años, y encontró que, aunque los mecanismos de reacción puedan variar según las condiciones de reacción, el soporte catalítico y la fase activa, la mayoría de autores concuerdan que ocurren principalmente tres reacciones: Deshidrogenación del etanol a acetaldehído (Reacción 9), reformado de vapor del acetaldehído (Reacción 18) y WGSR (Reacción 8).

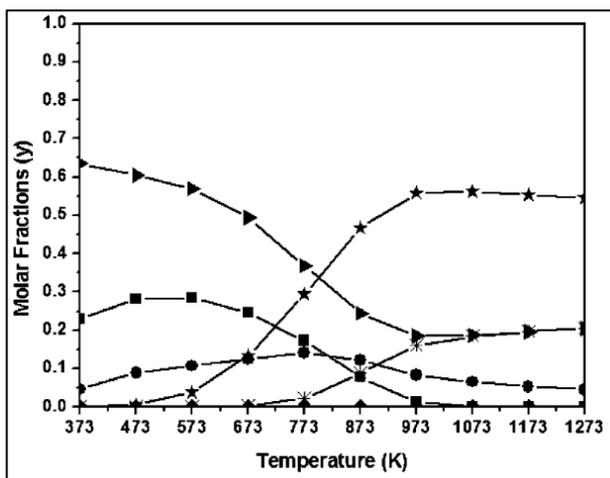
Cada una de las reacciones mencionadas, son promovidas a rangos de temperatura diferentes según estudios termodinámicos (Figura 11); en donde a condiciones mayores a 400°C , la concentración de metano y dióxido de carbono se reduce, dando paso a mayor cantidad hidrógeno y posteriormente a monóxido de carbono conforme aumenta la temperatura (600°C), pues se promueven las reacciones de reformado de vapor de acetaldehído y WGSR lo que conlleva a una conversión mayor de etanol total y a incrementar la selectividad del proceso.

⁴⁴ OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. OP. Cit. p. 3

⁴⁵ NANDA, Sonil, et al. OP. Cit. p. 1237

⁴⁶ OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. OP. Cit. p. 3

Figura 11. Distribución termodinámica de productos para el reformado de vapor de etanol



Fuente: MATTOS, Lisiane V., et al. Product distributions versus reaction temperatura for SR of ethanol with wáter-to-ethanol molar ratio of 3.0: (■) CH₄, (●) CO₂, (*) CO, (star) H₂, (▶) H₂O, (◆) etanol [imagen]. Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. En: CHEMICAL REVIEWS. Jul 11,.vol. 112, no. 7, p. 4094-4123

Lo anterior permite observar claramente que producir hidrógeno de etanol es posible a partir del reformado de vapor con las condiciones ideales, sin embargo, el proceso puede desviarse y generar productos indeseados que bien provienen de reacciones que consumen los reactantes y/o productos principales, o la naturaleza de estos promueve la desactivación del catalizador, disminuyendo su estabilidad y actividad.

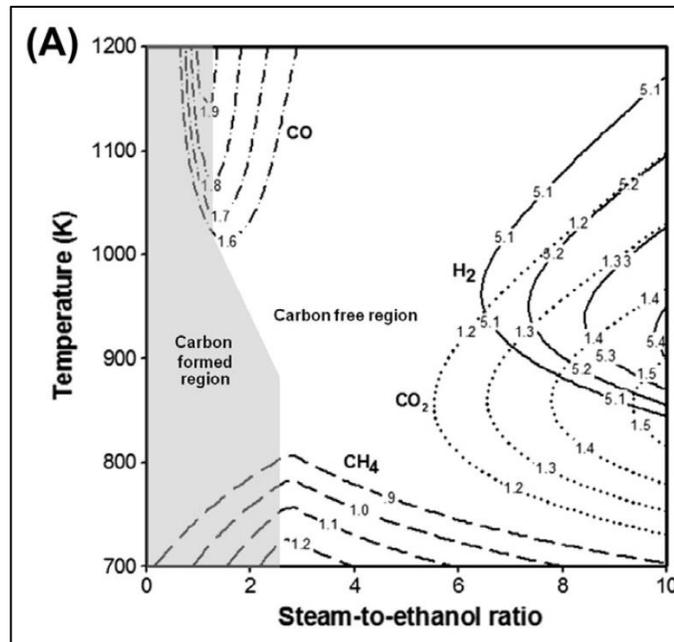
Cada fase del reformado de vapor puede generar sus propias reacciones indeseadas y varios autores concuerdan que, para el ESR, las principales son las que se muestran en la (Figura 12). En la deshidrogenación de etanol, inicialmente el reactante puede deshidratarse y formar etileno (Reacción 14), producto que al descomponerse forma coque (Reacción 25); más adelante, el acetaldehído tiene el potencial de igualmente descomponerse para generar metano (Reacción 20) que no solo es indeseado por su papel en los gases efecto invernadero, sino también porque reacciona con el monóxido de carbono (producto del mecanismo principal) y nuevamente genera coque (Reacción 23), además, como una ruta alterna al reformado de vapor del acetaldehído, está la promoción de la formación de acetona. (Reacción 21).

Posterior al reformado de vapor, se tiene como producto el monóxido de carbono, el cual en condiciones específicas se descompone (Reacción 24), en la reacción conocida como Boudouard⁴⁷ para formar coque; o bien reacciona con el hidrógeno

⁴⁷ OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. OP. Cit. p. 3

Más adelante, Vaidya⁴⁹ afirma que, la reacción directa del reformado de vapor de etanol puede suceder (a temperaturas elevadas), y que el mecanismo de reacción depende de la base catalítica como se mencionó, donde si esta es de naturaleza básica, tiende a irse por el camino de la deshidrogenación de etanol y formación de acetaldehído, mientras que, si es una base ácida, se presenta la deshidratación de etanol produciendo etileno (uno de los mayores precursores del coque).

Figura 13. Efecto en la distribución de productos de la temperatura y proporción vapor- etanol en la alimentación para el ESR



Fuente: TIPPAWAN, Phanicha and ARPORNWICHANOP, Amornchai. "Effect of temperatures and feed ratio on the product yields (a) steam reforming. (grey área is the carbon formed region and a number on the line is the amount of gaseous product (mole/ mole of ethanol feed)" [imagen]. Energy and exergy analysis of an ethanol reforming process for solid oxide fuel cell applications. En: BIORESOURCE TECHNOLOGY. vol. 157, p. 231-239

A partir de lo anterior, se es consciente de varias rutas indeseadas que el reformado de vapor puede seguir, por lo que, el hecho de aumentar la selectividad hacia el hidrógeno es de vital importancia para hacer de esta una metodología excepcional, razón por la que la mayoría de autores enfocan sus esfuerzos en encontrar un catalizador con alta estabilidad térmica y actividad catalítica, resistencia a la desactivación por formación de coque y que sea tolerante a impurezas de la alimentación.

⁴⁹ VAIDYA, Prakash D.; WU, Yi-Jiang and RODRIGUES, Alirio E. Chapter 13 - Kinetics of Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Production. Elsevier, 2019. 341-354

Vita⁵⁰, también resume los catalizadores estudiados hasta el momento, donde destaca los metales nobles (*Rh*, *Pt*, *Ir*, *Pd* y *Ru*) pues demuestran una alta actividad catalítica, con quienes se han obtenido selectividades a hidrógeno mayores al 90%, entre estos el *Rh* se destaca como el más activo y selectivo incluso a bajas temperaturas; por otro lado, metales más económicos como el *Co*, *Ni* y *Cu* tienen una buena perspectiva, con selectividades mayores al 80%. Adicionalmente, las bases catalíticas son de igual importancia, pues sus características junto con las del metal conseguirán el desempeño correcto del catalizador, por lo que compuestos como CeO_2 , ZnO , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 y LaO_2CO_3 , han sido evaluados por tener una buena interacción con el metal.

2.2.1.3. Desventajas. El reformado de vapor de etanol para producir hidrógeno, debido a su robustez y alto nivel de estudio, se destaca como una de las metodologías con mejores perspectivas de escalamiento, aunque, presenta algunas desventajas a tener en cuenta.

Inicialmente, es claro que es un proceso altamente endotérmico, y las reacciones necesarias se ven beneficiadas a temperaturas altas, lo que hace obligatorio el uso de una fuente energética alterna, que a nivel industrial significaría tener grandes intercambiadores de calor con una demanda energética alta, del mismo modo, si se quisiera integrar el ESR a un sistema de producción de hidrógeno en una celda combustible de un auto, debe ser diseñado un buen sistema calorífico integrado, que probablemente ocuparía bastante espacio.

Siguiendo con lo anterior, el reformado de vapor es de los métodos con mayor consumo energético, pues se debe mantener una temperatura de reacción constante, y al ser una reacción endotérmica es necesario agregarle calor al sistema constantemente, lo cual no es favorable, y aunque se usen catalizadores con muy buena actividad, estos no han logrado llevar el proceso a temperaturas lo suficientemente bajas.

Por otro lado, el producto de este método es una corriente con hidrógeno y otros gases, por lo que para dar uso industrial al H_2 , sería necesario separarlo, lo que involucra más unidades de proceso que consuman más energía.

A parte de lo anterior, son remarcables los avances en catalizadores para el ESR, sin embargo, la mayoría de ellos han sido usando especies con alto valor comercial, que dificultan un escalamiento del proceso, por lo que debe continuarse con los estudios en este campo.

2.2.1.4. Perspectivas. Como se ha mencionado, el ESR es el método más estudiado y robusto, con una mayor expectativa de escalamiento, pues este proceso es usado actualmente en la industria con metano como sustrato.

Lo anterior tiene como principal obstáculo el catalizador necesario para el proceso, pues aún no se ha conseguido llegar a un compuesto catalítico lo suficientemente

⁵⁰ VITA, Antonio, *et al.* Op. Cit. p. 159-191

resistente a la desactivación, con alta selectividad a H_2 , conversión total de etanol y que sea abundante en el planeta para hacerlo económico; aunque se han hecho grandes avances y se tienen candidatos importantes.

Por otro lado, una rama de la investigación del diseño de reactores para el ESR, se basa en la separación del gas de síntesis por medio de membranas metálicas integradas (Ruocco⁵¹, Da Silva⁵² y Iulianelli⁵³), que consigan obtener una corriente de hidrógeno puro; esto ha ido tomando fuerza en los últimos años, y podría esperarse que los avances en la materia sean integrados para una futura propuesta final industrial del método.

También, el reformado de vapor de etanol, se ha usado como base de diversos estudios para obtener hidrógeno, los cuales realizan pequeñas modificaciones al proceso, con el fin de obtener mejores condiciones de reacción que hagan más viable el ESR, algunas de estas investigaciones serán explicadas más adelante.

2.2.2. Reformado seco (Dry reforming). Una de las problemáticas ambientales más fuertes es el calentamiento global que se genera en gran medida por gases como el dióxido de carbono y el metano, que al absorber energía de los rayos del sol, la transforman en un movimiento molecular interno y producen un incremento de la temperatura⁵⁴, los gases mencionados y otros más se encuentran acumulados en la atmósfera terrestre, gracias a las grandes emisiones de la industria y de los automóviles; la única respuesta a lo anterior han sido reglamentaciones para disminuir las emisiones de gases efecto invernadero, sin embargo, estas han permanecido constantes en los últimos años⁵⁵, por lo que se hace imperativo enfocar los esfuerzos en buscar un uso renovable y rentable de estos gases.

Según lo anterior, surge el reformado seco, el cual utiliza CO_2 (uno de los gases mayoritarios del efecto invernadero) como agente oxidante de un hidrocarburo para producir gas de síntesis.

⁵¹ RUOCCO, Concetta, et al. Pt–Ni based catalyst for ethanol reforming in a fluidized bed membrane reactor. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. Nov 26, vol. 41, no. 44, p. 20122-20136

⁵² DA SILVA, Adriana M., et al. Study of the performance of Rh/La₂O₃–SiO₂ and Rh/CeO₂ catalysts for SR of ethanol in a conventional fixed-bed reactor and a membrane reactor. 2015. 4154-4166

⁵³ IULIANELLI, A. and BASILE, A. An experimental study on bio-ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor. Part I: Temperature and sweep-gas flow configuration effects. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 35, no. 7, p. 3170-3177

⁵⁴ BENAVIDES, Oswaldo and LEON, Gloria. Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático. IDEAM, 2007.

⁵⁵ YU, Jie; ODRIOZOLA, José A. and REINA, Tomas R. Dry Reforming of Ethanol and Glycerol: Mini-Review. En: CATALYSTS. vol. 9, no. 12, p. 1015

Tabla 7. Reacciones del reformado en seco

Nombre	Reacción	Fuente
Reacción 28. Reformado seco de etanol	$C_2H_5OH(g) + CO_2(g) \rightarrow 3H_2(g) + 3CO(g)$ $\Delta H_{r,298K}^\circ = 296,7 \text{ kJ mol}^{-1}$	(1)
Reacción 29. Reformado seco del acetaldehído	$CH_3CHO(g) + CO_2(g) \rightarrow 2H_2(g) + 3CO(g)$ $\Delta H_{r,298K}^\circ = 228,2 \text{ kJ mol}^{-1}$	(2)
Reacción 30. Reformado seco de metano	$CH_4 + CO_2(g) \rightarrow 2H_2(g) + 2CO(g)$ $\Delta H_{r,298K}^\circ = 247,0 \text{ kJ mol}^{-1}$	(1)

Fuente: Elaboración propia con base en (1) WANG,Wenju andWANG,Yaquan. Dry reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic investigation. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 34, no. 13, p. 5382-5389 (2) YU,Jie; ODRIOZOLA, José A. andREINA, Tomas R. Dry Reforming of Ethanol and Glycerol: Mini-Review. En: CATALYSTS. vol. 9, no. 12, p. 1015

El reformado seco ha sido investigado con etanol como materia prima, donde se encontró que a partir de este es posible producir cantidades equimolares de hidrógeno y monóxido de carbono, si la reacción (Reacción 28) se da de la manera más favorable; la cual según estudios termodinámicos consta de dos pasos: La descomposición del etanol a metano (Reacción 16) y acetaldehído (Reacción 9), que luego serán reformados en seco a gas de síntesis (Reacción 29 y Reacción 30).

Sin embargo, según las condiciones de operación, se pueden favorecer otras reacciones como la descomposición a metano del acetaldehído (Reacción 20), la deshidratación del etanol (Reacción 14) (Reacción 15), formación de coque (Reacción 25) (Reacción 26) (Reacción 24) y metanización de CO_x (Reacción 22), reacciones identificadas como más factibles en el reformado seco según varios autores⁵⁶.

Así, con el objetivo de maximizar la producción de hidrógeno, Wang⁵⁷ realizó un detallado estudio termodinámico mediante una minimización de la energía libre de Gibbs en un software especializado, donde analizó diferentes variables obteniendo principalmente los siguientes resultados:

- Conversión de etanol: En temperaturas y presiones mayores a 227°C y 0,1 MPa, el etanol tiene conversiones completas (99,99%<).
- Temperatura y porcentajes molares CO_2/C_2H_5OH : En temperaturas mayores a 627°C, el incremento radical en los porcentajes molares CO_2/C_2H_5OH , ocasionaba un descenso en el rendimiento de H_2 , mientras que, para temperaturas menores a 627°C, tiene una disminución baja del rendimiento de H_2 .

⁵⁶ YU,Jie; ODRIOZOLA, José A. and REINA, Tomas R. Op. Cit. p. 1015

⁵⁷ WANG,Wenju andWANG,Yaquan. Dry reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic investigation. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 34, no. 13, p. 5382-5389

Por otro lado, la producción de coque se inhibe a temperaturas mayores a 797°C y porcentajes molares superiores de 1,2 CO_2/C_2H_5OH .

- Presión: El aumento de la presión no afecta la conversión de etanol, pero disminuye el rendimiento y concentración del hidrógeno, a la vez que promueve la formación de coque.
- Efecto de componentes inertes: Incrementar la concentración de gases inertes como el N_2 , tuvo un efecto positivo en el rendimiento del H_2 .

Según lo anterior, Wang⁵⁸ determino las condiciones óptimas de operación para el reformado seco de etanol (Figura 14); donde busco el punto o rango favorecedor para cada variable, pues la temperatura debe ser baja (cercana a la ambiente) con el fin de reducir el consumo energético, pero lo suficientemente alta para favorecer las reacciones deseadas, en cuanto a el porcentaje molar CO_2/C_2H_5OH , no puede ser muy alto y así afectar la producción de hidrógeno, pero tampoco muy bajo como para promover la formación de coque; cabe resaltar que 0,1MPa es la presión adecuada, para optimizar el rendimiento de H_2 y no tener que llevar a cabo un proceso en condiciones de vacío.

Figura 14. Condiciones termodinámicas óptimas para el reformado seco de etanol

Table 1 – Optimal operating conditions and corresponding results of DRE.	
Optimal conditions	
Temperature (K)	1200–1300
Pressure (MPa)	0.1
CO_2/C_2H_5OH molar ratio	1.2–1.3
Results of DRE	
C_2H_5OH conversion (%)	100%
H_2 yield (%)	94.75–94.86
H_2 concentration (%) ^a	45.83–45.93
CO concentration (%) ^a	50.46–50.96
CH_4 concentration (%) ^a	0.01–0.09
a On a dry basis.	

Fuente. WANG,Wenju andWANG,Yaquan. Optimal operating conditions and corresponding results of DRE [imagen]. Dry reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic investigation. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 34, no. 13, p. 5382-5389

El dióxido de carbono tiene una reactividad mucho más baja que la del agua, ocasionando que el proceso de reformado seco necesite condiciones de operación más estrictas que el reformado de vapor; además, el catalizador a usar juega un papel crucial, pues este debe conseguir descomponer el etanol bajo el impacto de un gas pasivo como el CO_2 , a la vez que, según su naturaleza y propiedades puede conseguir llevar el proceso a temperaturas más bajas a las propuestas por Wang,

⁵⁸ WANG,Wenju and WANG,Yaquan. Op. Cit. p. 5389

dado que, en la práctica llevar un sistema a estas condiciones puede no ser lo mejor energéticamente y económicamente, pues temperaturas entre 927- 1027°C son bastante altas.

De acuerdo con lo anterior, Yu⁵⁹ hizo una revisión del estado del arte del reformado seco de etanol para el año 2019, consolidando los resultados más significativos de diversos autores con lo que llegó a la conclusión que los catalizadores con metal activo *Ni*, son los más investigados para este método, debido a su bajo precio y buenos resultados, seguido del *Co*, *Cu* y otros metales nobles que no son tan populares al ser menos económicos.

A pesar de las numerosas investigaciones con diferentes elementos, la desactivación catalítica por formación de coque sigue siendo el principal problema, así, soportes como el *Ce* y *La*, son prometedores pues sus propiedades redox y buena dispersión del metal activo, reduce la sinterización, aumentando la estabilidad del proceso.

En resumen, Yu⁶⁰ encontró que los mejores catalizadores debían tener:

- Una buena interacción base-metal y dispersión del metal con el fin de disminuir la sinterización
- Vacancias de oxígeno en la base catalítica para acelerar la actividad
- Las propiedades redox promueven la selectividad y evitan reacciones paralelas indeseadas

2.2.2.1. Desventajas. La reacción del reformado seco de etanol, como en el reformado de vapor, es endotérmica, así que, necesita de una fuente de energía externa para poder proceder, pues se ha demostrado termodinámicamente que el contenido de H_2 y de CO en el gas de síntesis incrementa linealmente en temperaturas entre 550-885°C⁶¹, así que, al igual que el ESR, industrialmente se necesitarían grandes intercambiadores de calor.

Como se mencionó anteriormente, otra desventaja respecto a métodos como el ESR, es que el agente el CO_2 es significativamente más pasivo que especies como el agua, por lo que las condiciones de reacción y catalizador deben llevar a una actividad alta.

2.2.2.2. Perspectivas. Desde una perspectiva ambiental, el reformado seco es uno de los métodos más favorables, pues aborda dos grandes problemáticas, las emisiones contaminantes de las empresas y la necesidad de una energía limpia, hasta tal punto que la multinacional Linde ya desarrollo una planta piloto para tratar sus emisiones de CO_2 y convertirlas en hidrógeno por medio del reformado seco,

⁵⁹ YU, Jie; ODRIOZOLA, José A. and REINA, Tomas R. Op. Cit. p. 1015

⁶⁰ Ibidém, p. 1030

⁶¹ Ibidém, p. 1030

solo que en vez de etanol están implementado metano, pero aun así esta iniciativa da muy buenas perspectivas a este método.

Por otro lado, según lo investigado por Yu⁶², la producción de hidrógeno se vio favorecida en la presencia de gases inertes, lo cual favorece a este método, pues el CO₂ que emite la industria y el que está ya en la atmosfera, se encuentra junto con otros gases como nitrógeno y argón, por lo que procesos extra de purificación serian innecesarios, sin embargo, pruebas con impurezas de la industria como azufre deben ser igualmente estudiadas.

En cuanto a los catalizadores, aquellos con mejores perspectivas son los que cuentan con ingeniería combinada, es decir que adicionan promotores y tienen múltiples fases activas; adicional, se deben también hacer estudios donde se añadan agentes de regeneración catalítica.

2.2.3. Oxidación parcial (POX). Otro de los métodos más mencionados para la producción de hidrógeno es la oxidación parcial (POX), la cual ha sido estudiada para varios compuestos como el metano, etano, propano, metanol, gasolina e incluso combustible para aviones, pues el carácter exotérmico de la reacción hace que este proceso sea de gran interés, dado que los procesos como el reformado de vapor y seco, requieren de fuentes de energía externa al llevarse a cabo reacciones altamente endotérmicas.

Según esto, algunos autores han usado al etanol como combustible, por su característica renovable con buena cantidad de hidrógeno, donde identificaron que, dependiendo la concentración de oxígeno alimentada, la oxidación parcial de etanol (POE) es exotérmica (Reacción 31) o endotérmica (Reacción 32).

Además de las reacciones anteriores, una parte de los reactivos deben realizar la combustión completa (Reacción 33) para brindar el calor necesario para llevar el proceso a la temperatura adecuada (600-1200°C)⁶³ donde se ha evidenciado se promueve la selectividad a hidrógeno, sin embargo, es importante controlar estas reacciones, pues su carácter altamente exotérmico puede llegar a producir llamas indeseadas que desestabilicen el proceso y desactiven el catalizador por la formación de coque.

⁶² YU, Jie; ODRIOZOLA, José A. and REINA, Tomas R. Op. Cit. p. 1030

⁶³ GHASEMZADEH, Kamran; JALILNEJAD, Elham and SADATI TILEBON, Seyyed Mohamad. Chapter 12 - Hydrogen Production Technologies from Ethanol. En: BASILE, Angelo, et al ed. Ethanol. Elsevier, 2019. 307-340 p.

Tabla 8. Reacciones de la oxidación parcial de etanol

Nombre	Reacción
Reacción 31. Oxidación parcial exotérmica de etanol	$C_2H_5OH(g) + 1.5O_2(g) \rightarrow 3H_2(g) + 2CO_2(g)$ $\Delta H_{r298K}^{\circ} = -545 \text{ kJ mol}^{-1}$
Reacción 32. Oxidación parcial endotérmica de etanol	$C_2H_5OH(g) + 0.5O_2(g) \rightarrow 3H_2(g) + 2CO(g)$ $\Delta H_{r298K}^{\circ} = 14 \text{ kJ mol}^{-1}$
Reacción 33. Combustión completa de etanol	$C_2H_5OH(g) + 2O_2(g) \rightarrow 3H_2O(g) + 2CO(g)$ $\Delta H_{r298K}^{\circ} = -517.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ $C_2H_5OH(g) + 3O_2(g) \rightarrow 3H_2O(g) + 2CO_2(g)$ $\Delta H_{r298K}^{\circ} = -1306.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

Fuente: Elaboración propia con base en GHASEMZADEH, Kamran; JALILNEJAD, Elham and SADATI TILEBON, Seyyed Mohamad. Chapter 12 - Hydrogen Production Technologies from Ethanol. En: BASILE, Angelo, et al ed. Ethanol. Elsevier, 2019. 307-340 p.

Como en los métodos anteriores, el catalizador para la POE es un factor clave, razón por la que este ha sido estudiado desde hace varios años, encontrando que, según las propiedades de este, el mecanismo de reacción se verá favorecido a ciertos productos, como se evidencia en la Figura 14, donde diversos autores concuerdan que el paso inicial predominante es la deshidrogenación a acetaldehído, pero en catalizadores con rodio, este seguirá una ruta de metanización, que podrá proseguir con la oxidación parcial y producir hidrógeno, o formar únicamente especies CO_x . Por otro lado, el acetaldehído en catalizadores de *Pt* o *Pd* puede formar ácido acético, el cual a su vez puede deshidrogenarse y formar un radical acetilo adsorbido en la superficie catalítica que prosiga con la oxidación a especies CO_x y/o metano.

Además del *Rh*, *Pt* y *Pd*, metales como el *Cu*, *Co* y *Ni* han sido estudiados por sus características de actividad, selectividad y bajo costo, obteniendo diferentes resultados, donde la mayoría concuerdan que la dispersión del metal activo en la base catalítica y la resistencia a desactivación es de gran importancia por lo que soportes compuestos por *Al*, *Ce*, *Zr* y *La* se han considerado desde hace algunos años, como en el 2004 donde Liguras⁶⁴, probó el *Ni/LaO₃* a 673°C y una proporción de 0.6 de oxígeno/ etanol, para obtener selectividades mayores al 95% de H_2 y conversiones del 100%, demostrando las buenas perspectivas del método, desde ese entonces.

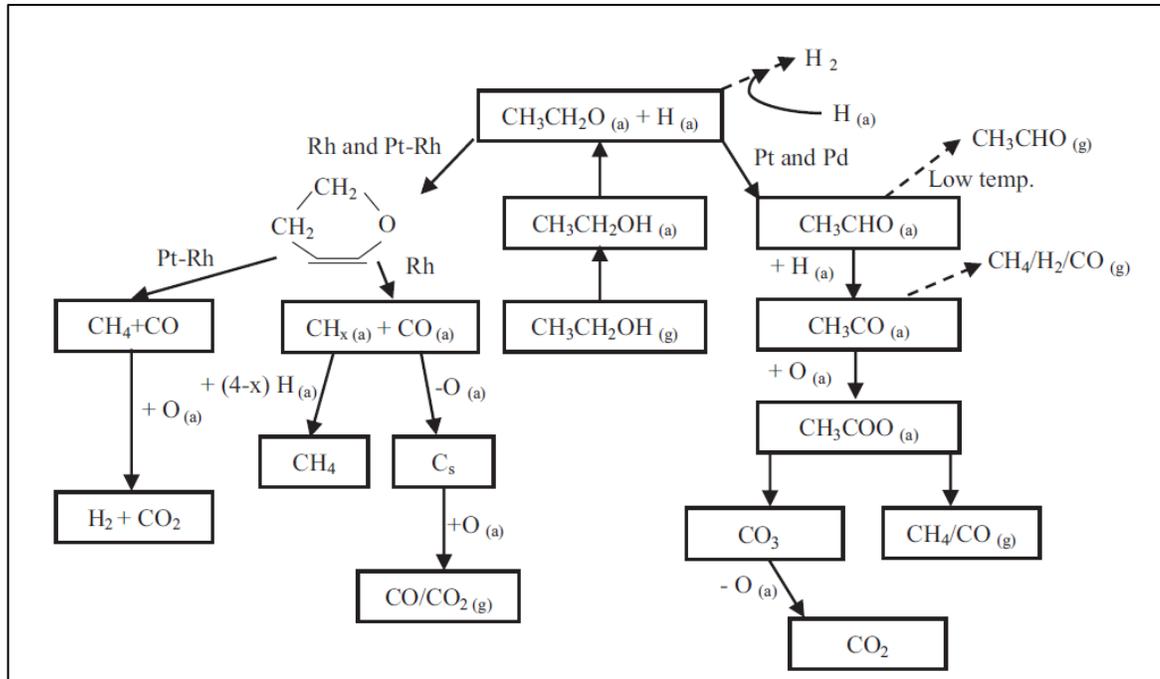
Al igual que con el ESR, Vita⁶⁵ expuso el efecto de la temperatura con los porcentajes en la alimentación para la oxidación parcial (Figura 16), donde se puede ver claramente que la mayor cantidad de H_2 se obtiene en proporciones O_2/C_2H_5OH

⁶⁴ LIGURAS, Dimitris K.; GOUNDANI, Katerina and VERYKIOS, Xenophon E. Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 130, no. 1, p. 30-37

⁶⁵ VITA, Antonio, et al. Op. Cit. p. 159-191

entre 0.5-1 y temperaturas superiores a 727°C, sin embargo, dependiendo el catalizador usado, estas condiciones pueden variar.

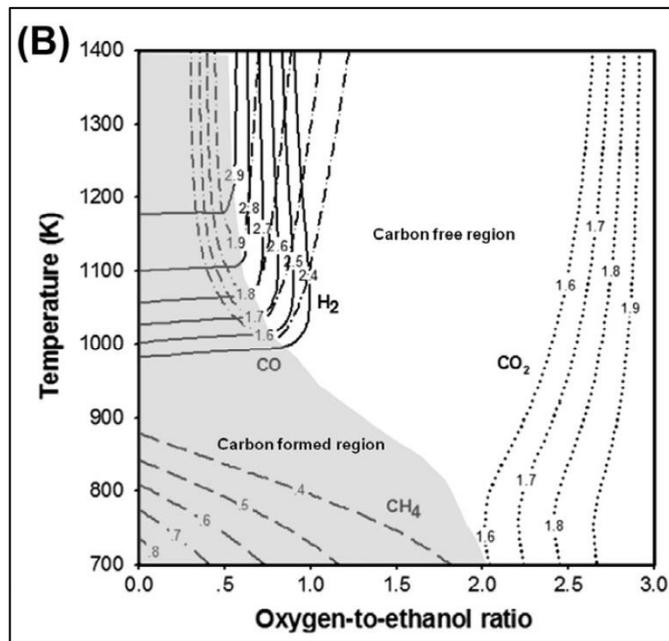
Figura 15. Mecanismo de reacción para la oxidación parcial de etanol



Fuente: GHASEMZADEH, Kamran; JALILNEJAD, Elham and SADATI TILEBON, Seyyed Mohamad. Proposed mechanism of ethanol partial oxidation on Pt, Pd, Rh and Pt-Rh surfaces [imagen]. Chapter 12 - Hydrogen Production Technologies from Ethanol. En: BASILE, Angelo, et al ed. Ethanol. Elsevier, 2019. 307-340 p.

La Figura 16, también permite observar que, a mayor cantidad de oxígeno presente en la reacción, la formación de carbono consigue ser inhibida, pues este elemento promueve una remoción efectiva de C en la superficie catalítica, para reaccionar y formar especies CO_x , sin embargo, a estas condiciones, la producción de hidrógeno no se ve termodinámicamente favorecida.

Figura 16. Efecto en la distribución de productos de la temperatura y proporción vapor- etanol en la alimentación para el POE



Fuente: TIPPAWAN,Phanicha and ARPORNWICHANOP,Amornchai. Effect of temperatures and feed ratio non the producto yields (b) partial oxidation. (grey área is the carbon formed región and a number on the line is the amount of geaseous producto (mole/ mole of etanol feed) [imagen]. Energy and exergy analysis of an ethanol reforming process for solid oxide fuel cell applications. En: BIORESOURCE TECHNOLOGY. vol. 157, p. 231-239

2.2.3.1. Desventajas. La oxidación parcial es uno de los métodos más mencionados para producir hidrógeno, por lo que es comparado continuamente con el reformado de vapor y autotérmico (del cual se hablará más adelante), encontrando que el POE, aunque es el que menor energía necesita, es aquel con menor producción de hidrógeno⁶⁶.

Por otro lado, puesto que este proceso lleva a cabo la combustión completa del etanol, la cual es una reacción altamente exotérmica, se forman lugares calientes en la superficie catalítica que dificultan controlar la reacción global y promueven la desactivación catalítica.

En cuanto a los catalizadores, si bien se ha realizado un avance significativo con resultados promisorios, se debe continuar el estudio en metales y bases económicas con alta actividad, selectividad y resistencia a la desactivación.

⁶⁶ VITA, Antonio, *et al.* Op. Cit. p. 159-191

2.2.3.2. Perspectivas. Como se ha mencionado, uno de los principales usos para el hidrógeno como energía está en la industria automotriz, donde se espera que, los automóviles se movilizan gracias a celdas combustible de este gas; con el etanol, se busca que la reacción de reformado suceda internamente en el vehículo, por lo que bajos tiempos de residencia e inicios de reacción rápidos son ideales para este propósito, razón que hace a la oxidación parcial la más indicada en este ámbito.

Según lo anterior, Arku⁶⁷ propone realizar comparaciones específicas entre combustibles comerciales actuales y etanol, para poder determinar si investigaciones previas de POX para gasolina y metano encajan de cierto modo con el etanol, y así tener un estado de arte más avanzado.

Como ventaja comparada con procesos como el reformado de vapor y seco, es que no necesita fuente de calor externa, pues obtiene la energía necesaria para aumentar la temperatura del sistema de la reacción completa de combustión explicada.

2.2.4. Reformado autotérmico (ATR). El reformado de vapor de etanol produce contenidos altos de hidrógeno, aunque es una reacción endotérmica que necesita gran cantidad de energía externa para suceder, mientras que la oxidación parcial involucra reacciones altamente exotérmicas que le proveen la energía necesaria, pero su producción de hidrógeno no es tan alta; según lo anterior surge como alternativa el reformado oxidativo o autotérmico (Reacción 34), el cual combina los dos métodos mencionados anteriormente, es decir, aprovecha el calor generado por la reacción de oxidación para balancear las reacciones endotérmicas del reformado de vapor, razón por la que se llama reformado autotérmico.

Tabla 9. Reacciones del reformado autotérmico de etanol

Nombre	Reacción
Reacción 34. Reformado oxidativo del etanol	$aC_2H_5OH + bO_2 + cH_2O \rightarrow dH_2 + eCO_2$
Reacción 35. Reformado autotérmico del etanol	$C_2H_5OH + 0.61O_2 + 1.78H_2O \rightarrow 4.78H_2 + 2CO_2$ $\Delta H_{r,298K}^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$
Reacción 36. Oxidación del monóxido de carbono	$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$

Fuente: Elaboración propia con base en HAYNES, Daniel J. and SHEKHAWAT, Dushyant. Chapter 6 - Oxidative Steam Reforming. En: Anonymous Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing. Elsevier B.V, 2011. 129-190 p.

Por esto, la cantidad de oxígeno alimentada (*b*) es clave, pues debe ser suficiente para que se llegue a un reformado autotérmico, pero tampoco tanto como para llegar

⁶⁷ ARKU, P.; REGMI, B. and DUTTA, A. A review of catalytic partial oxidation of fossil fuels and biofuels: Recent advances in catalyst development and kinetic modelling. En: CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN. vol. 136, p. 385-402

a favorecer las reacciones completas de combustión, por lo que termodinámicamente, se llegó a establecer que la cantidad estequiométrica por alimentar de oxígeno es de $b=0.61$ (Reacción 35), valor donde la entalpia de reacción es 0 kJ/mol (punto de reformado autotérmico), sin embargo, las pérdidas energéticas del proceso real, conllevan a que se deban usar cantidades mayores.

En el reformado autotérmico, también suceden las reacciones principales explicadas para el SR y POE: Oxidación completa (Reacción 33) y parcial (Reacción 32), reformado de vapor (Reacción 27) y WGSR (Reacción 8); además de varias reacciones indeseadas como la oxidación del hidrógeno (Reacción 1) y del monóxido de carbono (Reacción 36), también metanización (Reacción 22) y descomposición (Reacción 23) de especies CO_x ; aunque, al igual que para los métodos anteriores, según el catalizador y condiciones de operación, el etanol puede tomar diferentes rutas.

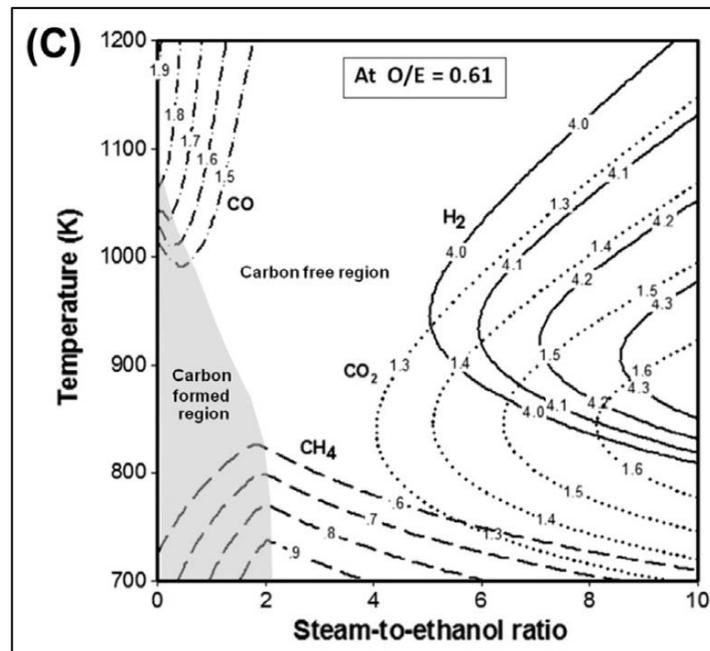
El mecanismo de reacción para el reformado autotérmico de alcoholes, se cree involucra la descomposición del compuesto seguido de reacciones de reformado, parecido a lo explicado para el ESR, donde inicialmente se deshidrogena el etanol a acetaldehído y luego ocurre el reformado de vapor de este. Más específicamente Haynes⁶⁸ describe que los electrones libres del oxígeno del grupo OH del etanol, se adsorben en la superficie catalítica, pues tienen un alto coeficiente de adherencia al metal, así que junto con esto y la ruptura de los enlaces $C-H$, $O-H$ y $C-C$, se producen especies de H_{ads} , C_{ads} , O_{ads} y CO_{ads} que reaccionan a formar gas de síntesis.

Vita⁶⁹, como para el SR y POE, realizó una síntesis de estudios termodinámicos para el ATR del etanol, donde gráfica la proporción de H_2O/C_2H_5OH frente a la temperatura con una proporción de 0.61 de O_2/C_2H_5OH (Figura 17), donde es evidente que la zona libre de carbono se presenta en proporciones de H_2O/C_2H_5OH mayores a 2 y temperaturas superiores a $727^\circ C$. También, se encuentra que el mayor rendimiento de hidrógeno se encuentra a temperaturas más altas de $627^\circ C$ y proporciones de H_2O/C_2H_5OH a partir de 6.

⁶⁸ HAYNES, Daniel J. and SHEKHAWAT, Dushyant. Chapter 6 - Oxidative Steam Reforming. En: Anonymous Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing. Elsevier B.V, 2011. 129-190 p.

⁶⁹ VITA, Antonio, *et al.* Op. Cit. p. 159-191

Figura 17. Efecto en la distribución de productos de la temperatura y proporción vapor- etanol en la alimentación para el ATR



Fuente: TIPPAWAN, Phanicha and ARPORNWICHANOP, Amornchai. Effect of temperatures and feed ratio non the producto yields (c) Autothermal reforming. (grey área is the carbon formed región and a number on the line is the amount of geaseous producto (mole/ mole of etanol feed) [imagen]. Energy and exergy analysis of an ethanol reforming process for solid oxide fuel cell applications. En: BIORESOURCE TECHNOLOGY. vol. 157, p. 231-239

Además de la concentración en la alimentación y la temperatura, factores como el catalizador son de suma importancia, por lo que el desarrollo de estos para el reformado autotérmico de etanol ha ido ganado interés científico con el tiempo, donde han concluido que este necesita características parecidas a aquellos para el SR y POE: Buena selectividad para la reacción del reformado de vapor y oxidación parcial, ser estable a altas temperaturas por tiempo prolongado, integridad estructural en condiciones tanto de oxidación como de reducción y ser resistente a la formación de coque.

De acuerdo a lo anterior, metales como el *Ni*, *Rh*, *Ru*, *Pt* e *Ir* han sido de los más estudiados, en diferentes soportes, dándole especial atención a el pH de estos, pues aquellos moderadamente más ácidos han mostrado mayor actividad (*TiO₂* y *ZrO₂*) que los básicos (*MgO* y *ZnO*); adicionalmente, otros estudios sobre *AlO₃*, *CeO₂*, *ZrO₂* y *La₂O₃*, determinan que aquel con mayor actividad y conversión es el óxido de lantano, y que metales como el *Rh*, *Ir* y *Ru* son los más activos y selectivos⁷⁰.

⁷⁰ HAYNES, Daniel J. and SHEKHAWAT, Dushyant. Op. Cit. p. 129-190.

2.2.4.1. Desventajas. Tanto la POE como la ATR, buscan poder ser la fuente de hidrógeno de celdas combustible para automóviles, sin embargo, adicionar oxígeno como reactivo conlleva a que este deba ser separado de los otros gases inertes del aire para reducir el tamaño de las unidades de proceso, lo cual es muy importante tanto a nivel automotriz como industrial, sin embargo, esta separación puede llegar a ser el 40% de los costos totales del proceso⁷¹, razón por la que utilizan el O₂ directamente del aire, generando así procesos con infraestructura mayor.

Adicional a lo anterior, considerar el ATR para ser usado en un automóvil puede tener inconvenientes como el almacenamiento de agua, lo cual agregaría peso extra indeseado en un auto y la necesidad de materiales aislantes o anticongelantes, sin embargo, estudios referentes al uso del agua proveniente de la combustión del hidrógeno ya están siendo realizados, lo cual solucionaría en parte esta situación.

Uno de los inconvenientes encontrados al estudiar el ATR, es que la velocidad de reacción de la oxidación y reformado son diferentes, lo que conlleva a que se formen gradientes indeseados de temperatura, además de zonas calientes donde se promueve la desactivación catalítica.

Por último, aunque se han conseguido muy buenos resultados con ciertos catalizadores, estos están compuestos por especies de alto valor comercial, como el *Rh*, *Ir*, *La*, etc., que obstaculizan su posible escalamiento.

2.2.4.2. Perspectivas. El ATR cada vez recibe más atención, y los estudios de catalizadores para el etanol van en aumento, buscando materiales diferentes que aumenten la actividad catalítica, por lo que paulatinamente se tiene mayor conocimiento de las necesidades del proceso, robusteciéndolo, para su futura aplicación.

Como ejemplo de lo anterior, el gradiente de temperatura ocasionado por las diferentes velocidades de reacción, se cree puede mejorarse al diseñar reactores con diversas entradas de oxígeno⁷², por lo que investigar heurísticas de diseño como estas es necesario, pues pueden significar una gran diferencia.

Por otro lado, los reactores con membranas metálicas integradas, para separar el hidrógeno del resto de productos gaseosos, también han sido estudiadas repetidas

⁷¹ HAYNES, Daniel J. and SHEKHAWAT, Dushyant. Op. Cit. p. 129-190.

⁷² Ibidém, p. 130

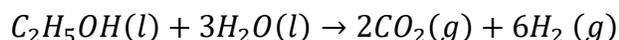
veces para este proceso (Tosti⁷³, Santucci⁷⁴, Jin⁷⁵ y Gallucci⁷⁶), por lo que se puede esperar una propuesta escada industrial o automotriz con esta tecnología incluida, al igual que para el ESR.

2.2.5. Reformado en fase acuosa (APR). El etanol que se pretende usar para producir hidrógeno, como se mencionó anteriormente, proviene de la fermentación de glúcidos, proceso que da como producto una solución acuosa de etanol con impurezas, que para tener uso comercial debe ser destilada, haciendo que el proceso sea más costoso y tenga un consumo energético mayor.

A partir de lo anterior, decidieron investigar la manera de alimentar directamente el producto de la fermentación a un proceso para producir hidrógeno, que además no necesitará evaporar los reactantes, como el reformado en fase acuosa, el cual utiliza temperaturas entre 200-250°C⁷⁷ con presiones mayores a 3,2 MPa⁷⁸, para obtener el gas deseado.

Este método ha sido estudiado con varios sustratos, y se cree que un comportamiento general del mecanismo de reacción para todos ellos es: deshidrogenación del hidrocarburo, ruptura del enlace C-C y WGSR; donde se encuentra una ventaja para este proceso, pues a las temperaturas manejadas, la WGSR se ve favorecida y con el agua como solvente del proceso, esta reacción tiene reactivo adicional para generar más hidrógeno⁷⁹.

Reacción 37. Reformado de etanol en fase acuosa



Fuente: CORONADO,Irene, et al. Aqueous-phase reforming of Fischer-Tropsch alcohols over nickel-based catalysts to produce hydrogen: Product distribution and reaction pathways. En: APPLIED CATALYSIS A: GENERAL. vol. 567, p. 112-121

⁷³ TOSTI,S., et al. Pd-based membrane reactors for producing ultra pure hydrogen: Oxidative reforming of bio-ethanol. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. Jan.vol. 38, no. 1, p. 701-707

⁷⁴ SANTUCCI,Alessia, et al. Oxidative steam reforming of ethanol over a Pt/Al₂O₃ catalyst in a Pd-based membrane reactor. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. Jan.vol. 36, no. 2, p. 1503-1511

⁷⁵ JIN,Yun, et al. Autothermal reforming of ethanol in dense oxygen permeation membrane reactor. En: CATALYSIS TODAY. Apr 15,.vol. 264, p. 214-220

⁷⁶ GALLUCCI,Fausto; VAN SINT ANNALAND,Martin andKUIPERS,J. A. M. Pure hydrogen production via autothermal reforming of ethanol in a fluidized bed membrane reactor: A simulation study. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 35, no. 4, p. 1659-1668

⁷⁷ VAIDYA,Prakash D. andLOPEZ-SANCHEZ,Jose. Review of Hydrogen Production by Catalytic Aqueous-Phase Reforming. En: ChemistrySelect. vol. 2, no. 22, p. 6563-6576

⁷⁸ CORONADO,Irene, et al. Aqueous-phase reforming of Fischer-Tropsch alcohols over nickel-based catalysts to produce hydrogen: Product distribution and reaction pathways. En: APPLIED CATALYSIS A: GENERAL. vol. 567, p. 112-121

⁷⁹ VAIDYA, Prakash D. and LOPEZ-SANCHEZ, Jose. Op. Cit. p. 6563-6576

Coronado⁸⁰ evaluó el desempeño de varios alcoholes como sustratos del proceso de reformado en fase acuosa, entre esos, el etanol, donde encontró que a partir de este se obtiene en su mayoría productos en fase gaseosa, lo que demuestra la selectividad del método a las reacciones de reformado (Reacción 37) y WGSR, sin embargo, también obtuvo parte de productos líquidos, lo que puede significar que también estaban sucediendo reacciones alternas a las deseadas. Por otro lado, a las condiciones de reacción usadas (230°C y 3,5MPa), el etanol tuvo una conversión total baja, aunque, su producto mayoritario fue efectivamente el hidrógeno, y en segundo lugar estuvo el CO_2 y el CH_4 ; la investigación que al final concluyo a partir de lo anterior que las principales reacciones en un proceso de reformado en fase acuosa de etanol son la descomposición de etanol a metano (Reacción 12), descomposición de acetaldehído (Reacción 20), el reformado de etanol (Reacción 37) y WGSR (Reacción 8).

En cuanto a el efecto del etanol en los catalizadores usados (*Ni/17CeZr* y *Ni/25CeZr*) por Coronado⁸¹, fue percibido que este causaba aglomeración del metal, disminuyendo los sitios activos, razón por la que se consiguieron bajas conversiones del alcohol en este estudio.

Además, según el estado del arte a el 2017 para este método, presentado por Vaydia⁸² los catalizadores de *Ni* y *Co* son los más estudiados para el APR pues el tamaño de partícula de estos metales es favorecedor para el rendimiento del H_2 ; y con la adición de especies como *ZnO* y *Pd*, se influencia la activación del medio acuoso.

Lo anterior para concluir, que en un reformado como el de fase acuosa, el mecanismo de reacción a seguir depende significativamente del sustrato usado, y su catalizador, por lo que no es posible establecer aún un mecanismo de reacción absoluto para el reformado en fase acuosa de etanol.

2.2.5.1. Desventajas. Para el APR de etanol, se encuentra como ventaja el hecho de que se realice a temperaturas más bajas que otros procesos, sin embargo, las reacciones indeseadas de metanización donde se consume el H_2 producido se ven favorecidas a estas condiciones de operación, lo cual es una gran desventaja, además que usar presiones elevadas, incrementa los costos energéticos y de materiales nuevos resistentes a esta.

Por otro lado, el reformado acuoso ha sido estudiado para varios sustratos renovables, y el etanol no parece tener los mejores resultados en comparación a los demás, lo que puede llegar a explicar porque este no ha sido investigado más a fondo.

⁸⁰ CORONADO, Irene, et al. Op. Cit. p. 112-121

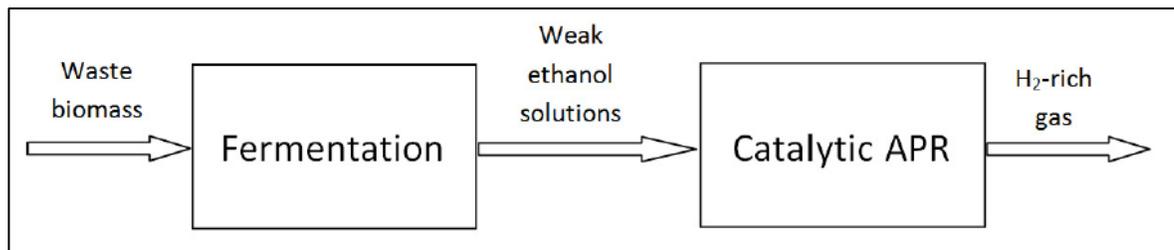
⁸¹ Ibidém, p. 120

⁸² VAIDYA, Prakash D. and LOPEZ-SANCHEZ, Jose. Op. Cit. p. 6563-6576

Al igual que la mayoría de procesos de obtención de H_2 , no existen catalizadores ni equipos industriales desarrollados actualmente, por lo que su escalamiento requiere aún bastante investigación.

2.2.5.2. Perspectivas. Una de las mayores razones por las que surge el reformado en fase acuosa es que puedan evitarse pasos de destilación y purificación del etanol proveniente de procesos de fermentación, razón por la que Swami⁸³ propone un sistema integrado, donde la corriente de producto de la fermentación de residuos vaya directamente a un reformado acuoso catalítico (Figura 18), sin embargo, el rendimiento de hidrógeno en un inicio no fue muy alto, pero si se siguieran investigando iniciativas de este estilo, con mejores catalizadores y una descontaminación parcial del alimento, podrían conseguirse resultados prometedores, afirma Vaidya⁸⁴.

Figura 18. Propuesta de sistema integrado para la producción de hidrógeno a partir del reformado en fase acuosa



Fuente. VAIDYA, Prakash D. and LOPEZ-SANCHEZ, Jose. "An integrated biological and thermochemical approach for H_2 production according to Swami et al." [imagen]. Review of Hydrogen Production by Catalytic Aqueous-Phase Reforming. En: ChemistrySelect. vol. 2, no. 22, p. 6563-6576

Por otro lado, el reformado acuoso de etanol, en muchas instancias no ha sido propuesto como un proceso único, sino como un estudio parcial para métodos más complejos como la fotoelectroquímica o la electroquímica, de las cuales se profundizará más adelante.

2.2.6. Métodos de reformado de vapor modificado. Como se ha evidenciado con la mayoría de métodos del reformado de etanol, problemas como la necesidad de usar altas temperaturas, desactivación de catalizadores y/o producción de especies contaminantes indeseadas, son bastante comunes, razón por la que los esfuerzos hoy en día se enfocan en buscar la manera de mitigar lo anterior para hacer procesos más eficientes y rentables, llegando a propuestas innovadoras donde usan aditivos y/o modifican un poco ciertas variables de métodos anteriormente expuestos, con el fin de mejorarlos.

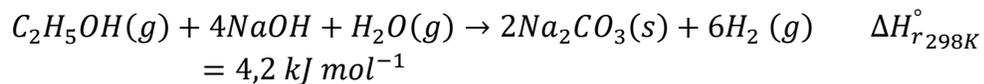
⁸³ SWAMI, Sadashiv M., et al. Production of Hydrogen from Glucose as a Biomass Simulant: Integrated Biological and Thermochemical Approach. En: INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH. vol. 47, no. 10, p. 3645-3651

⁸⁴ VAIDYA, Prakash D. and LOPEZ-SANCHEZ, Jose. Op. Cit. p. 6563-6576

2.2.6.1. Alcalino mejorado. Uno de esos procesos propuestos es el reformado de vapor alcalino mejorado, que consiste en variar el pH del alimento entre 11 y 13, dado que, varios autores han demostrado mejores rendimientos de hidrógeno en condiciones básicas, además que la temperatura de reacción necesaria es más baja ($\leq 220^\circ\text{C}$)⁸⁵ a comparación del reformado de vapor convencional, sin embargo, usa presiones mayores al ESR (2,7- 5,4 MPa)⁸⁶.

El reformado de vapor alcalino mejorado de etanol puro no ha sido estudiado recientemente, pues una de las razones para usar este método es aprovechar los vertimientos de industrias como la cervecera, los cuales son una mezcla del alcohol con otros compuestos como maltosa, extracto de malta y levadura, que tienen un pH alcalino; como Oliveira⁸⁷, quien evaluó el reformado de vapor alcalino mejorado de vertimientos sintéticos con un contenido de 2.8 ml/L de etanol y pH entre 13 y 13.5 ajustado con *NaOH* (Reacción 38) y *KOH*, a condiciones de operación de 220°C y 2.4-2,8 MPa, donde obtuvo mayores producciones de hidrógeno al adicionar estas sustancias, además que entre mayor el pH de la solución, el gas producido contenía menor cantidad de CO_x .

Reacción 38. Reformado de vapor alcalino mejorado



Fuente: NANDA, Sonil, et al. Insights on pathways for hydrogen generation from ethanol. En: SUSTAINABLE ENERGY FUELS. vol. 1, no. 6, p. 1232-1245

El hecho de adicionar especies alcalinas presenta grandes ventajas para el proceso del reformado de vapor, pues genera condiciones termodinámicas más favorables⁸⁸, además idealmente no se presentan productos CO_x , dado que estos precipitan como sales alcalinas, que han demostrado pueden proveer un área superficial más grande para el catalizador⁸⁹.

Desventajas: Siguiendo con lo explicado, la acumulación de sales alcalinas sólidas, puede generar atascos y desactivación catalítica, adicionalmente, a que éstas son altamente corrosivas, por lo que llegan a debilitar reactores y tuberías.

Por otro lado, aunque sea positivo que esta alternativa se enfoque en el aprovechamiento de vertimientos, su uso en fuentes de etanol más puras (como el etanol producido directamente de la fermentación) no están siendo estudiadas con

⁸⁵ NANDA, Sonil, et al. OP. Cit. p. 1240

⁸⁶ LEVIN, David B. and CHAHINE, Richard. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 35, no. 10, p. 4962-4969

⁸⁷ OLIVEIRA, A. S., et al. Effect of basicity in the aqueous phase reforming of brewery wastewater for H₂ production. En: RENEWABLE ENERGY. vol. 148, p. 889-896

⁸⁸ LEVIN, David B. and CHAHINE, Richard. Op. Cit. p. 4962-4969

⁸⁹ NANDA, Sonil, et al. OP. Cit. p. 1240

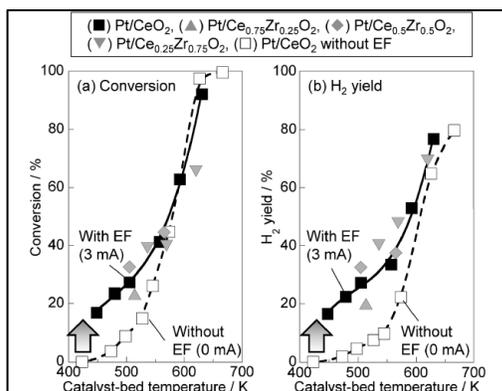
frecuencia, por lo que la información en cuanto a catalizadores y resultados, es limitada.

2.2.6.2. Promovido por campo eléctrico. Después de analizar los métodos anteriores, está claro que el reformado de etanol es una reacción endotérmica, que necesita fuentes de energía externa para proceder, sin embargo, la mayoría de procesos solo elevan la temperatura y usan catalizadores para promover la reacción, en vez de buscar fuentes energéticas adicionales como la energía eléctrica.

Así, Shuhei⁹⁰, decide realizar un experimento, donde además de usar un catalizador, aplica una pequeña cantidad de energía para formar un campo eléctrico (CE) en el sistema, con lo que consiguió operar a tan solo 150°C, obteniendo mayores conversiones de etanol y rendimientos de hidrógeno con diferentes catalizadores a esta temperatura, que en un proceso sin CE (Figura 19).

Shuhei⁹¹, consiguió demostrar que la energía aparente de activación de reacciones como el reformado de vapor del acetaldehído (Reacción 18) (producto intermedio de la mayoría de mecanismos de reacción propuestos) decrece a mayor cantidad de corriente aplicada, así, el campo eléctrico promueve reacciones de formación de hidrógeno, además, se percibió en este estudio que el CE también favorece reacciones superficiales entre el acetaldehído adsorbido y el agua o radicales OH_x . Con lo anterior, el autor dedujo que el mecanismo de reacción propuesto para el reformado de vapor de etanol promovido por campo eléctrico es como se muestra en la Figura 20.

Figura 19. Comparación de ESR con y sin campo eléctrico

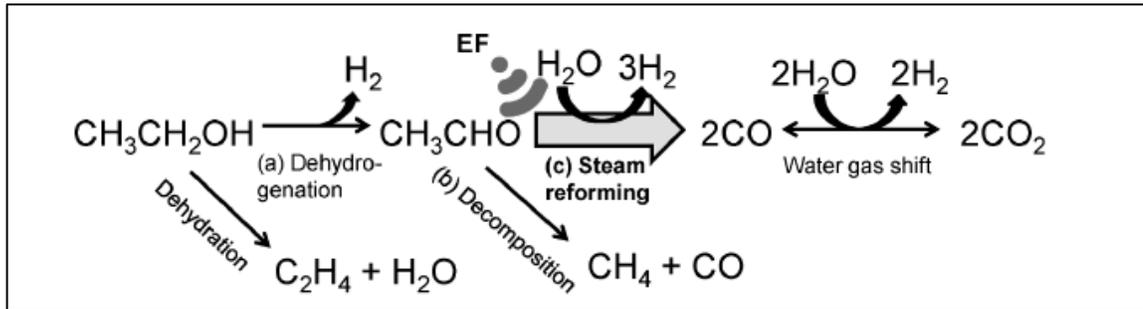


Fuente: OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. (a) Conversion and (b) H₂ Yield in the Ethanol Steam Reforming over various Pt Supported Catalyst with or without the Electric Field (3mA) [imagen]. Low Temperature Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over Supported Metal Catalysts in an Electric Field. En: JOURNAL OF THE JAPAN PETROLEUM INSTITUTE. Nov 1, .vol. 62, no. 6, p. 264-271

⁹⁰ OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. OP. Cit, p. 264-271

⁹¹ OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. Op. Cit. p. 264-271

Figura 20. Mecanismo de reacción del ESR en un campo eléctrico

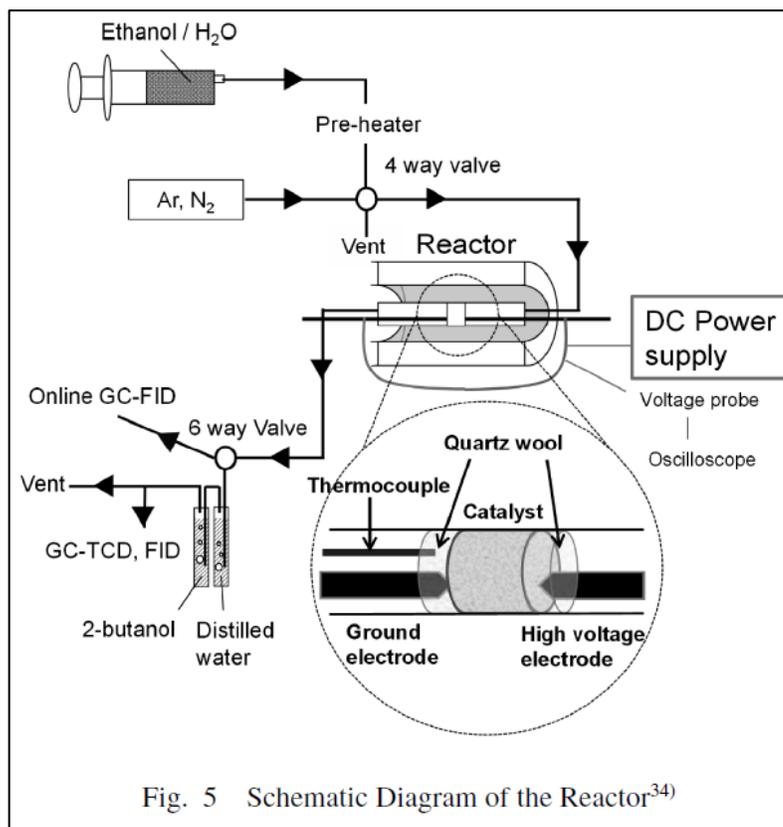


Fuente. OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. Possible Reaction Scheme for Ethanol Steam Reforming in an Electric Field [imagen]. Low Temperature Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over Supported Metal Catalysts in an Electric Field. En: JOURNAL OF THE JAPAN PETROLEUM INSTITUTE. Nov 1, .vol. 62, no. 6, p. 264-271

Desventajas: Con lo mencionado anteriormente es posible prever que con mayor investigación en catalizadores apropiados y la estabilidad de proceso, el reformado de vapor promovido con un campo eléctrico es una buena alternativa para producir hidrógeno de etanol, sin embargo, hasta el momento esta estrategia aun no esta tan desarrollada como el SR o ATR.

Por otro lado, este método también es considerado como invasivo pues los electrodos están en contacto directo con el catalizador y el producto, como se evidencia en la Figura 21, lo cual conlleva a la corrosión de los metales, por lo que son necesarios más estudios en materiales resistentes a esto, además del diseño innovador de reactores para un proceso como el propuesto.

Figura 21. Montaje de un experimento de reformado de vapor promovido con un campo eléctrico



Fuente: OGO,Shuhei andSEKINE,Yasushi. Schematic Diagram of the reactor [imagen]. Low Temperature Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over Supported Metal Catalysts in an Electric Field. En: JOURNAL OF THE JAPAN PETROLEUM INSTITUTE. Nov 1.,vol. 62, no. 6, p. 264-271

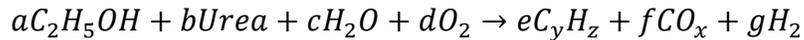
2.2.6.3. Solución acuosa de Urea. Producir hidrógeno sustentable es una de las mayores preocupaciones, como se ha mencionado repetidas veces, por lo tanto, los científicos están investigando el tema a partir de varios sustratos, pues hay compuestos con alto contenido de hidrógeno diferentes a el etanol, como la Urea, la cual es atractiva por su facilidad de ser transportada y almacenada, no ser tóxica, además de tener potencial renovable pues puede ser producida de desperdicios como alternativa al amoniaco.

El reformado de vapor de Urea al igual que el del etanol ha tenido grandes avances, aunque, los autores de ambos métodos concuerdan en que se deben centrar los esfuerzos en la búsqueda de catalizadores estables que mejoren el rendimiento del hidrógeno, sin embargo, Wu⁹² propone que además de lo anterior, es necesario evaluar las posibilidades de combinar diferentes fuentes de H_2 en un mismo proceso, proponiendo así, el reformado de vapor y reformado autotérmico de etanol

⁹² WU,Horng-Wen andLIN,Ke-Wei. Hydrogen-rich syngas production by reforming of ethanol blended with aqueous urea using a thermodynamic analysis. En: ENERGY. vol. 166, p. 541-551

en una solución acuosa de Urea (AUS) (Reacción 39), justificándolo en que ambos compuestos están siendo actualmente usados en autos para disminuir su impacto ambiental, además de tener avances significativos en la producción de hidrógeno.

Reacción 39. Reformado de etanol en solución de Urea



Fuente: Elaboración propia

De acuerdo a lo anterior, Wu realizó un estudio termodinámico del reformado de vapor y autotérmico de etanol disuelto en Urea, donde comparó el efecto de la temperatura (400-1000°C), proporción de H_2O/C_2H_5OH (1, 2 y 3) y O_2/C_2H_5OH (0.2-1.2) en procesos con y sin Urea, respecto a la producción de H_2 y CO :

- Para el reformado de vapor ($d=0$), encontró que tanto para los ensayos con AUS como los de solo etanol, a mayor proporción de H_2O/C_2H_5OH aumenta la producción de hidrógeno, sin embargo, aquellas pruebas con AUS presentaban un mayor contenido de H_2 ; como en el rango de 700-800°C con 5 de proporción de H_2O/C_2H_5OH , donde con AUS se obtuvo 8.15mol H_2 frente a 4.88mol H_2 sin AUS; lo que puede explicarse por el contenido de hidrógeno adicional de la Urea.

Por otro lado, a medida que aumenta la temperatura, para todos los ensayos la producción de CO es mayor, sin embargo, después de 700°C, para alimentación sin AUS el contenido de CO decrece, contrario de lo que sucede para los procesos con AUS, puesto que el contenido de carbono de la Urea causa este efecto.

- Para el reformado autotérmico ($d \neq 0$), la producción de hidrógeno igualmente aumenta para alimentaciones con AUS y proporciones mayores de H_2O/C_2H_5OH , aunque, decrece al incrementar la proporción de O_2/C_2H_5OH , por lo que el autor determina un punto óptimo de 5 y 0.2 molar respectivamente, donde se obtiene un máximo de 6.3mol H_2 a 600°C y >7mol H_2 a 800°C para ensayos con AUS, comparado a 3.11 mol H_2 a 600°C para etanol solo.

En cuanto a la formación de CO , el método presenta conclusiones parecidas a las del reformado de vapor, con la diferencia que para el reformado autotérmico, el incremento de la proporción O_2/C_2H_5OH disminuye la producción del monóxido de carbono.

Desventajas: Aunque agregar Urea a la solución incrementa significativamente la producción de hidrógeno, es evidente que la producción de especies como CO es mayor cuando esta está presente; por otro lado, comparado con el reformado de vapor de etanol normal, se necesita 1.9 veces más kJ para las reacciones con AUS,

según Wu⁹³, por lo que es necesario seguir estudiando catalizadores que puedan mejorar las condiciones de reacción para mantener o aumentar la producción de hidrógeno en regiones donde se inhiba la ruptura de los enlaces C-C, de ambos compuestos.

2.3. GASIFICACIÓN CON AGUA EN ESTADO SÚPER CRÍTICO (SCW)

Uno de los principales objetivos del estudio de la producción de hidrógeno, es obtenerlo de fuentes renovables, sin embargo, varias de las especies estudiadas, en la realidad provienen de procesos que entregan un producto con altas cantidades de agua, por lo que unidades extras son añadidas para retirar el exceso y darle un uso comercial; varios de los métodos explicados anteriormente como el reformado en fase acuosa, tratan de abordar este inconveniente, pero otras corrientes se enfocan en la llamada gasificación con agua en estado súper crítico.

Este método consiste en llevar el proceso a condiciones de presión y temperatura donde el agua se encuentre en estado súper crítico para aprovechar sus propiedades en esta condición y así favorecer la producción de gas (bien sea metano o hidrógeno).

Las propiedades de un fluido como el agua en estado súper crítico (SCW) son varias, sin embargo, para el presente estudio son principalmente significativas cinco, las cuales fueron presentadas por Susanti⁹⁴:

- Para producir hidrógeno, en reacciones como el reformado de vapor, se producen productos orgánicos intermedios, que bien pueden descomponerse o reaccionar entre ellos para formar coque, promoviendo la desactivación catalítica y/o la disminución de la selectividad hacia el gas deseado; sin embargo, si el proceso se da en SCW, la solubilidad de los productos es tan alta que se promueve la colisión de las moléculas orgánicas con el agua dando lugar a la reacción de WGS, evitando la polimerización y/o descomposición de los productos intermedios, aumentando de este modo el rendimiento hacia H_2 .
- El uso de SCW permite concentraciones elevadas de agua, evitando pasos de destilación de la materia prima, ahorrando energía y probablemente disminuyendo costos referentes a esto.
- Los procesos multifase tienen problemas de transferencia de masa, sin embargo, debido a la alta solubilidad de SCW para compuestos como el etanol, se reducen estas barreras, facilitando las reacciones.

⁹³ WU, Horng-Wen and LIN, Ke-Wei. Op. Cit. p. 541-551

⁹⁴ SUSANTI, Ratna Frida; KIM, Jaehoon and YOO, Ki-pung. Chapter 6 - Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production: Current Status and Prospective of High-Temperature Operation. En: ANIKEEV, Vladimir and FAN, Maohong eds. Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications. Boston: Elsevier, 2014. 111-137 p.

- Para conseguir SCW, se necesitan altas presiones, que industrialmente pueden significar reactores y unidades de proceso compactas, pues al haber pocas barreras de transferencia de masa, los tiempos de residencia son menores, lo cual será explicado con detalle más adelante. Las altas presiones también son un beneficio por el hecho que ya no sería necesario tener costos extra de presurización del hidrógeno producido.
- Por último, fluidos como SCW favorecen las reacciones de pirolisis e hidrolisis.

Conociendo las ventajas del uso de SCW, diversos autores han estudiado el proceso de gasificación con altas (500°C) y bajas temperaturas ($<500^{\circ}\text{C}$), concluyendo con ambas condiciones que el uso de catalizadores promueve el rendimiento del hidrógeno, y en ausencia de estos es necesario emplear temperaturas altas; también se demostró que los procesos donde el agua se encuentra en condiciones cercanas a la región crítica, se favorece la producción de metano, mientras que en condiciones críticas, el gas producido es rico en hidrógeno.

Susanti⁹⁵ realizó una revisión completa de este método, donde concluyó las variables clave a parte de la temperatura, para conseguir los mejores desempeños en este proceso, determinando que, aunque son necesarias las altas presiones para una SCW, un descenso en esta variable incrementa el contenido de CO_2 y H_2 en el gas producido, disminuyendo la cantidad de metano en el mismo; también dedujo que, soluciones acuosas poco concentradas de alimento, al incrementar el contenido de agua, favorecen la reacción WGS y el equilibrio de la metanización a los reactantes (Reacción 12), impidiendo el consumo del hidrógeno producido. Por último, este autor argumenta que el tiempo de residencia depende directamente del tamaño de la cadena orgánica, la estructura química y el contenido de oxígeno de la especie reactante, donde cadenas cortas de hidrocarburos requieren menores tiempos para una conversión completa.

Las investigaciones en este método también muestran que el uso de pH alcalino favorece la producción de H_2 , al igual que lo indicaba el reformado de vapor alcalino mejorado, pues la reacción de WGS es promovida, las paredes del reactor incrementan su actividad catalítica y la cantidad de CO_2 decrece al formarse carbonatos, sin embargo, la insolubilidad de los productos puede generar atascos en tuberías y reactores.

2.3.1. Gasificación con agua en estado súper crítico de etanol. El estudio de SCWG se ha enfocado en diversos alimentos renovables, sin embargo, la cantidad de investigaciones con etanol como materia prima no son muchas y tampoco muy

⁹⁵ SUSANTI, Ratna Frida; KIM, Jaehoon and YOO, Ki-pung. Chapter 6 - Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production: Current Status and Prospective of High-Temperature Operation. En: ANIKEEV, Vladimir and FAN, Maohong eds. Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications. Boston: Elsevier, 2014. 111-137 p.

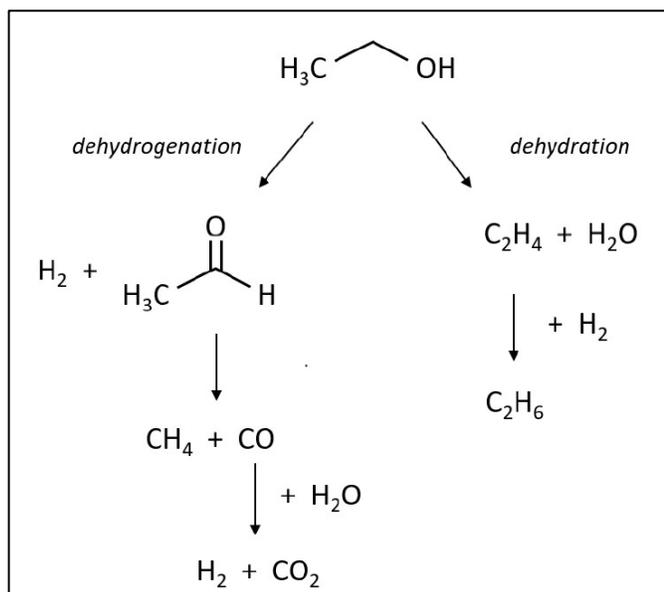
recientes, aun así, se ha logrado comprobar que lo explicado anteriormente en cuanto a las variables del proceso en general, aplica para este alcohol.

Los resultados más recientes encontrados en cuanto a la SCWG del etanol fueron hallados por Pinkard⁹⁶, quien realizó el método mencionado entre 500-560°C con tiempos de residencia entre 3 y 8 segundos, para proponer el mecanismo de reacción más acertado para esta materia prima.

Pinkard⁹⁷ encontró como productos mayoritarios H_2 , CO y CH_4 , deduciendo que el acetaldehído detectado en los tiempos de residencia intermedios, dio paso a la formación de estos productos al descomponerse, siendo esta la ruta de reacción principal deseada; paralelamente, otra ruta de reacción activa fue la deshidratación del etanol (Reacción 14), que forma etileno y luego etano (Figura 22).

Además de concluir el anterior mecanismo de reacción, el autor argumentó que la ruta de reacción principal se lleva a cabo por medio de reacciones de radicales libres, donde el hidrógeno presente en la molécula del etanol es adsorbido en la superficie catalítica, liberando el hidrocarburo restante, que posteriormente se disocia en radicales para formar los productos estables mencionados: H_2 , CO y CH_4

Figura 22. Descomposición de etanol en agua súper crítica



Fuente. PINKARD, Brian R.; KRAMLICH, John C. and NOVOSSELOV, Igor V. Ethanol decomposition network in supercritical water [imagen]. Gasification Pathways and Reaction Mechanisms of Primary Alcohols in Supercritical Water. En: ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING. vol. 8, no. 11, p. 4598-4605

⁹⁶ PINKARD, Brian R.; KRAMLICH, John C. and NOVOSSELOV, Igor V. Gasification Pathways and Reaction Mechanisms of Primary Alcohols in Supercritical Water. En: ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING. vol. 8, no. 11, p. 4598-4605

⁹⁷ PINKARD, Brian R.; KRAMLICH, John C. and NOVOSSELOV, Igor V. Op. Cit. p. 4598-4605

2.3.1.1. Desventajas. Dentro de las ventajas de utilizar SCW se encontraba el uso de reactores y unidades de proceso más compactas, pues la presión de reacción es alta, pero esto conlleva a una gran desventaja, que es la necesidad de desarrollar materiales y reactores resistentes a estas condiciones de operación, además que especies como hidrógeno y SCW corroen los materiales significativamente, añadiendo más factores para tener en cuenta en la selección de equipos y materiales.

Por otro lado, al igual que métodos explicados con anterioridad, el proceso de SCWG acarrea reacciones endotérmicas que necesitan de fuentes de calor externas para alcanzar las altas temperaturas requeridas, lo que significa grandes y energéticamente costosos intercambiadores de calor.

Como última desventaja, está la baja solubilidad de sales en SCW, lo que puede causar atascos en tuberías y reactores, además de alta desactivación catalítica; apoyando a lo anterior, el hecho de usar fuentes como soluciones acuosas de bioetanol con impurezas de su proceso de producción, ocasionaría serios problemas en un método como el explicado.

2.3.1.2. Perspectivas. Las investigaciones sobre SCWG, apuntan a que se debe buscar alternativas para tener una eficiencia energética mayor, con unidades de recuperación de calor, o uso de catalizadores eficientes que consigan reducir las condiciones de operación.

Por otro lado, la adición de promotores también está en constante investigación, con el fin de mejorar los resultados obtenidos hasta el momento.

2.4. DESHIDROGENACIÓN DE ETANOL

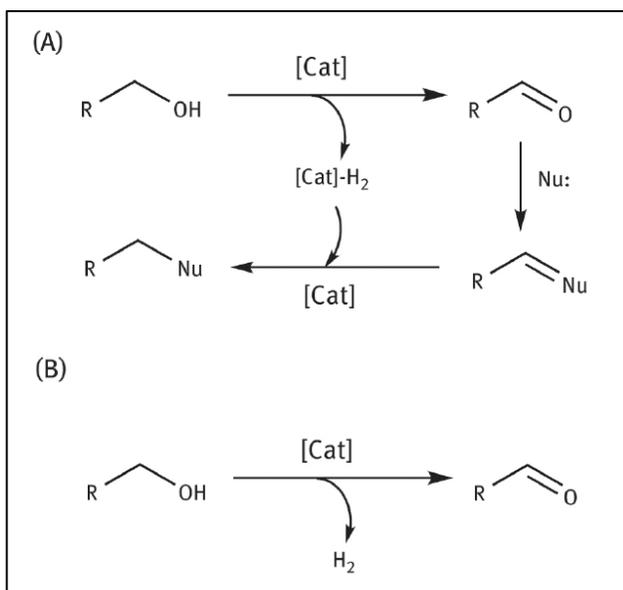
En los métodos explicados con anterioridad, se mencionó repetidamente la deshidrogenación de etanol como un paso intermedio de los mecanismos de reacción propuestos, los cuales tenían como fin único y último la producción de hidrógeno, sin embargo, hay otros caminos donde el H_2 es solamente un coproducto para otros compuestos químicos valiosos industrialmente, como el acetaldehído, acetato de etilo y ácido acético.

La deshidrogenación de alcoholes ha sido investigada por varios años, y es considerada atractiva por que las condiciones de operación no son tan altas, además de ser un proceso versátil pues como se expresó anteriormente, puede generar varias especies diferentes. La reacción normal consiste en deshidrogenar un alcohol sobre una superficie catalítica metálica, para generar un compuesto más reactivo que se une con un nucleófilo y posteriormente reaccionara con el hidrógeno retirado (Figura 23), sin embargo, una nueva tendencia fue generada: Deshidrogenación alcohólica sin aceptor (AAD), donde el H^+ adsorbido del alcohol sale del compuesto catalítico para reaccionar con otros cationes H^+ y formar H_2 , a parte del producto principal (Figura 23), con el fin de tener un sistema con alta capacidad de almacenar este gas.

La deshidrogenación AAD del etanol, en su manera más simple puede romper los enlaces *C-H* y *O-H* para formar acetaldehído (como se ha mencionado anteriormente) (Reacción 9), pero esta reacción no solo genera un bajo contenido de H_2 , sino también da un producto más reactivo que el alcohol del que proviene, por lo que fácilmente puede reaccionar con otra molécula de etanol y globalmente obtener la Reacción 11 generando un producto con alto valor agregado: El etil acetato, además de un mayor contenido de H_2 . Por otro lado, si el acetaldehído en vez de reaccionar con el alcohol, lo hace con agua, se produce otra especie con gran importancia en la industria actual, el ácido acético, lo cual genera una reacción total como la Reacción 17.

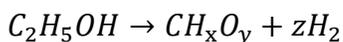
A pesar que las reacciones explicadas anteriormente no generen una cantidad alta de hidrógeno, sus productos principales son de gran importancia y valor en la industria actual, lo cual es una ventaja, que presenta una buena perspectiva para las biorrefinerías.

Figura 23. Esquemas de reacción de metodologías de deshidrogenación



Fuente. CAMPOS, Jesús. "General reaction schemes for hydrogen borrowing methodologies (A) and acceptorless dehydrogenation (B) of alcohols [imagen]. Dehydrogenation of alcohols and polyols from a hydrogen production perspective. En: PHYSICAL SCIENCES REVIEWS. Apr 10, vol. 3, no. 6,

Reacción 40. Deshidrogenación general de etanol



Fuente: Elaboración propia

Actualmente el AAD, presenta el metanol como insumo con mejores perspectivas que otros alcoholes como el glicerol y el etanol, sin embargo, estos han sido considerados por su carácter renovable, hasta tal punto que el segundo presenta

estudios relacionados a su deshidrogenación desde hace algunas décadas⁹⁸, como Campos⁹⁹, quien hizo una revisión de la deshidrogenación ADD del etanol, enfocándose en la producción de hidrógeno, cuestión poco mencionada por otros autores, donde resalto los hallazgos de varios científicos a través de la historia, quienes han usado principalmente los metales nobles *Ru*, *Ir* y *Rh* como catalizadores, aunque como corriente más reciente, esta emplear otros metales ligantes más comunes que favorezcan la reacción.

Los diferentes experimentos consiguieron realizar la deshidrogenación de etanol a temperaturas menores a 100°C sobre los catalizadores mencionados, donde se obtuvo acetaldehído, etil acetato e hidrógeno satisfactoriamente, sin embargo, otros alcoholes como el iso-propanol obtuvieron mejores resultados, se cree que esto es causado por que es más fácil deshidrogenar alcoholes secundarios a los primarios.

Otros aportes interesantes fue el uso de bases como *NaOH* en los procesos, lo que consiguió remover el acetaldehído por la condensación aldólica y reactivar el catalizador al reaccionar con las especies *CO*¹⁰⁰. También se consideró el reformado en fase acuosa para producir ácido acético, para obtener las ventajas de no destilar el etanol, como se explicó anteriormente, lo que tuvo resultados positivos, pues las impurezas del etanol crudo, no afectaron la actividad catalítica, a diferencia del APR de etanol para producir únicamente hidrógeno¹⁰¹.

2.4.1.1. Desventajas. Si bien la deshidrogenación tiene la ventaja de producir dos productos con valor comercial, la cantidad de hidrógeno producida es menor a la de otros métodos, por lo que llegar a suplir la demanda energética del planeta con solo este proceso puede no ser suficiente.

Por otro lado, uno de los principales productos de la deshidrogenación es el acetaldehído, el cual tiene gran interés industrial para producir ácido acético y 2-etilhexanol, sin embargo, en los últimos años se han desarrollado nuevos procesos para producir estos dos compuestos, como la carboxilación del metanol¹⁰², que excluye al acetaldehído como materia prima, por lo que su consumo y producción actuales han decrecido significativamente, haciendo que la deshidrogenación sea menos necesaria.

2.4.1.2. Perspectivas. A pesar de las desventajas mencionadas, el acetaldehído sigue siendo un compuesto importante para otras especies como el anhídrido acético, ácido peracético, acetaldehídos clorados y piridinas, por lo que faltaría mucho camino antes de sacarlo del mercado, así pues, encontrar una

⁹⁸ CAMPOS, Jesús. Dehydrogenation of alcohols and polyols from a hydrogen production perspective. En: PHYSICAL SCIENCES REVIEWS. Apr 10, .vol. 3, no. 6

⁹⁹ Ibidém, p. 1-25

¹⁰⁰ MORTON, David, et al. Hydrogen production from ethanol catalysed by Group 8 metal complexes. En: JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS. no. 3, p. 489-495

¹⁰¹ SPONHOLZ, Peter, et al. Efficient and Selective Hydrogen Generation from Bioethanol using Ruthenium Pincer-type Complexes. En: ChemSusChem. vol. 7, no. 9, p. 2419-2422

¹⁰² ECKERT, Marc, et al. Acetaldehyde. p. 1-18

manera renovable de obtenerlo como la deshidrogenación del etanol, tiene un potencial importante.

Por otro lado, a pesar que métodos como la carboxilación del metanol estén tomando fuerza, si se llegará a desarrollar un método eficiente y más rentable como la deshidrogenación de etanol, se consideraría volver al acetaldehído como insumo del ácido acético.

Además de lo anterior, el hecho que los dos productos de esta reacción sean comerciales, les da ventajas y mayor interés respecto a otros métodos mencionados.

2.5. MÉTODOS DE OXIDOREDUCCIÓN

Varios autores hablan de la necesidad de una diversidad energética para el futuro, puesto que el mayor problema en la actualidad es que se tuvo por mucho tiempo a los recursos fósiles como fuentes primarias y únicas de energía, por lo que, el hecho de que se lleguen a acabar desestabilizaría el mundo como lo conocemos; además que la tarea de suplir la gigantesca demanda energética del planeta no es fácil, razón que se ha motivado la investigación de fuentes de energía variadas como la eólica, solar y el hidrógeno.

Este deseo de que la energía del futuro provenga de diferentes fuentes, tiene como uno de sus objetivos, unir los beneficios de cada método para maximizar la producción de energía, por lo que surgen procesos de obtención de hidrógeno como la fotocatalisis y la electroquímica, donde la primera usa la luz solar y la segunda electricidad (proveniente de celdas fotovoltaicas o molinos) como fuentes externas energéticas que promuevan las reacciones químicas.

Lo anteriormente explicado, no es un tema investigativo nuevo, ha sido explorado por varios años y tiene avances significativos, además que las tecnologías de energía solar y/o eólica son cada vez más robustas y ya utilizadas a gran escala, sin embargo, todo esto ha sido enfocado únicamente a el agua, la cual presenta potenciales de oxidación bastante altos que conllevan a tener un gran consumo energético, además que como se mencionó al inicio de este documento, la demanda mundial de este recurso crece exponencialmente cada año.

Como alternativa a el uso de agua se tiene el reformado electroquímico de sustancias orgánicas como el etanol, una metodología joven con gran potencial, pues estos compuestos tienen un potencial de oxidación bastante menor, como lo demuestra Lamy¹⁰³, quien hace un estudio termodinámico comparativo para varias especies orgánicas con el agua (Figura 24), para demostrar teóricamente el beneficio energético al usarlas en métodos de oxidorreducción.

¹⁰³ LAMY, Claude; COUTANCEAU, Christophe and BARANTON, Stéve. Chapter two - Principle of hydrogen production by electrocatalytic oxidation of organic compounds in a proton exchange membrane electrolysis cell. Academic Press, 2020. 7-20

La Figura 24 muestra el número de moles de H_2 que se obtienen por mol de cada sustancia (N_{H_2}/mol), la entalpía (ΔH^{+0}) y energía libre de Gibbs (ΔG^{+0}) de la reacción electroquímica a condiciones estándar (25°C y 1atm), la energía externa total necesaria para producir un mol de H_2 (Δh^+) y el voltaje mínimo necesario para una pila con el fin de descomponer el compuesto.

Con esto, se puede ver que para obtener 1 mol de H_2 a partir de agua se necesitan 286 kJ, mientras que con etanol solo 58 kJ, además que el voltaje mínimo necesario para dividir el agua es 1,23V, significativamente mayor que 0,018V del etanol, lo cual demuestra que se necesita una cantidad de energía mayor para el primero. Más allá, termodinámicamente, la energía libre de Gibbs para la reacción del reformado electroquímico del etanol es menor que la de la electrolisis del agua, justificando termodinámicamente porque usar compuestos orgánicos es mejor.

Figura 24. Estudio termodinámico comparativo de especies hidrogenadas

Compound	N_{H_2}/mole	$\Delta H^{+0}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta h^{+0}/\text{kJ mol H}_2^{-1}$	$\Delta G^{+0}/\text{kJ mol}^{-1}$	$U_{\text{cell}}^0 \approx E_a^+ = + \Delta G^{+0}/nF$ (V vs SHE)
H_2O	1	+ 286	+ 286	+ 237	1.23
HCOOH	1	+ 32	+ 32	- 33	- 0.17
CH_3OH	3	+ 131.2	+ 44	+ 9.3	0.016
C_2H_5OH	6	+ 348	+ 58	+ 97.3	0.084
CH_2OH-CH_2OH	5	+ 240	+ 48	+ 17.2	0.018
1- C_3H_7OH	9	+ 545	+ 61	+ 170	0.098
$DMMCH_2(OCH_3)_2$	8	+ 340.6	+ 42.6	- 5.6	- 0.004
$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$	7	+ 350	+ 50	- 1	- 0.001
1- C_4H_9OH	12	+ 754	+ 63	+ 205	0.177
Glucose	12	627.1	+ 52.3	- 27.4	- 0.012

Fuente: Elaboración propia con base en LAMY, Claude; COUTANCEAU, Christophe and BARANTON, Stéve. Standard thermodynamic data, cell voltaje, and number of hydrogen moles, N_{H_2} , produced by electrochemical reforming of different hydrogen containing compounds [imagen]. Chapter two - Principle of hydrogen production by electrocatalytic oxidation of organic compounds in a proton exchange membrane electrolysis cell. Academic Press, 2020. 7-20

Con lo anterior claro, a continuación se explicará el fundamento y perspectivas de la obtención de hidrógeno a partir de etanol por los métodos que usan la oxidorreducción: fotocátalisis, foto-electrocátalisis y electroquímica; donde la fotocátalisis generalmente suspende un fotocatalizador semiconductor en una solución acuosa del sustrato, e irradia luz; mientras que, la fotoelectroquímica y electroquímica, tienen un ánodo y un cátodo igualmente semiconductores, con un metal como catalizador disperso en las placas, en una solución electrolítica del sustrato, con una corriente de polarización (bias), promoviendo las reacciones con luz para el primero y electricidad para el segundo.

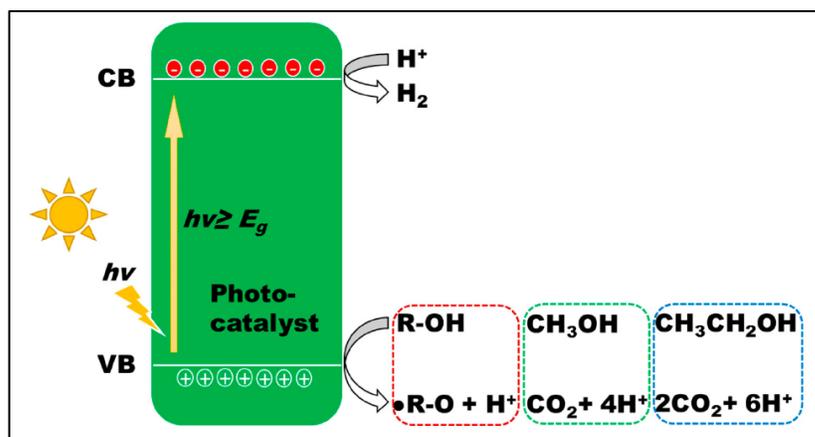
2.5.1. Fotocátalisis. El sol provee una gran cantidad de energía cada día, a tal punto que la energía proveniente del este en una hora es superior a la necesaria para suplir la demanda energética del mundo por un año¹⁰⁴, sin embargo,

¹⁰⁴ Anonymous. Energía renovable para abastecer a todo el planeta. Jul 24. [Consultado el Junio 2020]. Disponible en: https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/grandes-reportajes/energia-renovable-para-abastecer-a-todo-planeta_11706/1

dependiendo el lugar del mundo donde se encuentre, la estación climática o si es de noche, la intensidad lumínica varía, haciendo necesario almacenar en forma de combustibles toda esta energía, así pues, la fotocatalisis y foto-electrocatalisis se enfocan en transformar energía lumínica a química.

La fotocatalisis se fundamenta teóricamente en que el material foto-catalítico, presenta una banda de valencia (VB), donde se encuentran los electrones con mayor energía, los cuales al ser excitados saltan a la banda de conducción (CB), esta excitación se da al presentarse un incremento de la energía al aumentar la temperatura o irradiar luz solar (Figura 25).

Figura 25. Producción de hidrógeno por fotocatalisis



Fuente: YAO, Yuan, et al. Photocatalytic production of H_2 [imagen]. Photocatalytic Reforming for Hydrogen Evolution: A Review. En: CATALYSTS. Mar 17, vol. 10, no. 3, p. 335

La luz solar está compuesta de fotones, los cuales portan energía cuántica que puede denominarse como $h\nu$, pues h corresponde a la constante de Planck y ν a la frecuencia de radiación, según esto, al irradiar con luz solar un foto-catalizador, sus electrones en la banda de valencia deben recibir suficiente energía como para saltar a la banda de conducción, y cuando esto ocurra, los e^- dejarán huecos (h^+) en la VB (Reacción 41), lo cual es denominado como activación según Karimi¹⁰⁵; luego de lo anterior, pueden recombinarse los e^- con h^+ , generando calor (Reacción 42), lo que es indeseado, pues se busca finalmente es la unión del sustrato (etanol en este caso) en los huecos para promover las reacciones de producción de H^+ , por esto es que esta rama de investigación se ha enfocado en la búsqueda de materiales y catalizadores que disminuyan la recombinación al máximo.

Previa la descomposición del sustrato, este junto con el agua y radicales OH generados deben ser adsorbidos en la superficie foto-catalítica (S) (Reacción 43),

¹⁰⁵ KARIMI ESTAHBANATI, M. R., et al. Kinetic study of the effects of pH on the photocatalytic hydrogen production from alcohols. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 60, p. 32030-32041

para así más adelante reaccionar con los h^+ y generar H^+ , además de un producto intermedio (Reacción 44), y radicales OH_{ads} (Reacción 45).

Tabla 10. Pasos de la fotocatalisis

Nombre	Reacción
Reacción 41. Paso 1 fotocatálisis- Activación	$Fotocatalizador + hv \rightarrow e^- + h^+$
Reacción 42. Paso 2 fotocatálisis- Recombinación	$e^- + h^+ \rightarrow calor$
Reacción 43. Paso 3 fotocatálisis- Adsorción	$C_2H_5OH + S \leftrightarrow C_2H_5OH_{ads}$ $H_2O + S \leftrightarrow H_2O_{ads}$ $OH^- + S \leftrightarrow OH^-_{ads}$
Reacción 44. Paso 4 fotocatálisis- Transformación directa del sustrato	$C_2H_5OH_{ads} + h^+ \rightarrow PI_{ads} + H^+_{ads}$ PI= producto intermedio
Reacción 45. Paso 5 fotocatálisis - Captura en agujeros	$H_2O_{ads} + h^+ \rightarrow OH_{ads} + H^+_{ads}$ $OH^-_{ads} + h^+ \rightarrow OH_{ads}$
Reacción 46. Paso 6 fotocatálisis - Transformación indirecta del sustrato	$C_2H_5OH_{ads} + 12OH_{ads} \rightarrow 2CO_{2ads} + 9H_2O_{ads}$
Reacción 47. Paso 7 fotocatálisis - Captura de electrones	$2e^- + 2H^+_{ads} \rightarrow H_2$ $2OH_{ads} + e^- \rightarrow H_2 + 2O^{2+}_{ads}$

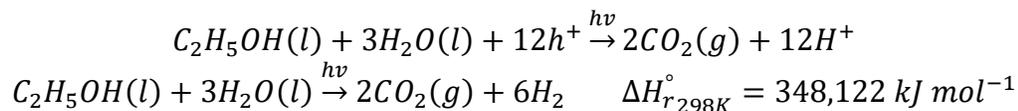
Fuente: Elaboración propia con base en KARIMI ESTAHBANATI, M. R., et al. Kinetic study of the effects of pH on the photocatalytic hydrogen production from alcohols. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 60, p. 32030-32041

Con el OH_{ads} generado, el sustrato también adsorbido puede transformarse indirectamente para formar agua y dióxido de carbono (Reacción 46). Ya, por último, cuando los electrones consiguen pasar a la banda de conducción, los cationes H^+ y el OH adsorbido capturan electrones para generar hidrógeno molecular (Reacción 47).

Según lo anterior, el foto-reformado completo del etanol produce dióxido de carbono y 12 cationes de H^+ , que, si todo se da de la mejor manera, reaccionan formando hidrógeno molecular (Reacción 48). Así, como conclusión se tiene que el reformado foto- catalítico de etanol puede generar principalmente H_2 y CO_x , con pequeñas cantidades de CH_4 e hidrocarburos C_2 , como subproductos¹⁰⁶.

¹⁰⁶ SOLA, A. C.; HOMS, N. and Ramírez de la Piscina, P. Photocatalytic H₂ production from ethanol(aq) solutions: The effect of intermediate products. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 41, no. 43, p. 19629-19636

Reacción 48. Foto-reformado completo de etanol



Fuente: YAO, Yuan, et al. Photocatalytic Reforming for Hydrogen Evolution: A Review. En: CATALYSTS. Mar 17, vol. 10, no. 3, p. 335 y SOLA, A. C.; HOMS, N. and Ramírez de la Piscina, P. Photocatalytic H₂ production from ethanol(aq) solutions: The effect of intermediate products. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 41, no. 43, p. 19629-19636

Es evidente que el factor clave de la fotocatalisis es el fotocatalizador, el cual no solo promueve la reacción, sino que evita la recombinación de cargas; para el método en cuestión, el dióxido de titanio ha sido de las especies más usadas, pues se ha descubierto que ciertas estructuras cristalinas de los compuestos favorecen en el proceso, y este óxido presenta multi-estructuras (anatasa, rutilo y brookita), donde la fase brookita es inestable y la anatasa presenta características que le dan mayor cantidad de vacancias de oxígeno para capturar electrones, según lo anterior, el hecho de combinar varias fases en un único catalizador, da como resultado mejor actividad catalítica, como lo sintetiza en su revisión Yao¹⁰⁷. Por otro lado, el óxido de zinc también está entre las especies más estudiadas, pues algunas de sus morfologías permiten una mayor absorción de luz, incrementando la eficiencia y actividad catalítica.

Adicional a bases como el TiO_2 y el ZnO , es reconocida la necesidad de un co-catalizador, pues estos no solamente activan óxidos como los mencionados, sino también ayudan a la absorción de luz visible, al transporte de cargas y proveen sitios activos adicionales para las reacciones de oxidación y reducción; además de lo anterior Christoforidis¹⁰⁸, también concluye que estos metales tienen una activa participación en los pasos iniciales del mecanismo de reacción, como la deshidrogenación, lo cual se ve evidenciado por los estudios de Lu¹⁰⁹ y Yang¹¹⁰, quienes usaron aluminio y platino respectivamente sobre dióxido de titanio y explican caminos diferentes para la oxidación del etanol; donde el primero afirma la generación de un radical α -hidroxietil que producirá acetaldehído (Reacción 49); mientras que Yang dice que el hidrógeno es tomado del enlace $O-H$, donde se reduce el titanio para luego si generar acetaldehído (Reacción 50).

¹⁰⁷ YAO, Yuan, et al. OP. Cit. p. 335

¹⁰⁸ CHRISTOFORIDIS, Konstantinos C. and FORNASIERO, Paolo. Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. En: ChemCatChem. vol. 9, no. 9, p. 1523-1544

¹⁰⁹ LU, Haiqiang, et al. Selective oxidation of sacrificial ethanol over TiO_2 -based photocatalysts during water splitting. En: ENERGY ENVIRON. SCI. vol. 4, p. 3384-3388

¹¹⁰ YANG, Siyuan, et al. A facile fabrication of hierarchical Ag nanoparticles-decorated N- TiO_2 with enhanced photocatalytic hydrogen production under solar light. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 41, no. 5, p. 3446-3455

Tabla 11. Diferentes mecanismos de reacción para la fotocatalisis de etanol

Nombre	Reacción	Fuente
Reacción 49. Oxidación de etanol propuesta para catalizador Al/TiO_2	$C_2H_5OH(l) + h^+ \rightarrow \bullet CH(OH)CH_3 + H^+$ $\bullet CH(OH)CH_3 + h^+ \rightarrow CH_3CHO + H^+$	(1)
Reacción 50. Oxidación de etanol propuesta para catalizador Pt/TiO_2	$C_2H_5OH(l) + TiO_2 \rightarrow CH_3CH_2O - Ti^{4+}_{ads} + OH_{ads}$ $CH_3CH_2O - Ti^{4+}_{ads} + 2h^+ \rightarrow CH_3CHO_{ads} + Ti^{4+}$	(2)
Reacción 51. Oxidación deshidrogenativa del acetaldehído propuesta para catalizador Al/TiO_2	$CH_3CHO + H_2O + 2h^+ \rightarrow CH_3COOH + 2H^+$	(1)
Reacción 52. Formación de 2.3-butanediol	$2 \bullet CH(OH)CH_3 \rightarrow CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$	(1)

Fuente: Elaboración propia con base en (1) LU,Haiqiang, et al. Selective oxidation of sacrificial ethanol over TiO_2 -based photocatalysts during water splitting. En: ENERGY ENVIRON.SCI. vol. 4, p. 3384-3388 y (2) YANG,Siyuan, et al. A facile fabrication of hierarchical Ag nanoparticles-decorated N- TiO_2 with enhanced photocatalytic hydrogen production under solar light. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 41, no. 5, p. 3446-3455

Así, a partir de los coproductos del H^+ como el acetaldehído o el α -hidroxietil, se puede generar ácido acético (Reacción 51) (como los métodos anteriormente explicados) o 2,3-butanediol (Reacción 52).

Por otro lado, a parte del catalizador, autores como Karimi¹¹¹, evalúan de cerca la influencia del pH por medio de un estudio cinético, encontrando la gran importancia de esta variable en la reacción foto-catalítica, pues este altera los procesos de aglomeración del fotocatalizador en la solución y la adsorción del sustrato en la superficie catalítica; como resultado, este autor llega a la conclusión que pHs cercanos a 8 son los que generan mejor rendimiento de hidrógeno, contrario a lo revelado en el método de reformado alcalino-mejorado, lo cual es posible debido a las diferencias en las condiciones de reacción. También es importante reconocer que dependiendo el pH de la solución electrolítica donde este el catalizador, habrá mayor cantidad de OH^- o H^+ , lo que lleva a favorecer diferentes reacciones.

Por último, en cuanto a la concentración del sustrato, Sola¹¹² establece que, a mayor concentración de etanol, la producción de hidrógeno incrementa, sin embargo, conforme pasa el tiempo y las especies intermedias se concentran, compiten con el sustrato por los h^+ , consiguiendo que el rendimiento de H_2 decrezca; para concluir que una configuración correcta del reactor podría evitar este fenómeno.

2.5.1.1. Desventajas. La fotocatalisis presenta grandes beneficios como el uso de la energía solar y tiene el potencial de ser uno de los métodos de producción

¹¹¹ KARIMI ESTAHBANATI,M. R., et al.Op. Cit. p. 32030-32041

¹¹² SOLA,A. C.; HOMMS,N. and Ramírez de la Piscina, P. Op. Cit. p. 19629-19636

de hidrógeno para el futuro, sin embargo, sus estudios con etanol como sustrato aún no son suficientes para darle robustez y considerarlo un buen candidato para ser escalado industrialmente, pues con los fotocatalizadores y condiciones investigadas, el foto-reformado completo de este compuesto no ha sido conseguido¹¹³, además que los rendimientos a hidrógeno no son lo suficientemente altos¹¹⁴.

Por otro lado, el metanol ha sido estudiado para producir hidrógeno por la fotocatalisis y presenta mejores resultados, pues no tiene enlaces C-C y es una molécula más simple¹¹⁵, lo que puede encaminar a la comunidad científica a enfocarse en este tipo de sustratos, disminuyendo el interés en la fotocatalisis del etanol.

2.5.1.2. Perspectivas. Con el fin de desarrollar cada vez la fotocatalisis del etanol, es necesario que se concentren los esfuerzos en encontrar catalizadores estables que consigan capturar la mayor cantidad de luz y disminuyan la recombinación de cargas, además, de usar metales abundantes en el planeta que mejoren la actividad catalítica y no presenten un obstáculo económico al buscar escalar el proceso en un futuro.

2.5.2. Foelectroquímica. Este método se basa en el uso de pilas foelectroquímicas (PEC), las cuales están compuestas de electrodos semiconductores: ánodo y cátodo separados por una membrana y sumergidos en una solución electrolítica. En la Figura 26 se puede observar una pila básica, donde se tiene un foto-ánodo quien ayudado por el fotocatalizador absorbe la energía de los fotones para producir pares de e^- y h^+ , los primeros, debido a una diferencia de potencial, serán conducidos por un circuito externo al cátodo, donde finalmente ocurrirá la reacción de reducción, produciendo hidrógeno.

Los materiales de los semiconductores pueden ser de tipo n o p, donde los primeros tienen en su banda de conducción en su mayoría electrones, además, puesto que las reacciones de recombinación generan calor, aumentan la temperatura del sistema, y se forman unos pocos huecos, que serán denominados como portadores de carga minoritaria para semiconductores tipo-n y lo contrario para los tipo-p; según Ahmed¹¹⁶, lo anteriormente explicado es el factor clave para la foelectroquímica, pues estas cargas minoritarias se moverán a la interfase del electrodo y la solución electrolítica, para promover así las reacciones de reducción y oxidación pertinentes.

¹¹³ SOLA, A. C.; HOMS, N. and Ramírez de la Piscina, P. Op. Cit. p. 19629-19636

¹¹⁴ CHRISTOFORIDIS, Konstantinos C. and FORNASIERO, Paolo. Op. Cit. p. 1523-1544

¹¹⁵ Ibidém, p. 1523-1544

¹¹⁶ AHMED, Mahmoud and DINCER, Ibrahim. A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 5, p. 2474-2507

Figura 26. Pila básica fotoelectroquímica

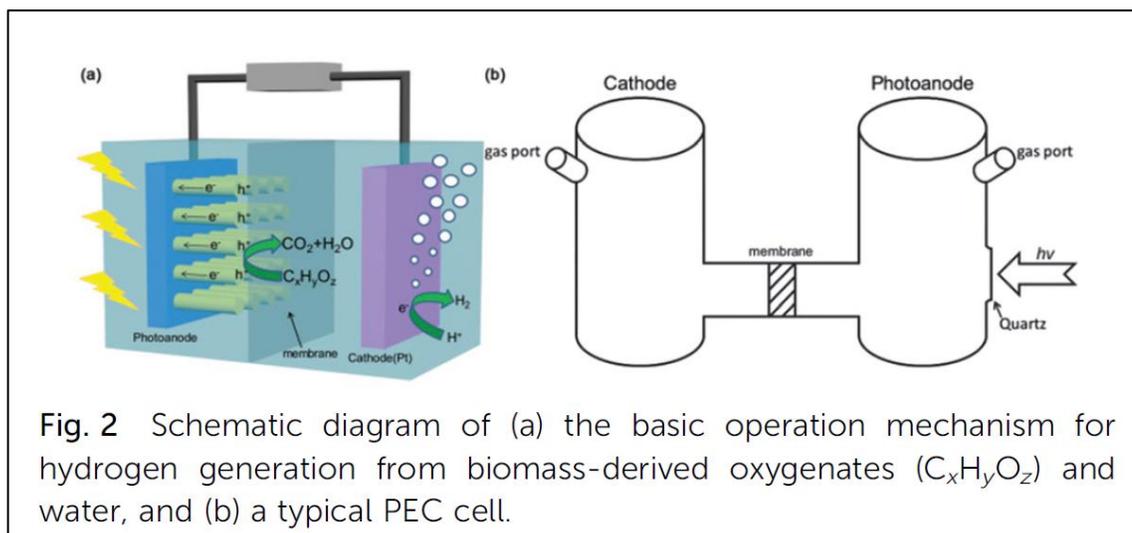


Fig. 2 Schematic diagram of (a) the basic operation mechanism for hydrogen generation from biomass-derived oxygenates ($C_xH_yO_z$) and water, and (b) a typical PEC cell.

Fuente: LU, Xihong, et al. Schematic diagram of (a) the basic operation mechanism for hydrogen generation from biomass-derived oxygenates ($C_xH_yO_z$) and water, and (b) a typical PEC cell [imagen]. Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. En: CHEMICAL SOCIETY REVIEWS. vol. 43, no. 22, p. 7581-7593

La oxidación de una especie en el ánodo, genera electrones que deben ser llevados al cátodo, sin embargo, para que exista corriente debe haber una diferencia de potencial entre los electrodos, que generalmente es dada por los diferentes materiales usados entre el ánodo y el cátodo, sin embargo, este voltaje no es suficiente, por lo que una polarización (bias) externa debe ser aplicada, para proporcionar la diferencia necesaria y a su vez formar un campo eléctrico. Una manera de abordar lo anterior, es usar el pH de las soluciones electrolíticas como generador del voltaje necesario para promover la reacción, es decir, tanto el ánodo como el cátodo están sumergidos en soluciones electrolíticas, entonces si una de estas soluciones es alcalina y la otra ácida, existirá el voltaje necesario para que haya corriente.

A partir de lo anterior, se entiende que en ambos electrodos suceden reacciones diferentes, lo cual está estrechamente relacionado a el pH de la solución en la que estos se encuentren, por lo que Lu¹¹⁷, hace la diferenciación de lo que sucede químicamente en cada parte de una PEC con un foto-ánodo de TiO_2 con etanol como sustrato, según la alcalinidad o acidez del medio: En un medio ácido o neutro, donde la cantidad de cationes H^+ es mayor, en el foto-ánodo predominan las reacciones de descomposición de etanol a acetaldehído, donde este a su vez reacciona con agua forma cationes H^+ (Reacción 53), para que en el cátodo, se recombinan en una reacción de reducción (Reacción 47). Por otro lado, en un medio

¹¹⁷ LU, Xihong, et al. Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. En: CHEMICAL SOCIETY REVIEWS. vol. 43, no. 22, p. 7581-7593

básico, en el foto-ánodo se adsorben los iones OH , quienes reaccionan con el etanol para generar agua (Reacción 46), que se reducirá a hidrógeno en el cátodo (Reacción 56).

Tabla 12. Reacciones en el ánodo y cátodo dependiendo el pH del medio

Nombre	Reacción
Reacción 53. Interacciones en el foto-ánodo en un medio ácido o neutral	$C_2H_5OH_{ads} + 2h^+ \rightarrow CH_3CHO_{ads} + 2H^+_{ads}$ $CH_3CHO_{ads} + 3H_2O + 10h^+ \rightarrow 2CO_{2ads} + 10H^+_{ads}$
Reacción 54. Interacción en el cátodo en un medio básico	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Fuente: Elaboración propia con base en LU, Xihong, et al. Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. En: CHEMICAL SOCIETY REVIEWS. vol. 43, no. 22, p. 7581-7593

Como se puede inferir, los electrodos son parte esencial de este método, por lo que han sido ampliamente estudiados para determinar los materiales, catalizadores y diseños más favorables para las PEC, reconociendo que puede haber combinaciones donde tanto el ánodo y el cátodo son fotosensibles, o solo uno de ellos, así Lu¹¹⁸ determina que hay siete factores que idealmente estos deben cumplir: Ser estables foto-químicamente, baja sobretensión para las reacciones de reducción y oxidación, excelente habilidad para absorber luz, separación adecuada entre sus bandas de conducción y valencia, buena conductividad y por último su material debe ser abundante y económico.

Diferentes especies han sido estudiadas como electrodos semiconductores, entre estas el óxido de titanio es de los más referenciados, pues tiene una naturaleza no tóxica, es económico y tiene una alta estabilidad química, sin embargo, aunque sea del que más información existe, su tasa de recombinación de e^- y h^+ es alta, a la vez que el espacio entre sus bandas es significativo y su absorción de luz es cercana a el espectro UV, lo que descarta en gran medida la posibilidad de usar luz solar o visible eficientemente¹¹⁹; por otro lado el óxido de tungsteno, ha sido también ampliamente estudiado, pero las desventajas son parecidas a las del TiO_2 , menciona Smets, quien por otro lado, dice que compuestos como $BiVO_4$, Fe_2O_2 y $\alpha-SiC$ demuestran un futuro promisorio¹²⁰, aunque los estudios de estos en materia de fotoelectroquímica no son muchos.

2.5.2.1. Desventajas. Los estudios realizados para producir hidrógeno a partir de la fotoelectroquímica utilizan generalmente lámparas que entregan la intensidad de luz adecuada en los lugares de la PEC necesarios, por lo que pasar el proceso a la realidad o escalar el proceso presenta varios inconvenientes¹²¹.

¹¹⁸ LU, Xihong, et al. Op. Cit. p. 7581-7593

¹¹⁹ Ibidém, p. 7581-7593

¹²⁰ SMETS, Arno; SMITH, Wilson and PEREZ, Paula. Introduction to Solar Energy. [Youtube]. 2018

¹²¹ AHMED, Mahmoud and DINCER, Ibrahim. Op. Cit. p. 2474-2507

Como desventajas para la fotoelectroquímica, se encuentran las mismas expresadas para la fotocatalisis, en cuanto a catalizadores y uso de otros compuestos con mejores desempeños para el método.

2.5.2.2. Perspectivas. La búsqueda de electrodos eficientes es imperativa para mejorar este método; Lianos¹²² asegura que compuestos como WO_3 , $BiVO_4$ y Fe_2O_3 merecen más atención que el tan estudiado en este campo TiO_2 , y que estos probablemente presenten una solución a las problemáticas encontradas con el dióxido de titanio.

Autores como Lianos, también mencionan la necesidad de escalar el actual método a niveles industriales, con el fin de encontrar posibles problemas que esto pueda traer para poder ir buscando sus respectivas soluciones, parecido a lo que se están enfrentando los científicos con las celdas fotovoltaicas actualmente.

Por otro lado, todo el avance realizado para la fotoelectroquímica del agua, puede aplicarse para otros sustratos, haciendo las modificaciones necesarias, como la investigación del etanol en los diferentes diseños desarrollados para celdas PEC con variaciones como la inclusión de celdas fotovoltaicas, pues son avances significativos que podrían hacer la diferencia.

2.5.3. Electrocatálisis. Al igual que lo explicado para los métodos foto-catalíticos, la electrocatálisis ha sido desarrollada y mayormente investigada con agua como sustrato, en la conocida electrolisis, uno de los procesos con mayores avances en cuanto a rendimiento junto con el reformado de vapor; sin embargo, las ventajas de usar compuestos orgánicos como el etanol son significativas, como se mencionó en el numeral 2.5.

La electrolisis de especies diferentes a el agua lleva en investigación cerca de 15 años¹²³, por lo que aún es considerada como una alternativa muy nueva que necesita gran cantidad de investigación, aun así, sus perspectivas son promisorias y el interés de la comunidad científica aumenta cada día.

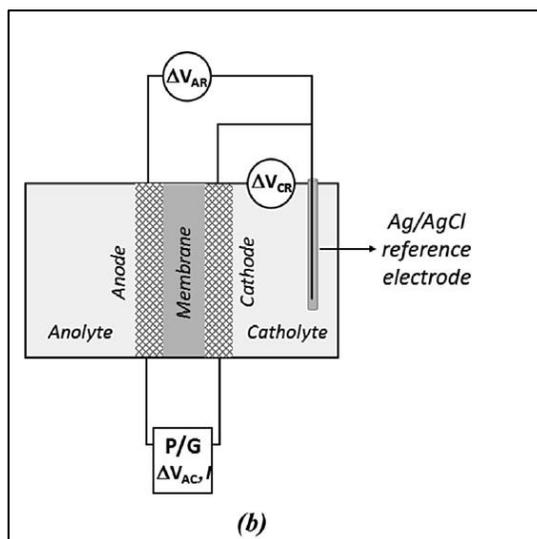
Este método utiliza celdas parecidas a las PEC, con diferencia que aquí se usará energía eléctrica en vez de lumínica como fuente energética externa, estas se denominan pilas electrolíticas de membranas de intercambio de protones (PEMEC) o pilas de intercambio de aniones (AEMEC)¹²⁴.

¹²² LIANOS, Panagiotis. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 210, p. 235-254

¹²³ MILLER, Hamish A.; LAVACCHI, Alessandro and VIZZA, Francesco. Storage of renewable energy in fuels and chemicals through electrochemical reforming of bioalcohols. En: CURRENT OPINION IN ELECTROCHEMISTRY. vol. 21, p. 140-145

¹²⁴ MILLER, Hamish A.; LAVACCHI, Alessandro and VIZZA, Francesco. Op. Cit. p. 140-145

Figura 27. Sistema electroquímico



Fuente. SAPOUNTZI, F. M., et al. (b) The corresponding electrical circuit is shown. The potentials of anode and cathode vs the Ag/AgCl reference electrode, ΔV_{AR} and ΔV_{CR} respectively, are used for the calculation of the anodic and cathodic overpotentials. A potentiostat/ galvanostat (P/G) is used for applying constant cell potentials between anode and cathode (ΔV_{AC}) while also measures the cell current, I . [imagen]. Hydrogen from electrochemical reforming of C1–C3 alcohols using proton conducting membranes. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 42, no. 16, p. 10762-10774

En la Figura 27 se pueden observar los elementos básicos de una pila electrolítica, los cuales son los electrodos, el analito y catolito, fuente de energía y una membrana que permitirá el intercambio de protones H^+ o aniones OH^- ; en el lado del ánodo, se alimentará la solución de etanol a ser oxidada y en el del cátodo una solución del electrolito escogido. Para las PEMEC, generalmente se trabajará con sistemas ácidos donde se promueva la oxidación del etanol en el ánodo, liberando protones que pasarán al cátodo a reducirse y formar hidrógeno, mientras, mientras que, en las AEMEC, se emplean sistemas alcalinos, para que el agua del catolito se reduzca formando H_2 e iones OH^- que luego en el ánodo reaccionarán con el etanol para formar especies como CH_3COO^- (Reacción 55)¹²⁵.

Reacción 55. Oxidación de etanol a acetato



Fuente: MILLER, Hamish A.; LAVACCHI, Alessandro and VIZZA, Francesco. Storage of renewable energy in fuels and chemicals through electrochemical reforming of bioalcohols. En: CURRENT OPINION IN ELECTROCHEMISTRY. vol. 21, p. 140-145

¹²⁵ Ibidém, p 140-145

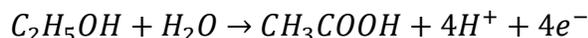
Miller¹²⁶ afirma que usar PEMEC es energéticamente más favorable que AEMEC, pues la demanda energética para producir electrolitos básicos es mayor que la necesaria para obtener electrolitos ácidos, por lo que la razón entre la energía obtenida en el hidrógeno producido y la invertida sería mayor; lo cual puede ser uno de los motivos por los que el reformado electroquímico de etanol ha sido mayormente estudiado en PEMEC.

De acuerdo a lo anterior, Lamy¹²⁷, sintetiza varios estudios sobre el mecanismo de reacción del etanol (Figura 28) en una PEMEC, sobre catalizadores basados en *Pt*, con el fin de poder entender mejor esta metodología: El etanol se adsorbe en el ánodo, donde puede descomponerse a acetaldehído (Reacción 56) o reaccionar con agua y obtener ácido acético (Reacción 57), sin embargo, debido al potencial del electrodo y las modificaciones realizadas al electro-catalizador, se favorecerá uno de los dos caminos.

Reacción 56. Oxidación de etanol a acetaldehído en una PEMEC



Reacción 57. Oxidación de etanol a ácido acético en una PEMEC



Fuente: LAMY, Claude; COUTANCEAU, Christophe and BARANTON, Stéve. Chapter four - Production of hydrogen by the electrocatalytic oxidation of low-weight compounds (HCOOH, MeOH, EtOH). Academic Press, 2020. 37-79

Con catalizadores basados en *Pt*, se promueve la formación de acetaldehído al adsorberse el etanol en la superficie catalítica, donde se rompen los enlaces *C-H* y *O-H* con un potencial mínimo en los electrodos de 0.8V respecto a el RHE. Más adelante el acetaldehído se adsorbe, liberando H^+ , y generando acetil adsorbido que puede tomar dos caminos: Reaccionar con iones OH^- y formar ácido acético o que se rompa su enlace *C-C* generando CO_2 y CH_4 , lo cual se evidencia en la Figura 28. La ruta a seguir del acetil adsorbido, depende del potencial del electrodo a la vez que, del catalizador y sus modificaciones, para lo que se ha encontrado que metales como *Ru*, *Sn* y *Mo* promueven su oxidación¹²⁸.

Además del catalizador, otros factores importantes en el reformado electroquímico es el consumo energético real para producir hidrógeno, el cual está directamente relacionado con dos factores: la temperatura del proceso y el potencial de los electrodos, donde para el primero, entre mayor sea, el rendimiento de la PEMEC es mejor¹²⁹ aunque esto implique suministrar más energía al sistema, sin embargo,

¹²⁶ MILLER, Hamish A.; LAVACCHI, Alessandro and VIZZA, Francesco. Op. Cit. p. 140-145

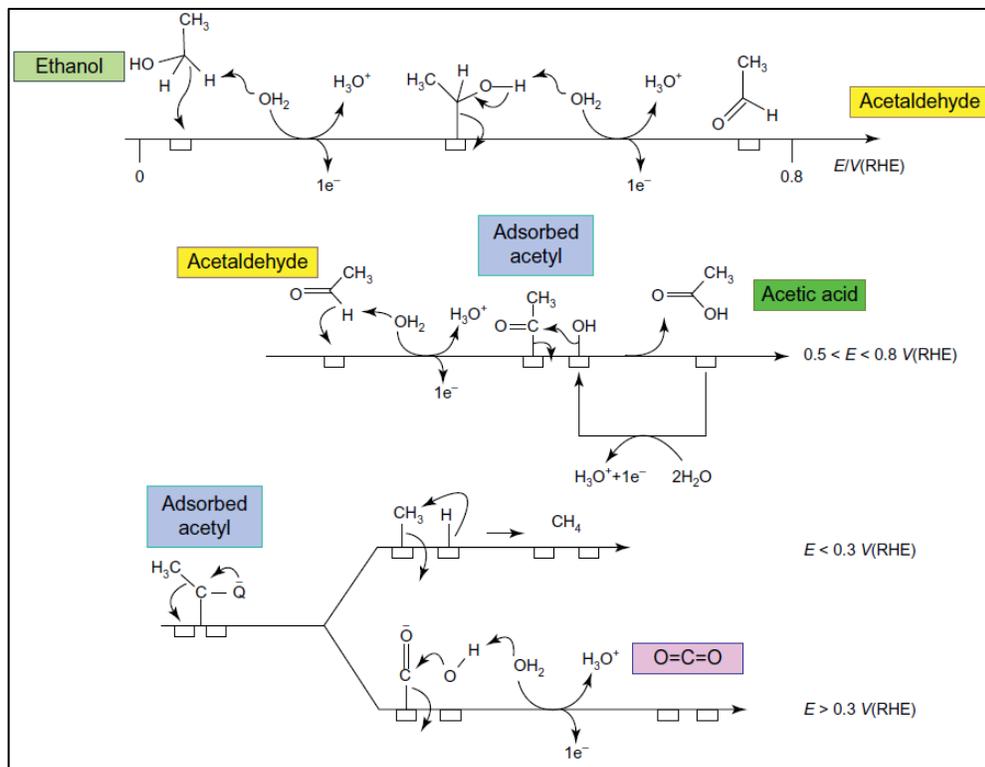
¹²⁷ LAMY, Claude; COUTANCEAU, Christophe and BARANTON, Stéve. Chapter four - Production of hydrogen by the electrocatalytic oxidation of low-weight compounds (HCOOH, MeOH, EtOH). Academic Press, 2020. 37-79

¹²⁸ Ibidém, p. 37-79

¹²⁹ EHTESHAMI, S. Mohsen Mousavi, et al. Numerical investigations on ethanol electrolysis for production of pure hydrogen from renewable sources. En: APPLIED ENERGY. vol. 170, p. 388-393

experimentalmente mantienen temperaturas de operación cercanas a la ambiental o menores a 90°C.

Figura 28. Mecanismo de reacción para la oxidación de etanol electrocatalítica en medio ácido

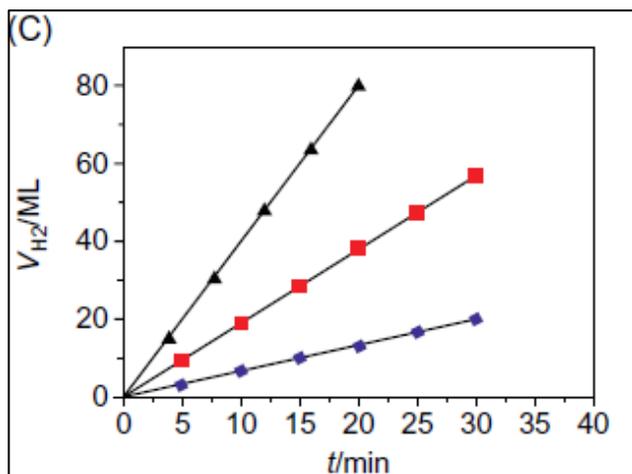


Fuente. LAMY, Claude; COUTANCEAU, Christophe and BARANTON, Stéve. Proposed mechanism for the electrocatalytic oxidation of ethanol on a Pt-based electrode in acidic medium [imagen]. Chapter six - Conclusions. Academic Press, 2020. 113-116

En cuanto al potencial de los electrodos, igual que la fotoelectroquímica, al aumentar el potencial, mayor consumo energético, aunque, también mayor densidad de corriente, que traduce más hidrógeno producido, pues el volumen de H_2 generado sigue la ley de Faraday, donde depende solo de la intensidad de corriente y el tiempo de electrolisis, más no de la concentración de etanol, como lo demostró Lamy¹³⁰ en la Figura 29, que representa el volumen de hidrógeno en el tiempo con diferentes densidades de corriente, pero una misma concentración de etanol.

¹³⁰ LAMY, Claude; COUTANCEAU, Christophe and BARANTON, Stéve. Op. Cit. p. 37-79

Figura 29. Volumen de hidrógeno a diferentes corrientes aplicadas



Fuente: LAMY, Claude; COUTANCEAU, Christophe and BARANTON, Stéve. "Hydrogen evolution at different current densities for the PEMEC (0.5M H₂SO₄, Pt/C, N117, (A) Pt/C, (B) Pt_{0.9}Sn_{0.1}/C, (C) Pt_{0.86}Sn_{0.10}Ru_{0.04}/C, 2M CH₃CH₂OH) (V_{inicial}=1L, Flow rate=2mL minute⁻¹) at 20°C. (▼) j=20 mA cm⁻², (■) j=50 mA cm⁻², and (▲) j=100 mA cm⁻² [imagen]. Chapter four - Production of hydrogen by the electrocatalytic oxidation of low-weight compounds (HCOOH, MeOH, EtOH). Academic Press, 2020. 37-79

2.5.3.1. Desventajas. Al igual que la fotocatalisis y la fotoelectroquímica, el reformado electroquímico ha sido investigado con diferentes sustratos, donde se encuentra nuevamente a el metanol como mejor opción, pues la oxidación del etanol en el ánodo es muy lenta, con un máximo encontrado de 250 mA/cm², comparado con 2 A/cm² del metanol¹³¹. Además, la mayor eficiencia de etanol obtenida en una PEMEC es del 18%, la cual es menor a un 30% del metanol y mucho menor a las obtenidas en la electrolisis del agua de 60-80%.

Por otro lado, un concepto que debería ser aplicado a todos los métodos presentados en este trabajo es el retorno de energía de la energía invertida (EROEI) (Ecuación 6), pues es lógico que la cantidad de kJ obtenidos en un proceso de producción de energía debe ser mucho mayor a los kJ invertidos en este, así, Miller¹³² reviso lo anterior, para encontrar que en un proceso como el reformado electroquímico del etanol, se debe obtener un EROEI mayor a 5.1, sin embargo, actualmente este proceso alcanza poco menos de 1, teniendo en cuenta diferentes variables como el electrolito usado; esto, demuestra la necesidad de mejorar el proceso descrito, pues el consumo energético del mismo debe ser mucho menor.

¹³¹ MILLER, Hamish A.; LAVACCHI, Alessandro and VIZZA, Francesco. Op. Cit. p. 140-145

¹³² Ibidém, p. 140-145

Ecuación 6. Retorno de energía de la energía invertida

$$EROEI = \frac{\text{Energía útil obtenida en la fuente energética}}{\text{Energía total invertida para obtener la fuente energética}}$$

Fuente: MILLER, Hamish A.; LAVACCHI, Alessandro and VIZZA, Francesco. Storage of renewable energy in fuels and chemicals through electrochemical reforming of bioalcohols. En: CURRENT OPINION IN ELECTROCHEMISTRY. vol. 21, p. 140-145

Para analizar lo anterior se debe tener en cuenta que la energía de producción de etanol puede variar con las innovaciones que esta está presentando en la actualidad, como el uso de desechos; también, que el etanol producido, en un futuro tendrá muchos más usos que solo la producción de hidrógeno, lo que hará que el consumo energético de su producción disminuya para el EROEI del método del reformado electroquímico y haga más viable el mismo.

2.5.3.2. Perspectivas. Según lo anteriormente explicado, el etanol no parece ser el mejor sustrato para el reformado electroquímico, sin embargo, a comparación del metanol, este no es tóxico y en la sección 2.5 se explica porque su uso es más favorable al del agua; además se están realizando investigaciones y avances significativas en materia de mejorar el reformado electroquímico del etanol, con el fin de hacerlo un mejor candidato.

Entre los estudios, se encuentra el desarrollo de sistemas electroquímicos sin membranas, para facilitar el proceso, disminuir sus costos y consumo energético total, como lo estudio Ruiz-López¹³³ quien construyó una celda con estas características y consiguió producir hidrógeno a partir de etanol de manera satisfactoria.

Por otro lado, Ruiz¹³⁴ está aplicando las ventajas de la electroquímica para producir hidrógeno a partir de etanol con el reformado de vapor a más bajas temperaturas, lo que también puede demostrar una idea de hacia donde se orienta la tecnología para buscar los mejores resultados posibles.

¹³³ RUIZ-LÓPEZ, Estela, et al. Electrochemical reforming of ethanol in a membrane-less reactor configuration. En: CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. vol. 379, p. 122289

¹³⁴ LÓPEZ, Estela Ruiz; DORADO, Fernando and DE LUCAS-CONSUEGRA, Antonio. Electrochemical promotion for hydrogen production via ethanol steam reforming reaction. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 243, p. 355-364

Cuadro 1. Resumen de métodos de obtención de hidrógeno a partir de etanol

	°T (°C)	P (MPa)	Fuente de energía	Reacción total	Variables clave
Reformado en fase acuosa	200-250	3.2	Térmica	$C_2H_5OH(l) + 3H_2O(l) \rightarrow 2CO_2(g) + 6H_2(g)$	Sustrato usado, catalizador, presión
Reformado de vapor	600-873	0.1	Térmica	$C_2H_5OH(g) + 3H_2O(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 6H_2(g)$	Catalizador, temperatura, concentración alimento
Reformado alcalino mejorado	220	2.7-5.4	Térmica	$C_2H_5OH(g) + 4NaOH + H_2O(g) \rightarrow 2Na_2CO_3(s) + 6H_2(g)$	pH, sustancia alcalina, presión, catalizador
Reformado seco	550-850	0.1	Térmica	$C_2H_5OH(g) + CO_2(g) \rightarrow 3H_2(g) + 3CO(g)$	Temperatura, presión, catalizador, concentración alimento
Oxidación parcial	600-1200	0.1	Química	$C_2H_5OH(g) + 1.5O_2(g) \rightarrow 3H_2(g) + 2CO(g)$	Temperatura, catalizador, proporciones en alimentación
Reformado autotermico	400-650°C	0.1	Química	$C_2H_5OH + 0.61O_2 + 1.78H_2O \rightarrow 4.78H_2 + 2CO_2$	Temperatura, proporciones en alimentación, catalizador
Fotocatalisis	20-30	0.1	Luminica y electrica	$C_2H_5OH(l) + 3H_2O(l) \xrightarrow{h\nu} 2CO_2(g) + 6H_2$	pH, electrodos, electrolitos, voltaje
Fotocatálisis	20-30	0.1	Luminica	$C_2H_5OH(l) + 3H_2O(l) \xrightarrow{h\nu} 2CO_2(g) + 6H_2$	Fotocatalizador, pH, concentración sustrato
Electrocatalisis	20-90	0.1	Electrica	$C_2H_5OH(l) + 3H_2O(l) \rightarrow 2CO_2(g) + 6H_2(g)$	pH, electrodos, electrolito, voltaje, membrana, temperatura
Deshidrogenación	100-300	0.1	Térmica	$C_2H_5OH \rightarrow CH_xO_y + zH_2$	Productos, catalizador, temperatura
Gasificación de agua en estado súper crítico	500-800	22.1	Térmica	$C_2H_5OH(g) + 3H_2O(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 6H_2(g)$	Temperatura, concentración alimento, presión, pH, tiempo de residencia
Reformado de vapor promovido por un campo electrico	150-400	0.1	Térmica y electrica	$C_2H_5OH(g) + 3H_2O(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 6H_2(g)$	Corriente, catalizador, temperatura
Reformado de vapor y autotermico en solución acuosa de Urea	700-900	0.1	Térmica	$aC_2H_5OH + bUrea + cH_2O + dO_2 \rightarrow eC_2H_2 + fCO_x + gH_2$	Proporciones en el alimento, temperatura y concentración de Urea

Fuente: Elaboración propia

2.6. COMPARATIVO DE MÉTODOS

Todos los métodos anteriormente explicados tienen sus ventajas y desventajas, algunas más importantes que otras, pero aun así se puede considerar que la obtención de hidrógeno a partir de etanol va por muy buen camino.

Con el fin de sintetizar un poco todo lo explicado en este capítulo, se realizó una tabla resumen (Cuadro 1), donde se especifican las condiciones de temperatura y presión mayormente utilizadas para los procesos, el origen de su energía, la reacción global y las variables clave del proceso; en este último aspecto, se tiene claro el hecho de que variables como temperatura, presión, pH, catalizador y concentraciones son de suma importancia para cualquier proceso químico, sin embargo, su nivel de inferencia en cada método es diferente, para lo que sería necesario realizar análisis más rigurosos estadísticos para determinar la relación de cada variable, sin embargo, en este caso se tomaron como factores clave, aquellos más mencionados y estudiados en la biografía referente a cada método.

Ahora, para realizar el comparativo entre métodos, se realizó una matriz de decisión Pugh (Figura 31) donde se determinó un puntaje específico para las variables que repetidamente los autores de los diferentes métodos consideraban de mayor significancia, las cuales son tanto cuantitativas como cualitativas, donde aquellos procesos con puntajes mayores serán considerados como los de mejores perspectivas para una pronta aplicación, según la metodología Pugh, donde se asignarán valores de -1, 0 y 1, dependiendo si el método en cuestión comparado con una base ideal (método ideal de producción de hidrogeno a partir de etanol) se encuentra en ventaja, igualdad de condiciones o en desventaja. En la Tabla 13, se puede identificar el puntaje asignado según cada variable en estudio.

Tabla 13. Calificación Pugh para cada variable

Calificación Pugh	-1	0	1
Temperatura (°C)	400<	101-400	25-100
Presión (MPa)	20<	<5,4	0,1
Interés científico (documentos)	<300	300-999	1000<
Uso industrial actual	No	Otro	Etanol
Facilidad de realizar lab	Baja	Media	Alta
Subproductos valiosos	No	Si	-
Pureza del H ₂ producido	Baja	Media	Alta
Fuente de energía	Térmica	Eléctrica	Lumínica
Uso de catalizadores	Si	-	No
Rendimiento H ₂ obtenido	<50%	50-70%	70%<
H ₂ teórico (mol)	<4	4-6	6<
Otros reactivos	Si	-	No
Solución a otros problemas	No	-	Si
Otros sustratos renovables	Si	-	No

Fuente: Elaboración propia

Adicional a lo anterior, cabe mencionar que la matriz realizada es proporcional al estado de arte actual de los procesos estudiados, por lo que el momento en que se

considera esta, puede variar sus resultados, razón por la que se explicara cada punto a continuación, para tener una comparación más completa, de lo analizado hasta el momento.

2.6.1. Temperatura. Al inicio de este capítulo se presentó la Figura 9 donde se podían apreciar las diferentes temperaturas usadas en cada método, encontrando que la mayoría de estos usan valores mayores a 400°C, sin embargo, hay algunos procesos que se mantienen a temperatura ambiente.

La importancia de esta variable radica en el hecho que la temperatura es proporcional al consumo energético, además que tanto en el laboratorio como industrialmente, puede significar el uso de intercambiadores de calor externos y sistemas de recuperación que conllevarían a unidades más grandes de proceso.

En la matriz de decisión, como se mostró en la Tabla 13, se estableció que aquellos procesos con temperaturas de operación mayores a 400°C tendrán un valor de -1, entre 101-400°C de 0 y 25-100°C de 1; encontrando que los únicos procesos con el valor máximo son la foto-electrocatalisis, fotocatalisis y electrocatalisis, pues como se mencionó, estos operan a temperatura ambiente o menores a 90°C.

Por otro lado, métodos como el reformado en fase acuosa, alcalino mejorado, deshidrogenación y reformado de vapor promovido por un campo eléctrico, consiguen operar en temperaturas consideradas en este documento como intermedias, es decir que, se esperaría su consumo energético y unidades de proceso no sea tan grandes.

Ya los reformados de vapor, seco, autotérmico, la oxidación parcial, la gasificación de agua en estado súper crítico y el ESR y ATR en solución de Urea, usan temperaturas superiores a 400°C, lo cual favorece sus reacciones, pero no un proceso a nivel industrial o de laboratorio.

2.6.2. Presión. La presión no fue muy discutida en los métodos explicados, pues varios estudios termodinámicos¹³⁵ han determinado que la producción de hidrógeno se ve favorecida a bajas presiones, por lo que usar presión ambiental es lo más conveniente si no se quiere incurrir en el uso de presiones al vacío, que igualmente no han sido tan estudiadas.

Aun así, métodos como el de fase acuosa y alcalino mejorado, al querer llevar sus reacciones con soluciones líquidas a temperaturas superiores a 100°C, deciden aumentar su presión, o en el caso de la gasificación de agua en estado súper crítico, necesita alcanzar condiciones súper críticas del agua, lo cual se consigue luego de los 20MPa.

Mantener presiones elevadas, no solo conlleva la necesidad de materiales resistentes a estas, sino que, hace los procesos más complejos, con mayor

* Base de datos bibliográfica de resúmenes y citas de revistas científicas (www.scopus.com)

¹³⁵ HAYNES, Daniel J. and SHEKHAWAT, Dushyant. Op. Cit. p. 129-190.

consumo energético que aquellos a presión ambiental, razón por la que se le otorgó un valor de -1 a métodos a 0.1MPa, de 0 para presiones menores a 5.4MPa y 1 para las mayores a 20MPa.

2.6.3. Interés científico. Cuantificar esta variable tiene varios desafíos, pues buscar información científica sobre cada método depende de aspectos como la plataforma usada, las palabras y métodos de búsqueda, el idioma, entre otras, por lo que se usó la base de datos de referencias bibliográficas Scopus*, pues se considera contiene gran número de información sobre documentos en diversas plataformas, además que permite filtrar por años y palabras clave. Así que se buscó cada método, según denominación más común en inglés (Tabla 14), para el periodo de tiempo entre 2015-2020 que tuvieran como palabra clave “hydrogen”.

De acuerdo a la cantidad de documentos encontrados, se asumió su nivel de interés científico, aunque, se tiene claro que estos números son solo un aproximado que pueden no ser confiables, aun así, en el ejercicio de búsqueda de información para la descripción de cada método, se encontró que las proporciones entregadas por el método empleado, son cercanas a la realidad y aunque hayan métodos conocidos y ampliamente estudiados, no necesariamente van enfocados a el etanol o producción de hidrógeno, como es el caso de la foto-electrocatalisis.

Tabla 14. Búsqueda de métodos en Scopus

Método	Frase de búsqueda
Foto-electrocatalisis	Ethanol photoelectrochemistry
Gasificación de agua en estado súper crítico	Ethanol supercritical water gasification
Reformado alcalino mejorado	Ethanol alkaline enhanced reforming
Reformado autotérmico	Ethanol autothermal reforming
Reformado en fase acuosa	Ethanol aqueous phase reforming
Fotocatalisis	Ethanol photocatalyst
Reformado seco	Ethanol dry reforming
Deshidrogenación	Ethanol Dehydrogenation
Oxidación parcial	Ethanol partial oxidation
Electrocatalisis	Ethanol electrochemistry
Reformado de vapor	Ethanol steam reforming

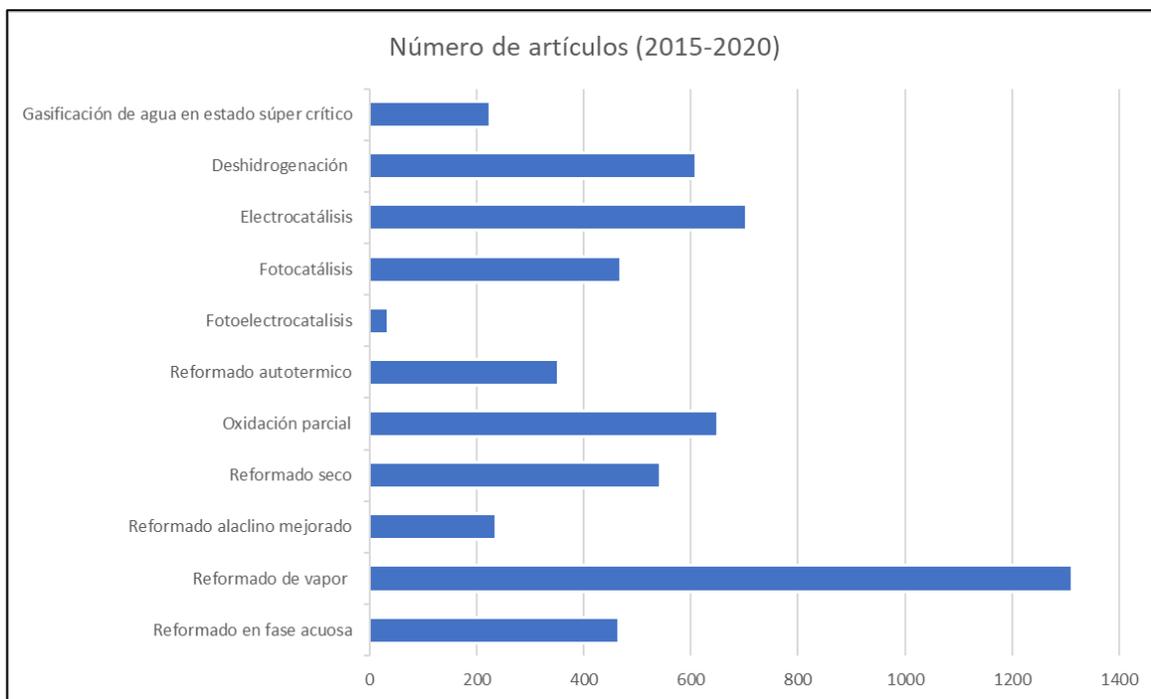
Fuente: Elaboración propia

Según lo anterior, se pudo realizar la Figura 30, la cual es un diagrama de barras que se obtuvo al comparar el número de resultados de búsqueda arrojados por la plataforma Scopus de cada método luego de consultar según las especificaciones mencionadas. En esta se percibe que efectivamente el reformado de vapor es significativamente el método más mencionado por los autores, seguido por la electrocatalisis, oxidación parcial y deshidrogenación; y en último lugar está la foto-electrocatalisis y la gasificación de agua en estado súper crítico.

Los métodos de reformado de vapor modificados no fueron considerados en este estudio, pues fueron artículos únicos selectos para este documento, por lo que evidentemente su interés científico no es muy alto.

Para la matriz de decisión, el interés científico se considera importante, pues para realizar uno de estos métodos a nivel laboratorio, sus antecedentes y estado del arte es relevante, permitiendo tener mayor información y un punto de partida más claro. Según esto, aquellos métodos con más de 1000 documentos relacionados a su tema se les dio un valor 1, entre 300-900 documentos el valor de 0 y menos de 300 documentos -1.

Figura 30. Interés científico de los métodos



Fuente: Elaboración propia

2.6.4. Uso industrial actual. Algunos de los métodos explicados, ya están siendo actualmente usados en la industria, lo que les da ventaja sobre los demás, pues esto demuestra que la metodología es lo suficientemente robusta para ser aplicada a gran escala, cumpliendo con todos los requerimientos que esto conlleva.

Adicionalmente, al ser procesos previamente escalados, hay dificultades como diseño de reactores y de proceso que han sido abordados satisfactoriamente, dando antecedentes importantes a el método; sin embargo, el uso de un sustrato diferente puede cambiar significativamente estos procesos ya establecidos, razón por la que se le otorga solo un valor de 0 en la matriz de decisión, dejando el valor máximo únicamente a aquellos procesos industriales que utilicen etanol, aunque a gran escala, ninguno de los métodos mencionados es usado con este alcohol como sustrato.

El reformado de vapor de metano es el método actual para producir hidrógeno, el cual ha sido base para todos los estudios de etanol; por otro lado, el reformado seco,

aunque no sea usado actualmente, tiene una planta piloto para el reformado seco de metano por parte de Linde¹³⁶ (empresa importante en la industria de producción de gases), lo que hace que este tenga cierto avance en el tema. Ya en cuanto a la oxidación parcial y reformado autotérmico son usados igualmente en la industria, como ejemplo esta la compañía Air Liquide¹³⁷ (importante empresa en la industria de producción de gases) quien los usa para producir gas de síntesis a partir de metano.

Por otro lado, la electrocatálisis es usada actualmente en procesos como la electrodeposición y el galvanizado, que, aunque no son destinados a producir hidrógeno, emplean el mismo fundamento industrialmente, lo que puede llegar a dar avances estructurales o de posibles obstáculos para su escalamiento. En cuanto a la fotocatalisis, esta es usada en procesos llamados oxidación foto-catalítica, donde busca tratar efluentes industriales.

La deshidrogenación, es usada para producir olefinas a partir de hidrocarburos¹³⁸, también es usada en la producción de parafina y otros compuestos aromáticos; además la producción de compuestos como acetaldehído y ácido acético ha sido ampliamente estudiada por años a escala industrial, por lo que esta tecnología cuenta con grandes antecedentes.

2.6.5. Facilidad de realizar en el laboratorio. El principal objetivo de la matriz de decisión, es determinar el método a usar para proponer un sistema de producción de hidrógeno a partir de etanol a escala laboratorio, por lo tanto, la facilidad de llevar a cabo en el laboratorio fue tomada en cuenta, pues es un factor clave y determinante en muchos casos.

Dos aspectos que se tuvieron en cuenta fue la presión a utilizar y el número de corrientes a alimentar al proceso, por lo tanto, los procesos que involucra alimentar al menos dos corrientes, se clasificaron con facilidad media, al igual que aquellos que usan presiones superiores a la ambiental.

En cuanto a la foto-electrocatalisis y fotocatalisis, se clasificaron con facilidad baja, pues como era expresado por algunos autores, como Ahmed¹³⁹, llevar estos procesos a la práctica es desafiante, pues deben darse las interacciones correctas entre la luz solar, los electrodos y la solución electrolítica del sustrato.

2.6.6. Subproductos valiosos. Como se explicaba en el método de deshidrogenación, que un proceso tenga dos productos principales con valor comercial, le da ventajas, pues se encuentran ingresos de ambos lados, sin

¹³⁶ Linde. Innovative dry reforming process. [Consultado el Julio2020]. Disponible en: <https://www.linde-engineering.com/en/innovations/innovate-dry-reforming/index.html>

¹³⁷ Air Liquide. Oxidación parcial del gas natural Gas POX. [Consultado el Julio2020]. Disponible en: <https://www.engineering-airliquide.com/es/oxidacion-parcial-gas-natural-gas-pox>

¹³⁸ NAWAZ,Zeeshan. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review. En: REVIEWS IN CHEMICAL ENGINEERING. vol. 31, p. 413–436

¹³⁹ AHMED,Mahmoud and DINCER,Ibrahim. Op. Cit. p. 2474-2507

embargo, se les da solo valor de 0 a aquellos que tienen este tipo de característica, pues, aunque sea positivo económicamente, si el objetivo es suplir la demanda energética por medio de hidrógeno, estos procesos ofrecen menores volúmenes de este gas.

Los métodos de oxidorreducción a partir de etanol, en su estado de arte actual, no consiguen deshidrogenar el etanol por completo, dando subproductos como acetaldehído, razón por la que se les otorga un puntaje de 0.

2.6.7. Pureza del hidrógeno producido. Una de las principales dificultades para emplear hidrógeno como vector de energía, es el almacenamiento de este, pues es necesario comprimirlo a altas presiones y al poseer baja densidad energética por unidad de volumen, se necesitarían grandes tanques para comparar su potencial energético con combustibles actuales, lo cual es una de las razones por las que se propone el etanol; pero independiente a esto, los coproductos de la mayoría de procesos, son gases como CO_2 , CO y CH_4 , que aportarían a tener volúmenes más grandes de gas a comprimir.

También, algunos de los procesos donde se emplearía la energía del hidrógeno pueden llegar a ser sensibles a impurezas, haciendo que se necesite H_2 de alta pureza.

Según lo anterior, si se busca tener una corriente de salida únicamente compuesta por hidrógeno, sería necesario someter el gas producido de los métodos a costosos procesos de separación, tanto energéticos como económicos; por lo tanto, aquellos métodos que producen hidrógeno puro tienen ventajas significativas.

Para todas las metodologías propuestas, solo los procesos que involucran la electrocatálisis ofrecen una corriente de hidrógeno puro, pues este es el único producto del ánodo.

En cuanto a los procesos con altas presiones, se les dio una valoración de pureza media, pues en las condiciones que trabajan, compuestos como el agua de la salida sale directamente en estado líquido, reduciendo un paso de separación de este tipo de productos.

2.6.8. Fuente de energía. Todos los métodos estudiados necesitan de una fuente de energía que haga posibles sus reacciones, y esta puede ser térmica, química, eléctrica y/o lumínica, por lo que se les dio puntajes según la que usan, pues al proponer etanol como una fuente renovable y el hidrógeno como una energía limpia, es necesario que el método de producción de este sea igualmente amigable con el ambiente y eficiente.

La energía lumínica es aquella con mayor puntaje, pues no solo es “gratis”, sino también entrega suficiente energía a diario al planeta como para suplir su demanda energética, sin embargo, debe ser debidamente explotada y almacenada en combustibles como el hidrógeno.

En cuanto a la energía eléctrica, se puede considerar mejor que la térmica, pues tiene mejores eficiencias, es decir, mayor parte de ella puede ser convertida en trabajo, a diferencia de la otra.

Para el reformado autotérmico y oxidación parcial, estas obtienen su energía de la combustión del etanol con el oxígeno, lo que se considera energía química, que ayuda a que se lleve a cabo la reacción, sin necesidad de fuentes de calor externa, razón por la que se les da un puntaje de 0.

2.6.9. Uso de catalizadores. Para la mayoría de métodos, el desarrollo de catalizadores es necesario para que estos puedan tener un buen rendimiento, pues son un factor clave, sin embargo, si pudiera haber un método que no necesite el uso de estos, aceleraría su desarrollo y posible uso industrial, aunque otras variables se verían afectadas, aun así, para la matriz de decisión no se tuvo en cuenta estas consecuencias.

De los métodos estudiados, el único que ha sido considerado sin catalizadores es la gasificación de agua en estado súper crítico, aunque los autores reconozcan que el uso de catalizadores podría conllevar a condiciones de proceso más flexibles.

2.6.10. Rendimiento del hidrógeno obtenido e hidrógeno teórico. En la matriz de decisión se le otorga calificaciones a el rendimiento de hidrógeno (Ecuación 7) máximo obtenido de cada método según la documentación consultada, donde se homogenizaron las unidades y se tomaron como moles teóricas las estequiométricas de la reacción ideal total de cada método (Tabla 15). (Ver Anexo A para cálculos de homogenización de información)

Ecuación 7. Rendimiento de hidrógeno

$$\text{Rendimiento } H_2 = \frac{\text{moles de } H_2 \text{ producidas}}{\text{moles de } H_2 \text{ teóricas}} * 100\%$$

Fuente: Elaboración propia

Adicional al rendimiento, se les dio un puntaje adicional a las moles teóricas de hidrógeno que idealmente se pueden obtener, donde aquellos métodos con más de 6 moles obtienen 1 punto, entre 4 y 6 moles, obtienen 0 puntos y menor a 4 moles, -1 punto.

2.6.11. Otros reactivos. Esta variable hace referencia a el uso de reactivos adicionales al etanol diferentes a el agua, dióxido de carbono u oxígeno, pues adicionar más compuestos hace que el proceso sea más complejo y tenga más variables para ser investigadas; además que el uso de estos, aumentaría la energía total invertida para producir hidrógeno.

Métodos como el reformado alcalino mejorado, foto-electroquímica, fotocátalisis, electrocátalisis, ESR y ATR con Urea, obtuvieron el valor mínimo, pues usan compuestos como modificadores de pH (*NaOH*, *KOH*), electrolitos y Urea.

Tabla 15. Rendimiento a hidrógeno de los métodos

Método	Moles teóricas ($\text{molH}_2/\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	Rendimiento obtenido	Fuente
Foto-electrocatalisis	6	<1%	(1)
Gasificación de agua en estado súper crítico	6	65%	(2)
Reformado alcalino mejorado	6	-	-
Reformado autotérmico	4.78*	73%	(3)
Reformado en fase acuosa	6	7%	(4)
Fotocatálisis	6	11%	(5)
Reformado seco	3	87%	(6)
Deshidrogenación	1	62.9%**	(7)
Oxidación parcial	3	95%	(8)
Electrocatalisis	6	33%	(9)
Reformado de vapor	6	93.3%	(10)
Reformado de vapor promovido por um campo elétrico	6	30%	(11)
ESR en solución acuosa de Urea	9	91%	(12)
ATR en solución acuosa de Urea	7.78*	81%	(12)

* $\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.61$ molar. **Rendimiento de acetaldehído, asumiendo condiciones ideales donde se producen iguales cantidades molares de H_2

Fuente: Elaboración propia con base en (1) ADAMOPOULOS, Panagiotis M., et al. Photoelectrocatalytic Hydrogen Production Using a TiO_2/WO_3 Bilayer Photocatalyst in the Presence of Ethanol as a Fuel. 2019., (2) FERREIRA-PINTO, Leandro, et al. Experimental basic factors in the production of H_2 via supercritical water gasification. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 47, p. 25365-25383, (3) RODRÍGUEZ, César; MORENO, Sonia and MOLINA, Rafael. Oxygen mobility and its relationship with the oxidative steam reforming of ethanol (OSRE). En: APPLIED SURFACE SCIENCE. vol. 485, p. 293-303, (4) CORONADO, Irene, et al. Aqueous-phase reforming of Fischer-Tropsch alcohols over nickel-based catalysts to produce hydrogen: Product distribution and reaction pathways. En: APPLIED CATALYSIS A: GENERAL. vol. 567, p. 112-121, (5) TIJARE, S., et al. Synthesis and visible light photocatalytic activity of nanocrystalline PrFeO_3 perovskite for hydrogen generation in ethanol-water system. En: JOURNAL OF CHEMICAL SCIENCES. vol. 126, p. 517-525, (6) YU, Jie; ODRIOZOLA, José A. and REINA, Tomas R. Dry Reforming of Ethanol and Glycerol: Mini-Review. En: CATALYSTS. vol. 9, no. 12, p. 1015, (7) OB-EYE, Jeerati; PRASERTHDAM, Piyasan and JONGSOMJIT, Bunjerd. Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Different Metals Supported on Carbon Catalysts. 2019., (8) GHASEMZADEH, Kamran; JALILNEJAD, Elham and SADATI TILEBON, Seyyed Mohamad. Chapter 12 - Hydrogen Production Technologies from Ethanol. En: BASILE, Angelo, et al ed. Ethanol. Elsevier, 2019. 307-340 p., (9) LAMY, Claude; COUTANCEAU, Christophe and BARANTON, Stéve. Chapter six - Conclusions. Academic Press, 2020. 113-116, (10) SOHN, Hyuntae, et al. Oxygen Mobility in Pre-Reduced Nano- and Macro-Ceria with Co Loading: An AP-XPS, In-Situ DRIFTS and TPR Study. En: CATALYSIS LETTERS. vol. 147, no. 11, p. 2863-2876, (11) OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. Low Temperature Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over Supported Metal Catalysts in an Electric Field. En: JOURNAL OF THE JAPAN PETROLEUM INSTITUTE. Nov 1, vol. 62, no. 6, p. 264-271 y (12) WU, Horng-Wen and LIN, Ke-Wei. Hydrogen-rich syngas production by reforming of ethanol blended with aqueous urea using a thermodynamic analysis. En: ENERGY. vol. 166, p. 541-551

2.6.12. Solución a otros problemas. Todos los métodos presentados buscan suplir la demanda energética del futuro con hidrógeno, para dejar las fuentes fósiles, sin embargo, algunos de ellos, también son solución a otros problemas ambientales, como el reformado seco al ser una alternativa para darle uso a las emisiones de CO_2 y a su vez disminuir la cantidad de este gas en la atmosfera. Por otro lado, el reformado en fase acuosa, alcalino mejorado y la gasificación de agua en estado súper crítico, han sido enfocadas a el tratamiento de efluentes de varias industrias, para a partir de estos desechos líquidos producir hidrógeno.

De acuerdo a lo anterior, se dio el puntaje máximo a los métodos que buscan solucionar otros problemas, pues su uso daría un beneficio mayor.

2.6.13. Otros sustratos renovables. El etanol ha surgido como una fuente renovable con buenas perspectivas para la producción de hidrógeno, sin embargo, hay otros compuestos como el metanol o glicerol, etc., que también han sido altamente estudiados en los métodos de producción de hidrógeno expuestos, pues igualmente provienen de fuentes diferentes a las fósiles; por lo que encontrar comparaciones entre estos alcoholes es bastante fácil. Según esto, para aquellos métodos donde hay otros sustratos renovables con mejores resultados en cuanto a producción de hidrógeno, que el etanol, se les dio un puntaje menor, pues al tener mejores expectativas, serán mayormente estudiados con estos otros sustratos y puede que en verdad el etanol no sea la mejor opción para estos.

2.7. MATRIZ DE DECISIÓN PUGH

A partir de las variables anteriormente explicadas, y otorgando los puntajes mencionados, se obtiene la matriz de decisión Pugh de la Figura 31, donde es posible evidenciar que el método con mejores perspectivas para proponer en este documento es el reformado de vapor, pues obtiene un puntaje de 1, seguido por el reformado seco, reformado autotérmico y electrocatálisis con -1; y por último está el reformado de vapor y autotérmico con solución de Urea con -5.

Según la matriz, se establece que la ventaja del reformado de vapor sobre los otros métodos se debe a las variables de interés científico y facilidad de realizar en el laboratorio, sin embargo, la diferencia de puntaje entre todos los procesos es menor al 14% del puntaje máximo, lo que demuestra que puede ser cuestión de tiempo para que se hagan avances significativos que desplacen al ESR.

Por otro lado, la matriz de decisión también permite evidenciar las variables que requieren mayor atención en todos los métodos, como el uso industrial, pues ninguna ha sido escalada específicamente para el etanol, por lo que los obstáculos que esto pueda representar aún no son evidentes. La pureza del hidrógeno producido es igualmente un inconveniente, pues solo de dos métodos es posible obtener una corriente con alta pureza, lo que conlleva a investigaciones adicionales para separar este gas de otros coproductos gaseosos, de manera eficiente tanto energética como económicamente.

2.8. CONCLUSIONES

En este capítulo se abordaron 13 diferentes métodos para obtener hidrógeno a partir de etanol, donde se buscó justificar su uso, explicar los principales mecanismos de reacción propuestos hasta el momento y mencionar un poco sobre el estado del arte en cuanto a catalizadores y condiciones de operación.

A partir de lo anterior, se evidenció que muchos de los métodos son procesos industriales actuales que buscan en el etanol un sustrato renovable para innovar buscando mejoras en cuanto al impacto ambiental y consumo energético, sin embargo, otros sustratos están siendo igualmente investigados como fuentes de hidrógeno, tales como el metanol, glicerol, propanol, etc.

De todos los mecanismos de reacción explicados, se puede concluir que la deshidrogenación a acetaldehído del etanol es un paso común para la mayoría de métodos, por lo que reacciones como el reformado de vapor de este, deben ser altamente promovidas, adicionalmente, gracias a este paso, subproductos como el ácido acético son comúnmente encontrados.

A parte, las reacciones de metanización y descomposición a C, son comunes en todos los procesos, por lo que, catalizadores con alta resistencia a la desactivación y envenenamiento son necesarios, además, de que promuevan reacciones como el reformado de vapor de metano y la descarbonización de la superficie, sería de gran ayuda.

Según las necesidades catalíticas, se han hecho diversos estudios en este campo para todos los métodos, donde metales como *Rh*, *Pt*, *Ru*, *Co* y *Ni* han sido de los mayormente estudiados por diversos autores, seguidos por otros como *Ir*, *Pd*, *Cu*, *Al*, *Sn* y *Mo*. Además, soportes como *CeO₂*, *ZnO*, *Al₂O₃*, *TiO₂*, *La₂O₃* y *ZrO₂*, son altamente investigados, pues demuestran tener una buena dispersión del metal activo, lo cual es considerado un factor clave para el desempeño catalítico.

A parte de los catalizadores, se encuentran necesidades comunes para todos los procesos explicados, como hacerlos resistentes a impurezas inherentes al etanol producido en la fermentación o proveniente de efluentes industriales y también a otros gases presentes en la obtención del agente oxidante, como compuestos azufrados.

Otro factor importante, es el diseño de procesos a nivel industrial de las metodologías, para poder ir abordando dificultades que se puedan presentar al realizar un potencial escalamiento, así mismo, la investigación de materiales resistentes a la corrosión del hidrógeno y de otros reactantes, que soporten de manera adecuada las diferentes condiciones de reacción expuestas es un enfoque que debe tomar interés.

Por último, en este capítulo se concluye que, al estado del arte actual de los métodos de producción de hidrógeno a partir de etanol, el reformado de vapor, es el más

robusto con mejores perspectivas para una aplicación industrial o investigación a escala laboratorio.

Figura 31. Matriz Pugh de selección de métodos

Matriz de decisión Pugh	BASE	Reformado en fase acuosa	Reformado de vapor	Reformado alcalino mejorado	Reformado seco	Oxidación parcial	Reformado autotérmico	Foto electrocátalisis	Fotocátalisis	Electrocátalisis	Deshidrogenación	Gasificación de agua en estado super crítico	Reformado de vapor promovido por un campo eléctrico	Reformado de vapor y autotérmico en solución acuosa de Urea
	Temperatura (°C)	1	0	-1	0	-1	-1	-1	1	1	1	0	-1	0
Presión (MPa)	1	0	1	0	1	1	1	1	1	1	1	-1	1	1
Interés científico (documentos)	1	0	1	-1	0	0	0	-1	0	0	0	-1	-1	-1
Uso industrial actual	1	-1	0	-1	0	0	0	-1	-1	0	0	-1	-1	-1
Facilidad de realizar lab	1	0	1	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	1	0
Subproductos valiosos	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0	-1	-1	-1
Pureza del H ₂ producido	1	0	-1	0	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	0	-1	-1
Fuente de energía	1	-1	-1	-1	-1	0	0	1	1	0	-1	-1	0	-1
Uso de catalizadores	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1
Rendimiento H ₂ obtenido	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	0	0	-1	1
H ₂ teórico (mol)	1	1	1	1	-1	-1	0	1	1	1	-1	1	1	1
Otros reactivos	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
Solución a otros problemas	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1
Otros sustratos renovables	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
TOTAL	13	⚠️-3	✅1	❌-4	✅-1	⚠️-2	✅-1	⚠️-3	❌-4	✅-1	❌-4	⚠️-3	⚠️-2	❌-5
		❌	Método con varias desventajas				-1	Menor puntaje						
		⚠️	Método aceptable				0	Puntaje medio						
		✅	Método destacado				1	Mayor puntaje						

Fuente: Elaboración propia

3. CATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL REFORMADO DE VAPOR DE ETANOL

El capítulo anterior permitió tener una mejor perspectiva de lo que es el estado del arte para la producción de hidrógeno a partir de etanol, donde es remarcable el trabajo incansable de la comunidad científica al buscar diferentes alternativas para conseguir una energía alterna limpia para alimentar el planeta; razón que ha hecho que el reformado de vapor de etanol tenga tan buenas perspectivas, pues cada vez se conoce más de este y se realizan diferentes avances.

Igualmente, en este punto es claro que, aunque el reformado de vapor sea el más robusto hasta el momento, sus desventajas son importantes, pues su uso de altas temperaturas y producción de hidrógeno no puro, traen bastantes complicaciones que deben ser abordadas, sin embargo, la segunda no será comentada en este documento, aunque en la sección 2.2.1.4 se mencionaron iniciativas en este campo.

En cuanto al uso de altas temperaturas, termodinámicamente se conoce que son necesarias, pues se está en presencia de una reacción endotérmica que se ve favorecida a temperaturas mayores a 600°C, por esto, diversas variaciones para hacer este proceso viable a temperaturas menores han sido estudiadas y previamente mencionadas (Sección 2.2.6), aunque, hasta el momento la de mayor fuerza y estudio ha sido la búsqueda de catalizadores adecuados que consigan llevar el ESR en condiciones menos elevadas.

El catalizador en este proceso no solo es necesario para usar menor temperatura, sino también para conseguir que el etanol efectivamente produzca hidrógeno de la manera adecuada, es decir, este es uno de los elementos más importantes, razón que ha hecho que los estudios del ESR se basen en su mayoría en el uso de diferentes compuestos catalíticos y las variables que los afectan; en este capítulo se tratará de hacer un corto resumen de los metales y compuestos más usados, enfocándose en las propiedades por las cuales son usados, para posteriormente explicar algunos de los catalizadores con mejores perspectivas y seleccionar los más adecuados para comparar sus propiedades fisicoquímicas en el siguiente capítulo y determinar cuál se considera más adecuado para el ESR.

3.1. METALES ACTIVOS, BASES Y PROMOTORES

Diversos autores (Shahed¹⁴⁰ y Zhao¹⁴¹) clasifican los catalizadores estudiados para el ESR en óxidos (Al_2O_3 , MgO y ZnO), metales (Ni , Co y Cu) y metales nobles (Rh , Ir , Pd y Ru), donde los primeros presentan baja actividad y mayor producción de productos intermedios; los segundos aunque son reconocidos por su alta actividad y desempeño, se desactivan rápidamente por la deposición de carbono y

¹⁴⁰ SHAHED GHARAHSHIRAN, Vahid; YOUSEFPOUR, Mardali and AMINI, Vahid. A comparative study of zirconia and yttria promoted mesoporous carbon-nickel-cobalt catalysts in steam reforming of ethanol for hydrogen production. En: MOLECULAR CATALYSIS. vol. 484, p. 110767

¹⁴¹ ZHAO, Lin, et al. Ni-Co alloy catalyst from $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ perovskite supported on zirconia for steam reforming of ethanol. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 187, p. 19-29

sinterización; y los terceros tienen de los mejores desempeños pero son muy costosos y escasos (lo cual será justificado más adelante).

Con el fin de sobrellevar todas las desventajas expresadas, los estudios de catalizadores para el ESR están enfocados en buscar la combinación adecuada de metal activo y base que presente buena actividad por tiempo prolongado, sin embargo, lo anterior puede no ser suficiente, por lo que utilizan promotores que mejoren las propiedades del compuesto. Las propiedades buscadas para cada uno de los elementos del catalizador para el ESR fueron resumidas en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Propiedades buscadas en el metal activo, base y promotor

	Metal activo	Base	Promotor
Propiedades necesarias	Tamaño adecuado de partícula Fase activa abundante y estable Buena interacción con la base Resistencia a la desactivación Buena selectividad Alta actividad en rompimiento de enlaces C-C y C-H	Superficie alcalina Buenas propiedades redox Capacidad de almacenar y liberar oxígeno Buena capacidad adsorción Habilidad de dispersión del metal en la superficie Buenas propiedades estructurales y estables Alta área superficial	Neutralizar o alcalinizar superficie Mejorar estabilidad y selectividad Acrecentar movilidad de oxígeno

Fuente: Elaboración propia

En el metal activo es donde sucederán las reacciones de deshidrogenación y descomposición deseadas para producir hidrógeno, por lo tanto, es necesario que ese elemento presente buena selectividad, actividad y estabilidad; sin embargo la desactivación sigue siendo muy común, por lo que se han hallado varias estrategias y propiedades que consiguen minimizar estos efectos, como mantener un tamaño de partícula del metal pequeño con muy buena dispersión que evite aglomeraciones, una buena interacción con la base catalítica, donde halla movilidad de oxígeno que permita gasificar el carbono depositado y una fase activa abundante con una base que presente propiedades redox para brindarle al sustrato gran cantidad de sitios donde reaccionar.

Como es evidente, la base del catalizador juega un papel importante en la actividad deseada, por lo que este, además de lo mencionado debe tener una capacidad aceptable de adsorción pues esto permitirá que el metal activo entre en íntimo contacto con la mayor cantidad de sustrato posible, además, es necesario que, este presente un área superficial alta, para poder tener una buena dispersión del metal y gran cantidad de sitios activos. También se ha evidenciado que muchos elementos son inestables a las altas temperaturas necesarias para el ESR, lo que ocasiona que sus estructuras colapsen, llevando a una desactivación catalítica indeseada, por lo que la estabilidad térmica para una base es esencial.

Algunos compuestos catalíticos poseen gran parte de las propiedades explicadas, sin embargo, a veces no son suficientes, lo que conlleva al uso de promotores, que básicamente potencializan todas las características del catalizador, permitiendo mejores selectividades, conversiones y estabildades.

Por último, se mencionó que la deposición de carbono es una de las mayores causas de la desactivación catalítica, y esta se ve mayormente promovida por especies intermedias como el etileno, el cual se ha evidenciado se produce en los sitios ácidos de las bases catalíticas, por lo que el uso de soportes alcalinos o promotores que neutralicen la superficie se ve necesario.

Así, después de consultar diversos artículos sobre catalizadores para el reformado de vapor de etanol, se encontró que existen tres tendencias: el uso de metales nobles, de transición o bimetálicos, los cuales serán abordados uno a uno en las siguientes secciones.

3.1.1. Propiedades de los elementos del catalizador. Diferentes tipos de elementos y compuestos son probados en los catalizadores para el ESR, puesto que presentan ciertas características que los hacen apropiados para este proceso; en la literatura el volumen de documentación al respecto es significativa, razón por la que se decidió hacer un resumen (Cuadro 3) de los elementos más usados y con mejores perspectivas, especificando las propiedades por las cuales son utilizados y las desventajas encontradas.

3.1.2. Metales nobles. Los metales nobles han sido de los más estudiados para el ESR, y son aquellos con resultados más promisorios, pues tienen una alta actividad y estabilidad, demostrando muy poca formación de coque, sin embargo, su uso industrial es poco viable, pues son metales con altos precios, como lo expresan repetidamente diferentes autores¹⁴², razón por la que se realizó el Cuadro 4.

En el Cuadro 4, se presentan los precursores mayormente usados para cuatro de los metales nobles más investigados (*Rh*, *Pt*, *Ir* y *Pd*), con su precio comercial actual, con el cual se calculó cuánto costaría el metal activo para 1g de catalizador, según composiciones usadas por diversos autores; comparándolo con metales de transición normales como *Co* y *Ni*, que han sido los principalmente propuestos para reemplazar a este tipo de elementos.

Es evidente que los precursores del cobalto y níquel son significativamente más económicos que los metales nobles, lo cual los hace más viables para un proceso de ESR. Según lo justificado anteriormente, así los metales nobles presenten resultados satisfactorios, y sean altamente estudiados por la comunidad científica, en este capítulo no se tendrán en cuenta.

¹⁴² OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. OP. Cit. p. 3

Cuadro 3. Resumen de propiedades según especies comúnmente usadas en catalizadores

	Especie	Propiedades	Desventajas
Metal activo	<i>Ni</i>	Alta actividad rompiendo enlaces C-C	Alta deposición de carbono. Alta sinterización
	<i>Co</i>	Alta actividad en el reformado de vapor del CH ₄ y en la deshidrogenación de etanol. Añade alcalinidad a bases acidas	Su actividad rompiendo enlaces C-C es menor que la de Ni. Alta deposición de carbono. Alta sinterización
	Metales nobles	Alta actividad catalítica. Bajos índices de desactivación. Buena estabilidad	Precios altos
Base	<i>Al₂O₃</i>	Buena resistencia mecánica y química	Superficie acida que favorece formación de etileno
	<i>SBA-15</i>	Alta área superficial. Estructura mesoporosa. Estabilidad hidrotérmica	Superficie acida que favorece formación de etileno
	<i>ZrO₂</i>	Alta área superficial. Buena estabilidad térmica. Alta capacidad de almacenar y liberar oxígeno.	Superficie acida que favorece formación de etileno
	Attapulguita	Propiedades de intercambio de iones. Alta estabilidad térmica. Alta área superficial. Buena habilidad de adsorción	Superficie acida que favorece formación de etileno
Base o promotor	<i>CeO₂</i>	Alta capacidad de almacenar y liberar de oxígeno. Estabiliza partículas metálicas disminuyendo sinterización. Buena interacción metal-base. Favorece la dispersión del metal activo. Propiedades redox	Baja estabilidad a altas temperaturas. Precios altos
	<i>MgO</i>	Añade alcalinidad a bases acidas. Estructura mesoporosa. Favorece la deshidrogenación. Buena estabilidad térmica. Decrece la reducibilidad de los sitios activos del metal	Como base genera más subproductos y tiene menor actividad que otras
Promotor	<i>La₂O₃</i>	Alta capacidad de almacenar y libera oxígeno. Buena estabilidad a altas temperaturas. Añade alcalinidad a bases ácidas	Precios altos
	<i>Pt</i>	Reduce la deposición de carbono. Promueve propiedades redox de las bases.	Precios altos

Fuente: Elaboración propia

Cuadro 4. Comparación precios de precursores de metales activos

Metal	Precursor	Nombre comercial	Precio actual (USD) ¹⁴³	Datos*	Precio para 1g catalizador (USD)	Ref.
Rh	$RhCl_3 \cdot xH_2O$	Rhodium (III) chloride	170.22	C:500mg (98%), B: 1%Rh cat.	3.47	(1)
	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$		170.22	C:500mg (98%), B: 2%Rh cat.	6.95	(2)
	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$		170.22	C:500mg (98%), B: 0.6%Rh cat.	2.08	(3)
	$Rh(NO_3)_3$	Rhodium (III) nitrate hydrate	230.92	C:250mg (36%), B: 0.2%Rh cat.	5.13	(4)
Pt	H_2PtCl_6	Chloroplatinic acid hexahydrate	148.98	C:1g (37.5%), B: 0.2%Pt cat.	0.79	(4)
	$PtCl_4$	Platinum (IV) chloride	67.49	C:250mg (96%), B: 1%Pt cat.	2.81	(5)
Ir	$H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$	Iridium (III) chloride hydrate	129.75	C:1g (100%), B: 2%Ir cat.	2.60	(6)
	$H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$		129.75	C:1g (100%), B: 2%Ir cat.	2.60	(7)
Pd	$PdCl_2$	Palladium (II) chloride	101.77	C:1g (99%), B: 3%Pd cat.	3.08	(8)
Co	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Cobalt nitrate hexahydrate	57.02	C:5g (98%), B: 10%Co cat.	1.16	(9)
	$Co(C_5H_7O_2)_2$	Cobalt (II) acetylacetonate	90.94	C:50g (97%), B: 10%Co cat.	0.19	(10)
Ni	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Nickel (II) nitrate hexahydrate	52.61	C:100g (100%), B: 10%Ni cat.	0.05	(11)
	$Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$	Nickel (II) acetate tetrahydrate	34.04	C:100g (98%), B: 10%Ni cat.	0.03	(10)

*C: Datos comerciales; B: Datos bibliográficos

Fuente: Elaboración propia con base en (1) MORAES, Tamara S., et al. Steam reforming of ethanol on Rh/SiCeO₂ washcoated monolith catalyst: Stable catalyst performance. 2018. 115-126, (2) PEELA, Nageswara Rao; MUBAYI, Anamika and KUNZRU, Deepak. Steam reforming of ethanol over Rh/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in a microchannel reactor. En: CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. Mar 1, vol. 167, no. 2-3, p. 578-587, (3) DA SILVA, Adriana M., et al. Study of the performance of Rh/La₂O₃-SiO₂ and Rh/CeO₂ catalysts for SR of ethanol in a conventional fixed-bed reactor and a membrane reactor. 2015. 4154-4166, (4) BILAL, Muhammad and JACKSON, S. David. Ethanol steam reforming over Pt/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ catalysts: The effect of impurities on selectivity and catalyst deactivation. En: APPLIED CATALYSIS A, GENERAL. Jan 5, vol. 529, p. 98-107, (5) CIAMBELLI, P.; PALMA, V. and RUGGIERO, A. Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 2. Preliminary kinetic investigation of Pt/CeO₂ catalysts. 2010. 190-197, (6) WANG, Fagen, et al. From mechanistic to kinetic analyses of ethanol steam reforming over Ir/CeO₂ catalyst. 2014. 18005-18015, (7) ZHANG, Baocai, et al. Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts. 2006. 367-372, (8) LEE, Jae Hyung, et al. Hydrogen production on Pd_{0.01}Zn_{0.29}Mg_{0.7}Al₂O₄ spinel catalyst by low temperature ethanol steam reforming reaction. En: JOURNAL OF THE ENERGY

¹⁴³ Sigma Aldrich. Chemistry Products. [Consultado el Agosto 2020]. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry.html>

INSTITUTE. vol. 92, no. 4, p. 1064-1076, (9) GAUDILLERE,Cyril, et al. YSZ monoliths promoted with Co as catalysts for the production of H₂ by steam reforming of ethanol. En: APPLIED CATALYSIS A: GENERAL. May.vol. 538, p. 165-173, (10) PALMA,Vincenzo, et al. Bioalcohol Reforming: An Overview of the Recent Advances for the Enhancement of Catalyst Stability. 2020. y (11) WANG,Fagen, et al. Embedded Ni catalysts in Ni-O-Ce solid solution for stable hydrogen production from ethanol steam reforming reaction. En: FUEL PROCESSING TECHNOLOGY. Oct.vol. 193, p. 94-101

3.1.3. Metales de transición. Los metales no nobles más estudiados son el níquel, cobalto y cobre, pues no solo tienen bajos precios, sino también presentan una alta actividad catalítica, sin embargo, la desactivación de estos es significativa, lo que ha llevado a diversos autores a estudiarlos en diferentes bases y soportes catalíticos con uso de precursores para mejorar su desempeño, como ha sido mencionado.

La cantidad de documentación respecto a diversos catalizadores para el ESR es significativamente alta, razón que ha llevado a la realización de diferentes revisiones sobre el tema enfocadas a diferentes periodos de tiempo, como Ogo¹⁴⁴, Sharma¹⁴⁵ y Plama¹⁴⁶, quienes hicieron un resumen detallado de los catalizadores investigados más destacados para este proceso, resaltando aquellos con mejores características de selectividad, estabilidad y actividad; así, partiendo de lo concluido por estos autores, se seleccionaron los catalizadores con mejores perspectivas de cada metal de transición, para profundizar a continuación.

Es importante aclarar que se tuvo prioridad por los catalizadores estudiados en los últimos 5 años, y que en este capítulo se profundiza en su desempeño catalítico, pues las propiedades fisicoquímicas serán evaluadas solo para algunos de ellos en el siguiente capítulo.

3.1.3.1. Níquel. El níquel es ampliamente usado como metal activo de diversos catalizadores tanto industrialmente como en investigaciones de métodos como el reformado de vapor, pues este tiene una alta actividad y capacidad de romper enlaces *C-C* y *C-H*, además ha demostrado promover el reformado de vapor del metano¹⁴⁷ lo cual es favorable para disminuir su concentración en el ESR, aunque, a pesar de lo anterior también es de los metales con mayor índice de desactivación por deposición de carbono, dado que, al tener una fuerte habilidad de romper los *C-H*, conlleva a la deposición de coque por descomposición de especies C_xH_y ¹⁴⁸; por otro lado, otra desventaja del *Ni* es que las altas temperaturas usadas en el ESR promueven la sinterización de sus nanopartículas,

Todo lo anterior, ha llevado a que este metal sea investigado con diferentes soportes y promotores que mejoren su estabilidad al tener una mejor dispersión en la superficie catalítica y un tamaño de partícula adecuado, pues se ha demostrado que

¹⁴⁴ OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. OP. Cit. p. 4

¹⁴⁵ SHARMA, Yogesh Chandra, et al. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. vol. 74, p. 89-103

¹⁴⁶ PALMA, Vincenzo, et al. Bioalcohol Reforming: An Overview of the Recent Advances for the Enhancement of Catalyst Stability. 2020.

¹⁴⁷ OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. OP. Cit. p. 5

¹⁴⁸ WANG, Fagen, et al. Embedded Ni catalysts in Ni-O-Ce solid solution for stable hydrogen production from ethanol steam reforming reaction. En: FUEL PROCESSING TECHNOLOGY. Oct.vol. 193, p. 94-101

pequeños cristales de níquel tienen un índice de saturación de carbono alto, disminuyendo la difusión de este en la superficie del metal¹⁴⁹.

- **Ni-Ce/SBA-15**

Li¹⁵⁰ investigo la actividad del níquel en una base de sílice mesoporoso (SBA-15) con cerio como promotor, pues como se mencionó anteriormente, el *Ni* tiene un alto índice de desactivación, y ha sido comprobado que al soportarlo en bases porosas como el SBA-15, se mejora la dispersión e inhibe la aglomeración de las nanopartículas; además con el fin de mejorar la estabilidad del catalizador, se promueve con CeO_2 , el cual es ampliamente reconocido por su capacidad de almacenar y liberar oxígeno, favoreciendo la gasificación de posibles especies carbonosas, adicional a sus propiedades de estabilizar el metal contra la sinterización, por su excelente interacción con el mismo.

En este estudio, se demostró que aquellas especies promovidas con Ce presentaron mayor conversión de etanol y selectividad hacia el hidrógeno, pues este promotor, consigue activar el agua generando grupos $-OH$ que posteriormente reaccionan con especies intermedias y C_xH_y para producir CO_2 y H_2 , favoreciendo reacciones como el WGS; además, el *Ni*, consigue adsorber de manera satisfactoria el etanol, para posteriormente romper sus enlaces $C-H$ y $C-C$.

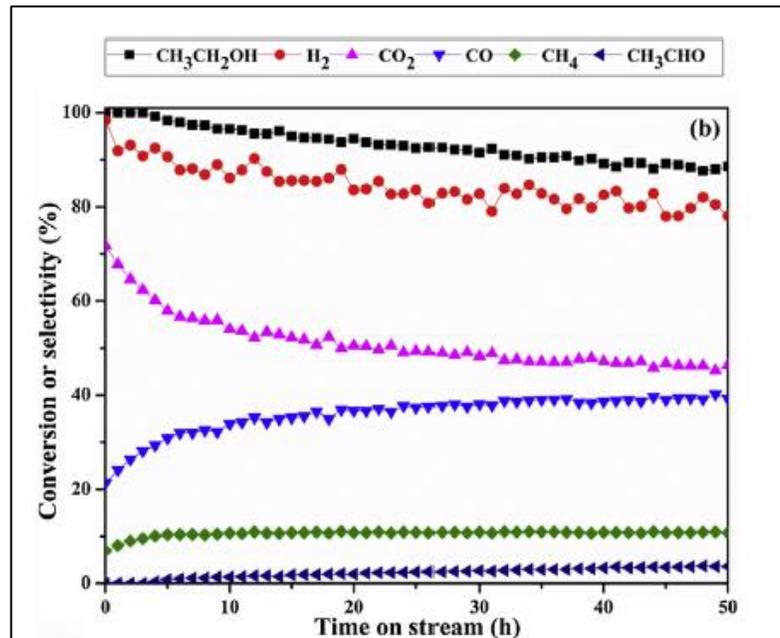
Para el catalizador con 3% en peso tanto de Ce como de Ni se consiguió mantener la conversión de etanol en 90% y la selectividad a hidrógeno en 80% por 50 horas (Figura 32), con un 8% de deposición de carbono ($0.045 \text{ g}_{\text{coque}}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ g}_{\text{C alimnado}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)¹⁵¹, lo cual fue atribuido a que el tamaño de partícula del metal se mantuvo, además que, el cerio consiguió suprimir la deposición de carbono puesto que este era más reactivo que el de catalizadores sin promotor, haciendo que su oxidación fuera más fácil para removerlo de la superficie. Adicionalmente, no hubo sinterización del metal activo, mostrando que su estabilidad fue efectivamente mejorada por el promotor.

¹⁴⁹ CHEN,De, et al. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. En: JOURNAL OF CATALYSIS. vol. 229, no. 1, p. 82-96

¹⁵⁰ LI,Di, et al. Ceria-promoted Ni/SBA-15 catalysts for ethanol steam reforming with enhanced activity and resistance to deactivation. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 176-177, p. 532-541

¹⁵¹ PALMA,Vincenzo, et al. Op. Cit. p. 1-74

Figura 32. Estabilidad del catalizador CeNi/SBA-15



Fuente: LI, Di, et al. Stability of the catalyst. (a) Ni/SBA-15 (b) 1CeNi/SBA-15. Reaction conditions: S/C4, 493K, 1atm, W/F ratio=1.5 g h/mol, ethanol in feed 4.5vol% [imagen]. Ceria-promoted Ni/SBA-15 catalysts for ethanol steam reforming with enhanced activity and resistance to deactivation. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 176-177, p. 532-541

- **Ce/Ni-Mg-Al**

Numerosas bases han sido probadas para el níquel, en donde se busca continuamente mejorar sus índices de desactivación, una de estas ha sido la hidrotalcita, la cual tiene una alta estabilidad a temperaturas elevadas y ha mostrado buenos resultados en repetidas ocasiones¹⁵². Adicionalmente, el uso de cerio como promotor o base también es de gran interés, por las propiedades anteriormente explicadas.

En este caso, Bepari¹⁵³, preparó un catalizador de Ni basado en hidrotalcita, promovido por Ce (Ce/Ni-Mg-Al), con el cual estudió la influencia de diferentes variables como la concentración del promotor, porcentajes en la alimentación, temperatura y velocidad de flujo.

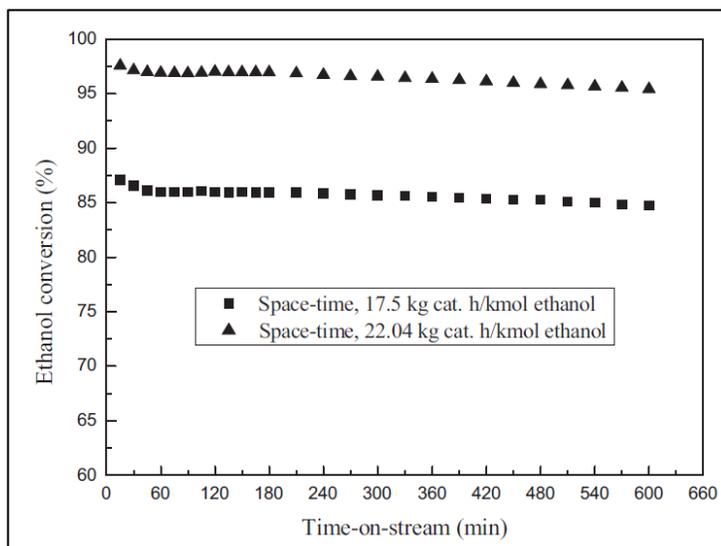
A partir de lo anterior, se determinó que el Ce tiene un punto óptimo de 10% en peso del catalizador, pues después de este valor, la actividad catalítica disminuye a causa de la aglomeración de sus partículas que llegan a obstruir los sitios activos del metal activo. Así, con un catalizador con esta composición de promotor, consiguió una

¹⁵² PALMA, Vincenzo, et al. Op. Cit. p. 1-74

¹⁵³ BEPARI, Sujoy, et al. Steam reforming of ethanol over cerium-promoted Ni-Mg-Al hydrotalcite catalysts. En: CATALYSIS TODAY. vol. 291, p. 47-57

conversión máxima de etanol de 96% (Figura 33), demostrando a su vez que a mayores flujos hay una mayor conversión y selectividad por el hidrógeno; aunque también este autor afirma que, a flujos muy altos, se hace constante la actividad, pues se cree que se alcanza el equilibrio.

Figura 33. Estabilidad de catalizador *Ce/Ni-Mg-Al*



Fuente: BEPARI, Sujoy, et al. Time-on-stream behaviour of catalyst. Conditions: Reaction temperature=540°C, Water/ethanol molar ratio=6 [imagen]. Steam reforming of ethanol over cerium-promoted Ni-Mg-Al hydrotalcite catalysts. En: CATALYSIS TODAY. vol. 291, p. 47-57

Más adelante, Bepari¹⁵⁴ confirma que a condiciones mayores a 540°C la selectividad de hidrógeno y conversión de etanol aumentan, sugiriendo que a bajas temperaturas el catalizador es más activo a la descomposición de etanol a metano, y conforme aumenta la temperatura el reformado de vapor de CH_4 se ve promovido, lo que hace que aumente el rendimiento de hidrógeno y decrezca la concentración de metano.

Por último, en cuanto a los porcentajes en la alimentación, se afirma que, a mayor cantidad de vapor, la conversión del alcohol aumenta, aunque en valores mayores a 9:1 H_2O/C_3H_6O , el agua compite con el etanol por los sitios activos, por lo que no es conveniente aumentar esta proporción.

Como conclusión, el autor argumenta que las condiciones óptimas de operación para disminuir la deposición de carbono ($0.51 \text{ g}_{\text{coque}}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ g}_{\text{C alimentado}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)¹⁵⁵ y aumentar la actividad son 9:1 H_2O/C_3H_6O , 540°C y 22.04 $\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h kmol}^{-1}$ para obtener 97% de conversión de etanol y 69% de selectividad a hidrógeno.

¹⁵⁴ BEPARI, Sujoy, et al. Op. Cit. p. 47-57

¹⁵⁵ PALMA, Vincenzo, et al. Op. Cit. p. 1-74

- **Ni/Mg-Atapulgita**

Con los rendimientos de los dos catalizadores explicados anteriormente, y otros de la literatura se puede evidenciar los beneficios de usar especies como el *Al*, *Mg* y *Si* tanto como bases como promotores; el primero (Al_2O_3) es ampliamente estudiado por su resistencia química y mecánica, sin embargo, sus sitios ácidos promueven la formación de etileno, razón por la que diferentes promotores básicos como el *Ce*, *La*, *Mg* o *Ca* han sido usados en el ESR para evitar la desactivación del catalizador. Por otro lado, los materiales mesoporosos como el *MgO* y *Si* han atraído la atención científica por su capacidad de dispersión del metal activo, además de su estabilidad térmica, razón que motivo a Chen¹⁵⁶ a estudiar el filosilicato natural: atapulgita (ATP).

El ATP ha sido investigado en diversos procesos, sin embargo, en el reformado de vapor de etanol, este autor fue el pionero, quien además conocía las propiedades ácidas del ATP, por lo que usó *Mg* como promotor, sintetizando *Ni/MgATP*.

Chen comprobó que el catalizador con 10% de *Mg* fue aquel con mejor desempeño en un rango de temperatura de 500-700°C, donde consiguió casi un 100% de conversión de etanol; y respecto a catalizadores de otras investigaciones como *NiMg₄ZnAl* y *Ni-Ti-Al* tuvo una mayor actividad; incluso comparando a *Ni/10MgATP* con otras bases mesoporosas como la SBA con promotores de *Ca* y *Mg* se encuentran mejores resultados en el catalizador en cuestión.

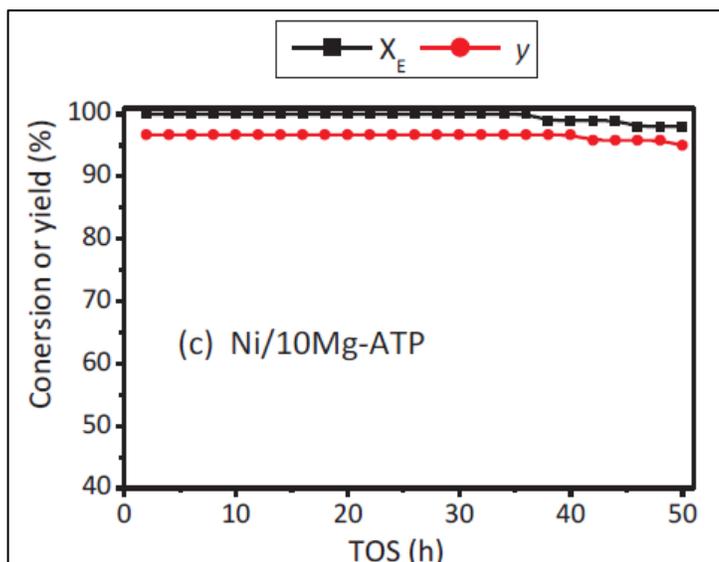
Por otro lado, se comprobó que efectivamente la adición de *Mg* marca la diferencia en cuanto a la selectividad de etileno, incrementando la producción de acetaldehído por la deshidrogenación de etanol; también, se determinó que la WGSR se ve mayormente promovida por aquellas muestras con promotor, lo que aumenta la producción de hidrógeno y disminuye la concentración de *CO*.

En la Figura 34, es posible apreciar el estudio de estabilidad realizado por Chen, donde se obtiene una conversión del 99% de etanol y 96% de hidrógeno por 50 horas, con baja deposición de carbono ($0.047 \text{ g}_{\text{coque}}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ g}_{\text{C alientnado}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)¹⁵⁷, lo cual es bastante prometedor.

¹⁵⁶ CHEN, Mingqiang, et al. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

¹⁵⁷ PALMA, Vincenzo, et al. Op. Cit. p. 1-74

Figura 34. Estabilidad de catalizador Ni/10Mg-ATP



Fuente: CHEN, Mingqiang, et al. The stabilities performance over a Ni catalyst. Reaction conditions: S/C=1.5, GHSV=19,200-19,400 h⁻¹, 973K [imagen]. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

- **Ni/PrCeO₂**

La deposición de carbono y sinterización sin duda son grandes desafíos que se deben abordar, por lo que surge una tendencia de dopar las bases catalíticas con metales nobles para aprovechar sus propiedades y estabilizar los catalizadores, así es como Xiao¹⁵⁸, decide modificar con *Pr* a una base ampliamente estudiada con resultados promisorios como el CeO₂, para promover con esto sus propiedades redox y crear una superficie con aún más vacancias de oxígeno.

Este autor sintetiza por el método sol-gel y de impregnación, catalizadores de níquel basados en óxido de cerio dopado con *Pr* (Ni/Pr_xCeO₂), además de otras muestras sin praseodimio para demostrar los beneficios de usarlo.

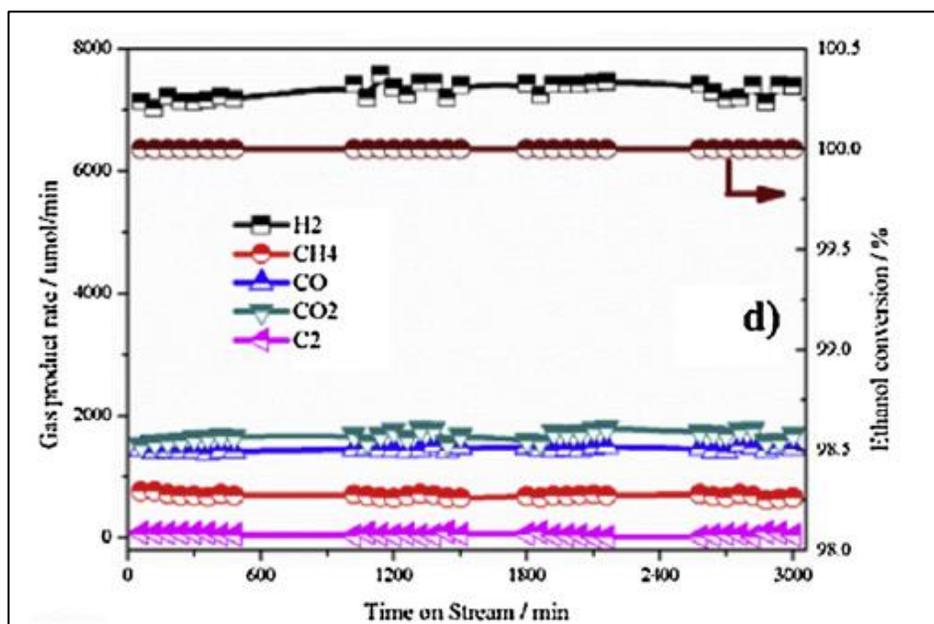
A partir de lo anterior consiguió evidenciar que efectivamente aquellas muestras con bases dopadas con el metal noble presentaron actividades mayores y estabilidades mejores, además que el método de preparación sol-gel permite dispersar el metal activo de manera más satisfactoria que el de impregnación.

Adicional a lo anterior, el autor probó diversas cantidades de *Pr* en la base, encontrando que a medida que aumentaba la composición de este, la actividad mejoraba, sin embargo luego de 0.2 átomos, la conversión era menor, pues a altas

¹⁵⁸ XIAO, Zhourong, et al. Engineering oxygen vacancies and nickel dispersion on CeO₂ by Pr doping for highly stable ethanol steam reforming. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 258, p. 117940

cantidades de *Pr* la interacción entre el metal y el soporte decrece, al igual que la concentración de vacancias de oxígeno, así se obtuvieron los mejores resultados con $Ni/Pr_{0.2}CeO_2$, el cual consiguió 100% de conversión de etanol y $7247.2\mu\text{mol}/\text{min}$ de H_2 por 50 horas (Figura 35), y luego por otras 70 horas que no se observan en la imagen, donde su actividad se mantuvo.

Figura 35. Estabilidad de catalizador $10Ni/Pr_{0.2}CeO_2$



Fuente: XIAO, Zhouong, et al. The conversion of ethanol with time on stream over (a) $10Ni-CePr_0$, (b) $10Ni-CePr_{0.05}$, (c) $10Ni-CePr_{0.10}$ (d) $10Ni-CePr_{0.20}$ (e) $10Ni-CePr_{0.30}$ and (e) $10Ni-CePr_{0.20}$ -IPM. The point are the experimental data, the lines are the fitting results. Reaction conditions: $T=600^\circ\text{C}$, $H_2O/C_2H_5OH=4$, C_2H_5OH/H_2O GHSV= $44,240\text{ml}/\text{g}_{\text{cath}}^{-1}$, $P=1\text{atm}$, $N_2=60\text{ml}/\text{min}$ [imagen]. Engineering oxygen vacancies and nickel dispersion on CeO_2 by *Pr* doping for highly stable ethanol steam reforming. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 258, p. 117940

El catalizador mencionado anteriormente fue comparado con varios otros de la literatura, en cuanto a formación de carbono y conversión de etanol, donde la muestra de Xiao¹⁵⁹ destaca, demostrando tener buenas perspectivas. (Figura 36)

¹⁵⁹ XIAO, Zhouong, et al. Op. Cit. p. 117940

Figura 36. Comparación de catalizadores con $10\text{Ni}/\text{Pr}_{0.2}\text{CeO}_2$

Ref.	Catalyst and corresponding BET surface area (m^2/g)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)/mole ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	GHSV $\text{ml}/\text{g}_{\text{Cat}}\text{h}$ (ethanol-water)	Activity loss(%) ^a /Reaction time /h	Carbon deposition ($\text{mg}/\text{g}_{\text{Cat}}\text{h}$)
[36]	$\text{Ni}_{15}\text{LaSn}_{950}$ (62)	650/4.5	41000	1/80	0.78
[27]	1CeNi/SBA-15 (538)	650/4	57000	10/50	1.6
[28]	Ni-1Ce/MMT (67.2)	650/2	-	8.9/50	-
[29]	Meso-3LaNiAl (202)	600/2	57000	0/50	2.28
[31]	Ni-0.25Sn/CeO ₂ (7.3)	600/5	57000	5/20	-
[12]	Ni/Ce _{0.8} Zr _{0.2} (85)	600/2.5	60000	10/10	27
[56]	Ni/La ₂ O ₃ - α -Al ₂ O ₃ (33.9)	700/6	13800	0/4	2.6
[38]	Ir/CeO ₂ (148)	650/1.5	18000	35/300	-
[55]	Ni-Ce-La (76)	550/3	7742	10/60	1
[57]	Ni/10Mg-ATP (356.7)	700/1.5	19200	2/50	6.1
[58]	Ni/MgO (28)	650/4.2	80000	42/24	2.4
This work	10Ni-CePr _{0.20} (26)	600/2	44240	0/120	0.56

^a The initial ethanol conversion subtract final ethanol conversion.

Fuente: XIAO,Zhourong, et al. Table 3- Comparison of the catalyst performances among previously reported catalyst and that developed in this work [imagen]. Engineering oxygen vacancies and nickel dispersion on CeO₂ by Pr doping for highly stable ethanol steam reforming. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 258, p. 117940

3.1.3.2. Cobalto. Al igual que el níquel, el cobalto es un metal de transición más económico que los nobles, además tiene una alta actividad y selectividad, razón que lo ha hecho popular en el estudio del ESR. Como desventajas tiene que su capacidad de romper los enlaces C-C es menor que la del *Ni*, pero su estabilidad suele ser un poco mayor, aun así, para este metal se han usado las mismas estrategias para disminuir su desactivación y potencializar su actividad, como se verá a continuación.

- **29Co/CeO₂**

Es evidente hasta el momento, que el óxido de cerio ha sido repetidamente estudiado con diferentes metales y promotores, sin embargo, hay autores que persisten en el uso de este lantánido por sí solo, de hecho, las investigaciones de cobalto soportado en CeO₂ son numerosas, con varios enfoques que permiten entender mejor las reacciones y condiciones más favorables de este tipo de catalizadores.

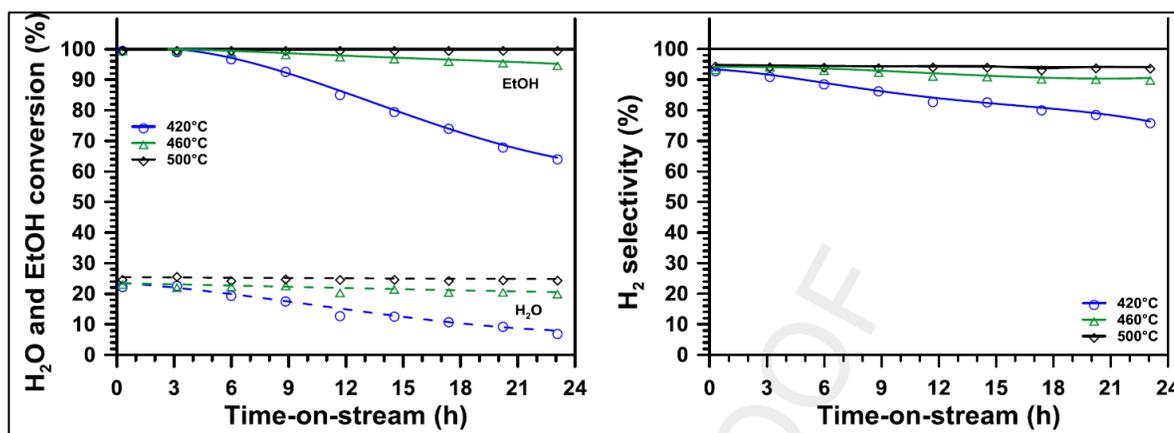
Una de las variables más investigadas ha sido la composición óptima de cobalto que permita maximizar la conversión, selectividad y estabilidad del compuesto, encontrándose una tendencia interesante, donde el comportamiento catalítico está ligado estrechamente a la temperatura, pues en condiciones mayores a 500°C, la actividad catalítica es independiente de la composición del metal, pero entre 420-500°C a mayor porcentaje de Co, mejor desempeño; sin embargo algunos autores han encontrado restricciones al respecto, afirmando que a concentraciones mayores del 20% en peso, la actividad catalítica se ve comprometida¹⁶⁰.

¹⁶⁰ KONSOLAKIS,Michalis, et al. Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming (ESR) over CeO₂ Supported Transition Metal (Fe, Co, Ni, Cu) Catalysts: Insight into the Structure-Activity Relationship. 2016.

A partir de lo anterior Grelluk¹⁶¹ propone un catalizador con cantidades de cobalto mayores a las comúnmente estudiadas: 29% en peso de metal ($29\text{Co}/\text{CeO}_2$), el cual comparo con otras muestras con 15% y 21% en peso de Co, con lo que consiguió reiterar lo dicho por otros autores, que después de cierta temperatura, la concentración de cobalto es irrelevante para la actividad catalítica, concluyendo que la temperatura óptima es 500°C , pues con esta se obtiene una conversión completa de etanol y una alta selectividad de hidrógeno y CO_2 , pues la WGSR se ve promovida en estas condiciones.

Además de lo anterior, el autor determino que a temperaturas entre $420\text{-}460^\circ\text{C}$, todos los catalizadores estudiados se desactivaron rápidamente, aunque aquel con mayor concentración de Co (29%) tuvo mejor estabilidad, pues la selectividad a especies como acetaldehído y acetato decrece conforme aumenta el contenido del metal en el catalizador, lo cual difiere de lo afirmado por otros autores.

Figura 37. Estabilidad de $29\text{Co}/\text{CeO}_2$



Fuente: Elaboración propia con base en GRELUK, Magdalena, et al. Effect of time-on-stream ethanol conversion and selectivity over $29\text{Co}/\text{CeO}_2$ catalyst under SER conditions at different temperatures ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=12/1$, $\text{GHSV}=60000\text{ mL/g h}$) [imagen]. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO_2 catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238

Como conclusión, la investigación dice que en el catalizador Co/CeO_2 , a temperaturas mayores a 500°C , la ruta de reacción es la deshidrogenación de etanol a acetaldehído, que luego se descompondrá en metano quien será reformado a CO y H_2 ; mientras que entre $420\text{-}500^\circ\text{C}$, el acetaldehído se convierte en acetona, que promueve posteriormente la desactivación catalítica; por ende, la mejor opción según los autores es $29\text{Co}/\text{CeO}_2$, con el cual se obtiene una conversión completa y selectividad de H_2 de 96% a 500°C . (Figura 37)

¹⁶¹ GRELUK, Magdalena, et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO_2 catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238

- **Co0.1La/CeO₂ y Ni0.1La/CeO₂**

Anteriormente, se mencionó varias veces las propiedades de usar cerio como base catalítica, sin embargo, este demuestra tener una baja estabilidad térmica, donde su área superficial disminuye severamente con la temperatura, lo que desmejora sus habilidades de movilidad de oxígeno, razón que ha motivado a que varios autores planten la solución de doparlo con una especie como La_2O_3 para reforzar su estructura y disminuir la sinterización del metal.

Como Greluk¹⁶², quien habiendo estudiado anteriormente el Co/CeO_2 , decide probar lo anteriormente dicho, tanto con cobalto como con níquel, preparando $Co0.1La/CeO_2$ y $Ni0.1La/CeO_2$, para compararlos con muestras sin promotor, y así, comprobar que efectivamente la adición de La_2O_3 , incluso en pequeñas cantidades, favorece la actividad y estabilidad para ambos metales.

Inicialmente, este autor experimento la actividad de los catalizadores a una temperatura de 420°C, donde encontró que aquella muestra $Ni0.1La/CeO_2$ presentaba mayores conversiones de etanol (~100%), sin presencia de especies como acetaldehído o acetato, debido a su alta capacidad de romper los enlaces C-C, sin embargo, su selectividad hacia gases como CH_4 fue bastante alta, evidenciando que en este catalizador se favorece la metanización de especies CO_x , puesto que la concentración de CO y CO_2 eran menores a la del metano; aun así, la estabilidad de este catalizador en las condiciones dadas fue bastante superior que la del Co .

Siguiendo con lo anterior, en el estudio a 420°C, el catalizador $Co0.1La/CeO_2$, presento conversiones inicialmente del 100%, que rápidamente decrecieron a 60%, mostrando su baja estabilidad, aunque aquella muestra sin promotor tuvo desempeños más bajos (de 90% a 40%); así mismo, la selectividad de los compuestos con Co , fue mayor para acetaldehído y acetato que la de los catalizadores con Ni , aun así, el porcentaje de metano fue bajo (~3%), pues al parecer en este catalizador se veían favorecidas las reacciones de descomposición de etanol a acetaldehído y el reformado de vapor de metano.

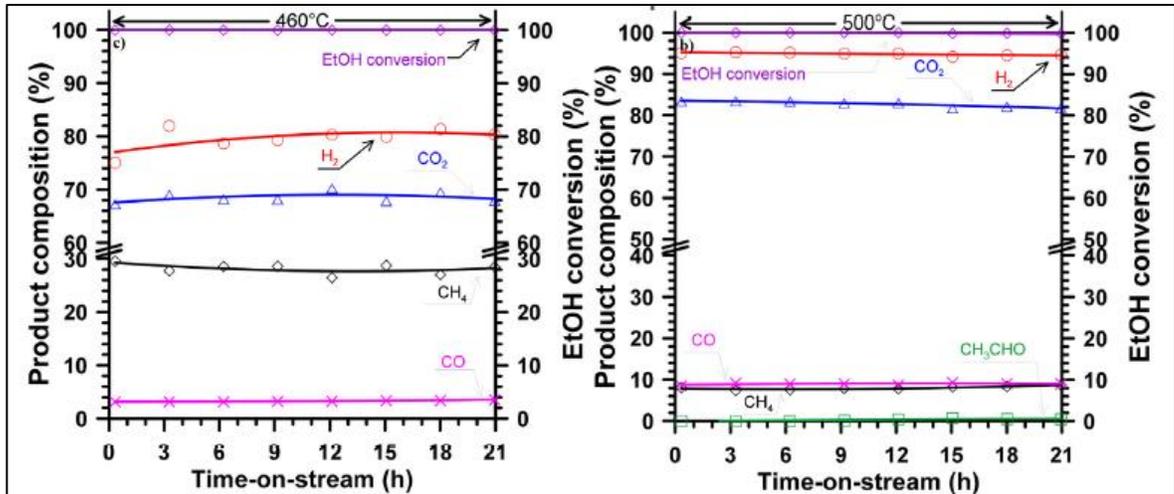
A pesar de lo mencionado anteriormente, la selectividad a hidrógeno para ambos catalizadores fue parecida (~70%) luego de 21 horas a 420°C.

Más adelante, el autor decide realizar una prueba de estabilidad a diferentes temperaturas, donde encontró que para $Ni0.1La/CeO_2$, 460°C es suficiente para alcanzar una conversión completa sin presencia de especies C_2 y C_3 , consiguiendo una selectividad a hidrógeno del 80% de manera estable por 21h. Ya, para $Co0.1La/CeO_2$, fue necesario llegar a 500°C para conseguir una conversión

¹⁶² GRELUK, Magdalena; ROTKO, Marek and TURCZYNIAK-SURDACKA, Sylwia. Enhanced catalytic performance of La_2O_3 promoted Co/CeO_2 and Ni/CeO_2 catalysts for effective hydrogen production by ethanol steam reforming. En: RENEWABLE ENERGY. vol. 155, p. 378-395

completa y estable, con bajas selectividades a especies como acetaldehído y acetato, pero del 98% para el hidrógeno por 21 horas. (Figura 38)

Figura 38. Estabilidad de los catalizadores $Ni_{0.1}La/CeO_2$ ($460^\circ C$) y $Co_{0.1}La/CeO_2$ ($500^\circ C$)



Fuente: GRELUK, Magdalena; ROTKO, Marek and TURCZYNIAC-SURDACKA, Sylwia. Stability test of $Co_{0.1}La/CeO_2$ catalyst at temperatura of (a) $460^\circ C$ and (b) $500^\circ C$ and $Ni_{0.1}La/CeO_2$ catalyst at temperatura of (a) $460^\circ C$ under the steam reforming conditions ($H_2O/EtOH=12/1$, $GHSV=60000$ mL/g h, $TOS=21$ h) [imagen]. Enhanced catalytic performance of La_2O_3 promoted Co/CeO_2 and Ni/CeO_2 catalysts for effective hydrogen production by ethanol steam reforming. En: RENEWABLE ENERGY. vol. 155, p. 378-395

Además, el autor realizó una rápida comparación con otros catalizadores de la literatura, encontrando que aunque tuvieran condiciones de operación diferentes, se puede establecer que los compuestos preparados tienen buenas perspectivas, porque además de haber conseguido estabilidad por 21 horas, fueron probados con un contenido muy bajo de promotor comparado con otros estudios; y un exceso de agua ($12:1 H_2O/C_2H_6O$) que pretendía imitar el bioetanol proveniente directamente de la fermentación, a diferencia de la mayoría de investigaciones que usan entre $3:1$ a $10:1 H_2O/C_2H_6O$.

- **$SiO_2-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)$**

El uso de lantánidos como el cerio y el lantano ha incrementado en las investigaciones del reformado de vapor de etanol, pues tienen propiedades adecuadas para este proceso, sin embargo, su uso industrial puede ser inviable por sus altos precios, razón por la que metales alcalinotérreos han sido propuestos, dado que son significativamente más económicos e igualmente presentan buena actividad, como el MgO , quien aporta una basicidad adecuada a los catalizadores, aumentando su estabilidad, además de ayudar a que el metal tenga una mejor dispersión.

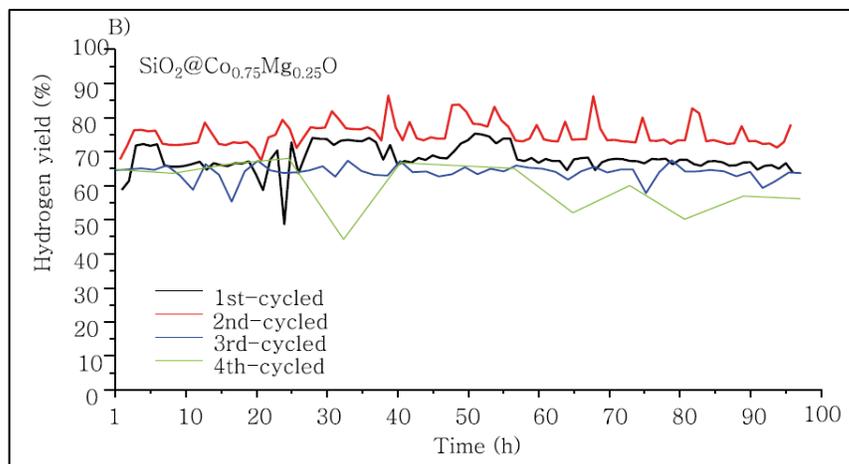
Por otro lado, la estructura núcleo-corteza ha atraído la atención de la comunidad científica, pues presenta una barrera selectiva que incrementa la actividad,

selectividad y estabilidad de los catalizadores; guiado por esto, Kim¹⁶³, sintetizo catalizadores con una corteza de $Co_{1-x}Mg_xO$ y núcleo de SiO_2 , para evaluar su desempeño en el ESR, encontrando que en un rango de 300-700°C, todas las muestras preparadas tuvieron una conversión completa, aunque la de mayor selectividad a hidrógeno (87% a 650°C) fue aquella con 0.25 átomos de Mg ($SiO_2-Co_{0.75}Mg_{0.25}O$).

Con el fin de demostrar la estabilidad del catalizador mencionado, y además mostrar las ventajas de añadir *Mg* como promotor, el autor realizó una prueba de estabilidad por 100 horas con $SiO_2-Co_{0.75}Mg_{0.25}O$ y SiO_2-CoO , donde el segundo compuesto después de 12 horas presento una alta floculación de las partículas que impidió proseguir con la prueba, evidenciando que el *Mg* efectivamente mejora las propiedades del catalizador, pues no solo incremento el área superficial y dispersión de las partículas, sino también favoreció la WGSR, disminuyendo el contenido de CO y su posible metanización o descomposición,

La muestra $SiO_2-Co_{0.75}Mg_{0.25}O$, como se muestra en la Figura 39, presento un rendimiento del 70% de manera más o menos estable por 100 horas, por tal motivo, el autor decidió tratar por combustión el catalizador usado y volverlo a someter a la prueba (2nd-cycled), donde consiguió un desempeño algo mejor que la primera vez (1st-cycled), aunque ya para la cuarta vez reusándolo (4th-cycled) se mostró una disminución de la actividad.

Figura 39. Estabilidad de catalizador $SiO_2-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)$



Fuente: Elaboración propia con base en KIM, Kang Min, et al. Product distributions during ESR for extended periods on the two catalyst $SiO_2@CoO$ and $SiO_2@Co_{0.75}Mg_{0.25}$ at 600°C WITH 5000h-1 and the reproducibility test for the used $SiO_2@Co_{0.75}Mg_{0.25}$ [imagen]. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped $SiO_2@Co_{1-x}Mg_xO$ catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152

¹⁶³ KIM, Kang Min, et al. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped $SiO_2@Co_{1-x}Mg_xO$ catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152

Lo anterior demuestra que, aunque el rendimiento del hidrógeno no sea muy alto comparado con otros catalizadores explicados, este compuesto sigue siendo buen candidato, pues consiguió ser regenerado 4 veces con producciones superiores al 50% de H_2 .

- **Co/ Sepiolita y Co/ hidrotalcita**

Una corriente de investigación del etanol como fuente de hidrógeno, parte de la utilización de residuos de industrias como la cervecera o vinera, pues sus efluentes contienen gran cantidad de alcohol, que busca ser purificado en destiladoras, que igualmente generan desperdicios sin valor comercial con concentraciones altas de alcohol.

Figura 40. Composición de residuos de industria vinera

Table 3 – Composition of the alcoholic waste supplied by Destilerías San Valero.	
Compound	Concentration, wt. %
Ethanol	91.1
H ₂ O	7.3
Impurities	Concentration, mg/L
Acetaldehyde	330.8
Methanol	2888.5
2-Propanol	10.7
N-Propanol	5.5
Ethyl acetate	8644.8
2-Buthanol	38.7
Isobuthanol	4.1
N-Buthanol	9.9
2-Methyl-1-Buthanol	7.1
3-Methyl-1-Buthanol	13.5
Acetal	54.3
Ethyl Butyrate	247.7
SO ₂	50

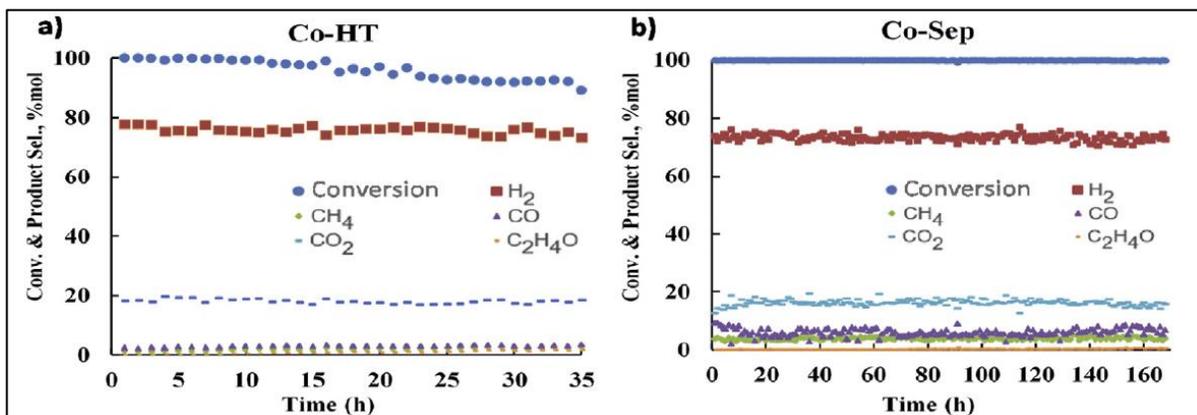
Fuente: HERNÁNDEZ-SOTO, M. C., et al. Composition of the alcoholic waste supplied by Destilerías San Valero [imagen]. Valorization of alcoholic wastes from the vinery industry to produce H₂. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 20, p. 9763-9770

Un grupo de investigación en España¹⁶⁴, se vio interesado por lo anterior, decidiendo generar valor de esos residuos por la producción de hidrógeno a partir del reformado de vapor, para lo que sintetizó catalizadores de cobalto soportados en sepiolita (Sep) e hidrotalcita (HT), para aplicarlos al proceso y decidir la mejor opción.

¹⁶⁴ HERNÁNDEZ-SOTO, M. C., et al. Op. Cit. p. 9763-9770

Al someter los catalizadores en el reformado de vapor, con una alimentación compuesta según la Figura 40, consiguieron conversiones completas de etanol con selectividades de hidrógeno cercanas al 77%, por 35 horas para Co/HT y 168 horas para Co/Sep (Figura 41).

Figura 41. Estabilidad de catalizadores Co-HT y Co-Sep



Fuente: HERNÁNDEZ-SOTO, M. C., et al. a) Catalytic activity of Co-HT catalyst and products selectivity in the steam reforming of the alcoholic waste versus reaction time. b) Catalytic activity of Co-Sep catalyst and products selectivity in the steam reforming of the alcoholic waste versus reaction time. Reaction conditions 773K, H₂O/C=6.5, WHSV=0.76h⁻¹ and at atmospheric pressure [imagen]. Valorization of alcoholic wastes from the winery industry to produce H₂. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 20, p. 9763-9770

Debido a los resultados tan promisorios de los catalizadores estudiados, AIJU, una empresa, decidió ser pionera en manufacturar monolitos de sepiolita, y actualmente están realizando pruebas piloto para el tratamiento de residuos y producción de hidrógeno a gran escala.

Lo previamente mencionado es un avance significativo para la industria del hidrógeno, pues anteriormente se expresó la necesidad de comenzar a escalar estos procesos y de utilizar sustratos reales como los productos directos de la fermentación o los desperdicios de varias industrias.

3.1.4. Bimetálicos. Además del uso de diferentes bases y promotores, existe la tendencia de mejorar las propiedades catalíticas por el uso de catalizadores bimetálicos, donde se combinen las características de cada metal para para sobrellevar sus desventajas.

Algunos autores, como los que serán mencionados a continuación, han conseguido demostrar que el uso de dos metales activos mejora las propiedades anti deposición de carbono y evitan en gran medida la sinterización, mostrando mejores desempeños que los catalizadores mono-metálicos; por lo tanto, se consideró importante abordar algunos de estos:

- **$LaNi_{0.7}Co_{0.3}O_3/ZrO_2$**

Varias investigaciones han mostrado que el tanto el *Ni* como el *Co* son metales con buena actividad catalítica, razón que motivo a diferentes autores a estudiarlos en una aleación bimetálica *Ni-Co*, donde exhiben alta selectividad y estabilidad, además que consiguen disminuir significativamente la deposición de carbono y la sinterización comparados con catalizadores mono metálicos, como se ha mencionado anteriormente.

Como antecedente importante, esta lo hecho por Wang¹⁶⁵, quien comprobó lo mencionado en un catalizador *Ni-Co/LaFeO₃*, sin embargo, el precursor usado tanto para el metal como para la base era el mismo, lo que ocasionaba que se limitará el contenido de la base, y por ende se tenía un área superficial pequeña que hacía que la sinterización fuera inevitable, así, el autor decidió realizar nuevamente el estudio, pero en esta ocasión soportar el complejo catalítico en *ZrO₂*, pues es un compuesto con alta área superficial, buena estabilidad térmica y capacidad de almacenar oxígeno, llegando así a $LaNi_{0.7}Co_{0.3}O_3/ZrO_2$.

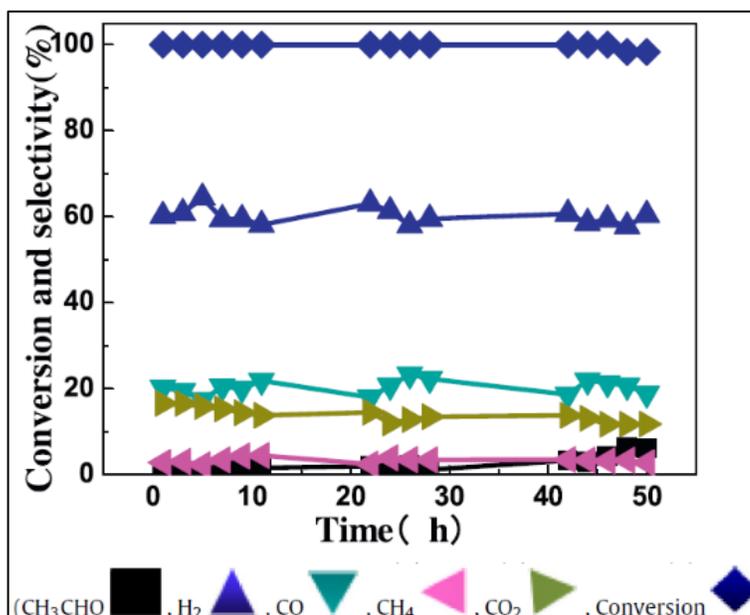
Se demostró que para este catalizador los percursores del carbono son el acetaldehído y la acetona, pues el La_2O_3 formado en la reducción del catalizador consigue neutralizar los sitios ácidos del Zr, haciendo que se inhiba la producción de etileno; así, según lo anterior, se encontró que efectivamente el catalizador con menor selectividad hacia estas dos especies es aquel con la aleación bimetálica, pues las muestras con solo un metal presentaron formación tanto de acetaldehído como de acetona.

Por otro lado, el catalizador bimetálico tuvo el mejor desempeño, dado que se demostró que el cobalto tenía una mayor actividad de deshidrogenación y el níquel de ruptura de enlaces C-C, así el etanol se adsorbía en la superficie catalítica, se deshidrogenaba en el sitio del *Co* y los enlaces C-C del acetaldehído se rompían en el *Ni*; con esto se consiguió llegar a una conversión de etanol mayor al 95% y una selectividad de aproximadamente el 60% de H_2 por 50 horas (Figura 42). Al final, el catalizador estudiado no presento sinterización del metal activo y tuvo una deposición de carbono menor que la de catalizadores mono metálicos ($0.36 \text{ g}_{\text{coque}}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ g}_{\text{C alimentado}}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

¹⁶⁵ WANG, Zijun, et al. Co–Ni bimetal catalyst supported on perovskite-type oxide for steam reforming of ethanol to produce hydrogen. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 39, no. 11, p. 5644-5652

Zhao¹⁶⁶ compara el desempeño de su catalizador con otros presentados en la literatura, y encuentra que su actividad es comparable a la de *Ni-Co/MgO-Al₂O₃*¹⁶⁷, *Ni-Co/YSZ*¹⁶⁸ y *Ni-Co-Zn-Al*¹⁶⁹.

Figura 42. Estabilidad del catalizador *LaNi_{0.7}Co_{0.3}O₃/ZrO₂*



Fuente: Elaboración propia con base en ZHAO, Lin, et al. Variation of the ethanol conversion and selectivity as a function of the reaction time over (A) L-N-Z, (B) L-N-C-Z and (C) L-C-Z for SER reaction at GHSV=264000ml gcat⁻¹ h⁻¹, steam: ethanol= 3:1 (mole ratio) and 650°C. (CH₃CHO ■, H₂ ▲, CO ▼, CH₄ ▲, CO₂ ▲, Conversion ◆) [imagen]. Ni-Co alloy catalyst from LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskite supported on zirconia for steam reforming of ethanol. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 187, p. 19-29

- **Ni-Co/2Y-MC**

Otras bases comúnmente estudiadas son las mesoporosas como SBA, MgO, hidrotalcita, etc. pues tienen una gran área superficial que mejora la dispersión del metal, así, llegaron a los catalizadores soportados en carbón mesoporoso (MC), dado que se ha demostrado que junto con promotores como Zr presentan buena actividad catalítica, además de tener un método simple y económico de síntesis, sin

¹⁶⁶ ZHAO, Lin, et al. Op. Cit. p. 19-29

¹⁶⁷ YUE, Yizhi, et al. Loading oxide nano sheet supported Ni-Co alloy nanoparticles on the macroporous walls of monolithic alumina and their catalytic performance for ethanol steam reforming. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 40, no. 22, p. 7052-7063

¹⁶⁸ RESINI, Carlo, et al. Ytria-stabilized zirconia (YSZ) supported Ni-Co alloys (precursor of SOFC anodes) as catalysts for the steam reforming of ethanol. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 33, no. 14, p. 3728-3735

¹⁶⁹ BUSCA, Guido, et al. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 35, no. 11, p. 5356-5366

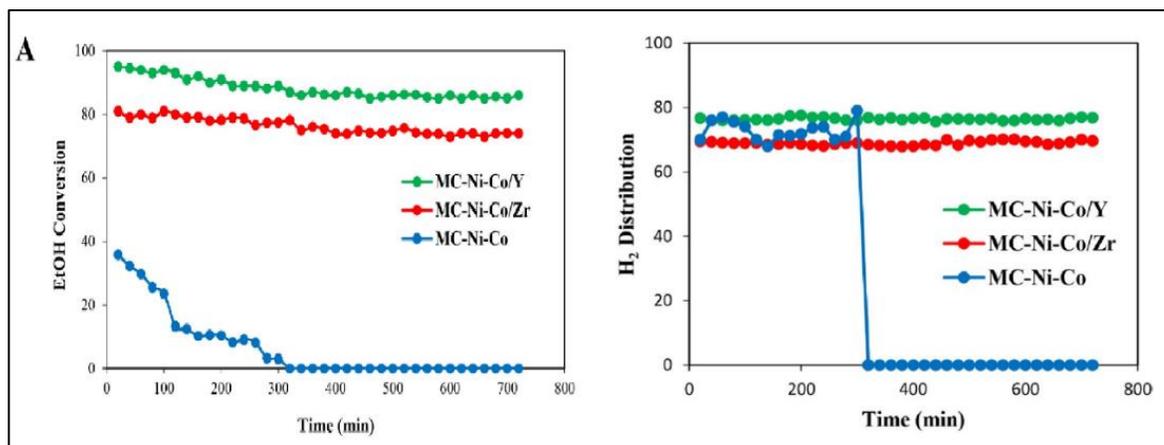
embargo, esta está limitada a trabajar en temperaturas menores a 400°C, porque se cree el MC se evapora en condiciones superiores.

Según lo anterior, Gharahshiran¹⁷⁰ decidió comparar los promotores Zr y Y en catalizadores bimetálicos de Ni-Co en una base MC, encontrando que al igual que en el catalizador previamente estudiado, en los sitios de Co se deshidrogena el etanol y se promueve la WGS, mientras que, en los de Ni se rompen los enlaces C-C para producir CH₄. También, consigue demostrar que el uso de promotores incrementa la actividad catalítica significativamente pues se mejoran las propiedades estructurales.

En cuanto a el promotor, se evidencio que aquel catalizador con Y tenía menores tamaños de partícula con mejor dispersión del metal en la superficie, por lo que se obtuvieron conversiones de etanol mayores (51%) a menor temperatura (200°C <), que en los de Zr (47% a 250°C <) en una proporción de 3 H₂O/C₂H₆O.

Además de lo anterior, el autor comparo las actividades catalíticas en diferentes proporciones de alimentación, donde reafirmo lo dicho por otros científicos (explicado previamente), que, entre mayor cantidad de agua, la conversión y selectividad a productos deseados es mayor, mientras la deposición de carbón disminuye, lo cual se cumple para todos los catalizadores probados en este estudio. A partir de esto, hizo una prueba de estabilidad por 12 horas con una proporción de 12 H₂O/C₂H₆O a 375°C, encontrando conversiones de aproximadamente 90% y 80% para los catalizadores promovidos con Y y Zr respectivamente, con distribuciones de hidrógeno en el gas de salida de un 80% y 70% (Figura 43).

Figura 43. Estabilidad de catalizadores Ni-Co/2YMC y Ni-Co/2ZrMC



Fuente: Elaboración propia basado en SHAHED GHARAHSHIRAN, Vahid; YOUSEFPOUR, Mardali and AMINI, Vahid. Ethanol conversion (A) and products output percentage (B) during stability test over unpromoted and promoted catalyst. (Reaction condition: at 75°C, H₂O/EtOH= 12, GHSV= 15L g_{cat}⁻¹ h⁻¹ and P= 1atm [imagen]. A comparative study of zirconia and yttria promoted mesoporous

¹⁷⁰ SHAHED GHARAHSHIRAN, Vahid; YOUSEFPOUR, Mardali and AMINI, Vahid. Op. Cit. p. 110767

carbon-nickel-cobalt catalysts in steam reforming of ethanol for hydrogen production. En: MOLECULAR CATALYSIS. vol. 484, p. 110767

Gharahshiran¹⁷¹, comparo sus resultados con los de otros autores en condiciones parecidas, donde resalto que, a temperaturas de 375°C, catalizadores como Co/TiO_2 , Co/SiO_2 , Co/Al_2O_3 y Ni/Al_2O_3 obtienen solo un 40% de conversión de etanol; y otros como $Ni/LaAl$ a 500°C tienen tan solo 45% de producción de hidrógeno, lo que demuestra los buenos resultados de los catalizadores en cuestión, pues consiguen altas conversiones y selectividades a bajas temperaturas.

- ***Ni₉-Co₁/MCM41***

Entre los materiales mesoporosos usados como bases esta la sílice MCM-41 (Mobile Composition of Matter 41), la cual posee al igual que sus análogos, un área superficial alta, una distribución uniforme de poros y un gran volumen; esta ha sido usada en varios estudios con catalizadores mono- metálicos, para varios procesos como el reformado seco, evidenciando que efectivamente es una buena opción como base catalítica.

El MCM-41 ha sido estudiada en el ESR con Ni y Co por separado, pero la aleación bimetálica de estos, no fue probada hasta que Nejat¹⁷² decidió sintetizar compuestos $Ni_x-C_{10-x}/MCM41$, para determinar la influencia de la proporción Ni/Co y establecer si un catalizador bimetálico tiene mayor actividad que uno mono- metálico sobre MCM41.

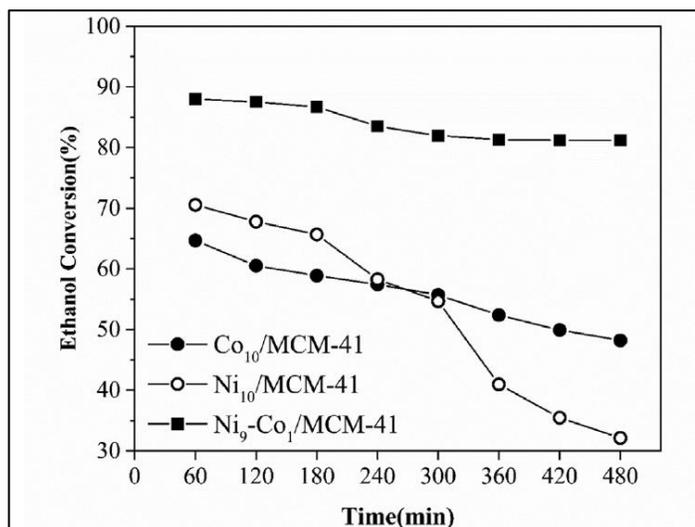
Al someter los catalizadores en el ESR, pudo observar que a medida que bajaba la concentración de Co y aumentaba la de Ni , las muestras tenían mayor actividad catalítica, sin embargo, todas las especies bimetálicas mostraron mejor desempeño que las mono- metálicas, por lo que se concluyó que aquel catalizador $Ni_9-Co_1/MCM41$ fue el más sobresaliente con una conversión cercana al 90% a 500°C a H_2O/C_2H_6O de 5, además también fue la muestra que mostró menor selectividad a subproductos como CH_4 y CO .

Por otro lado, para todos los catalizadores se encontró que a temperaturas mayores a 490°C la selectividad a H_2 y CO_2 decrecía, y aumentaba la de CH_4 y CO , mostrando como se ve favorecida la WGSR hacia la izquierda y otras reacciones como la metanización. Según esto, decidió probarse la estabilidad por 8 horas a 490°C como se observa en la Figura 44, donde el catalizador catalogado como el mejor, presenta una disminución de la conversión de 88% a 84% en los primeros 300 minutos y mantiene una selectividad de hidrógeno del 80%.

¹⁷¹ SHAHED GHARAHSHIRAN, Vahid; YOUSEFPOUR, Mardali and AMINI, Vahid. Op. Cit. p. 110767

¹⁷² NEJAT, Tahereh, et al. Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni-Co bimetallic catalysts and MCM-41 as support. En: JOURNAL OF THE TAIWAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS. vol. 97, p. 216-226

Figura 44. Estabilidad de catalizador $Ni_9-Co_1/MCM41$



Fuente: NEJAT, Tahereh, et al. The stability of catalyst at 490°C and S/E=5 after 8 h of continuous operation [imagen]. Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni-Co bimetallic catalysts and MCM-41 as support. En: JOURNAL OF THE TAIWAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS. vol. 97, p. 216-226

3.2. OTRAS VARIABLES

La literatura de catalizadores para el ESR es extensa, en esta oportunidad los estudios explicados fueron pocos a comparación de los que existen; aun así, un objetivo de este capítulo es tener en cuenta la mayoría de variables que pueden afectar un catalizador, además de sus elementos, composición y condiciones de operación.

Palma¹⁷³ identifica como diversos autores afirman que la estructura de la base catalítica, el precursor usado para la síntesis del catalizador y los métodos de preparación afectan el desempeño de compuesto, aun en dos catalizadores con composición exactas. Esto será brevemente explicado a continuación:

3.2.1. Estructura de la base. Como es evidente, la base catalítica juega un papel importante en el desempeño del catalizador, por lo que sus características han sido varias veces estudiadas, de las cuales la mayoría ya fueron previamente explicadas, sin embargo, no se enfatizó en la influencia de la estructura del material sobre la actividad.

Los materiales, según su naturaleza, aleaciones y/o tratamientos que se les realicen tienen diferentes estructuras, las cuales pueden llegar a ser más porosas, organizadas o resistentes, aportándoles propiedades que las hacen un buen candidato para ser utilizadas en catalizadores para ESR.

¹⁷³ PALMA, Vincenzo, et al. Op. Cit. p. 1-74

Al hablar de dopaje de bases activas en las secciones anteriores, específicamente se estaba buscando alterar su estructura, aunque hay algunos complejos naturales como los minerales, que dependiendo de su lugar de extracción poseen diferentes propiedades, como el magnesio, quien puede encontrarse junto con otros elementos como *Ca, K, Na, Mn*, etc. en estructuras llamadas Todorokita, Birnessita o Hidrotalquita, quienes a pesar de poseer casi los mismos elementos, tienen estructuras diferentes y por ende rendimientos en el ESR variables. Otro ejemplo comúnmente usado en este proceso es la Zeolita, un mineral de los aluminosilicatos, o la Atapulgita.

Lo anteriormente dicho se puede evidenciar en parte por la investigación de la sección □ donde comparan la Hidrotalquita con la Sepiolita, encontrando mejores desempeños con la segunda, pues presentaba un área superficial mayor y las partículas del metal eran más pequeñas y mantenían su tamaño por más tiempo.

Estudios como los anteriores son comúnmente encontrados y necesarios para todos los catalizadores con bases que puedan presentar diferentes minerales o aleaciones pues dependiendo su composición o fase se encuentran resultados diferentes.

3.2.2. Precursores. Por otro lado, una variable que no se mencionó anteriormente son los precursores usados en la síntesis de los catalizadores, lo cuales son las sustancias encontradas comercialmente que contienen los elementos deseados para el compuesto final; al hablar de los metales nobles y sus altos precios en la sección 3.1.2, se mencionaron algunos ejemplos, donde es evidente que los elementos pueden provenir de diferentes precursores.

En el caso de los metales, es muy común obtenerlos de nitratos, citratos o ligantes orgánicos como el acetyl acetona, sin embargo, estos varían más que solo en su precio (Cuadro 4), sino también en la dispersión y tamaño de partícula final que aportan al catalizador.

Algunos autores han investigado lo anterior, llegando a conclusiones como que los catalizadores provenientes de precursores del tipo nitratos incrementan la selectividad a acetaldehído y etileno con alta deposición de carbono, mientras que los vienen de precursores orgánicos consiguen una mejor unión entre el metal y la base, mejorando la dispersión y tamaño de partícula¹⁷⁴.

Por otro lado, He¹⁷⁵ determino que el uso de un precursor del tipo citrato para un catalizador de *Ni* es mejor que un nitrato, pues el primero promueve formación de

¹⁷⁴ SOHN,Hyuntae and OZKAN,Umit S. Cobalt-Based Catalysts for Ethanol Steam Reforming: An Overview. En: ENERGY FUELS. vol. 30, no. 7, p. 5309-5322

¹⁷⁵ HE,Sufang, et al. Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of nickel precursor. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 42, no. 21, p. 14429-14438

especies NiC_x que gasifican el carbón depositado, mientras que el segundo promueve encapsulación difícil de remover.

Así, se puede proponer que todo catalizador debe ser probado con diferentes precursores, pues es evidente que juegan un rol diferenciador importante.

3.2.3. Método de preparación. Ligado a los precursores se encuentra el método de preparación empleado para la síntesis del catalizador, los cuales pueden ser de varios tipos, como se mencionó en el marco teórico. Greluk¹⁷⁶, menciona cuatro de los más usados: la impregnación húmeda, polimerización en un paso, Pechini y coprecipitación, sin embargo, en la literatura se pueden encontrar otros o la combinación de varios.

En la sección 3.1.3.1 (catalizador $Ni/PrCeO_2$) se explicó que el autor probó el método sol-gel versus el de impregnación en un catalizador de Ni , evidenciando mejores resultados en el primero, pues al igual que con el precursor, en este paso se promueve la buena dispersión y tamaño de partícula del metal, además de mejorar la interacción con la base.

Otro ejemplo es estudio realizado por Muñoz¹⁷⁷, quien comparó la mezcla mecánica con la sonicación, para demostrar que la primera daba como resultado partículas aglomeradas que al final promovían la formación de nanotubos de carbono; mientras que la sonicación dispersaba satisfactoriamente el metal en la superficie, disminuyendo la tendencia de deposición de carbono.

Investigaciones como las anteriores son numerosas (Di Michele¹⁷⁸, Mhadmhan¹⁷⁹ y Sohn¹⁸⁰), demostrando la importancia de utilizar el método de síntesis adecuado, pues la desactivación de una especie puede deberse en ocasiones a esto y no tanto a las propiedades de los elementos usados.

¹⁷⁶ GRELUK, Magdalena, et al. Op. Cit. p. 222-238

¹⁷⁷ MUÑOZ, Mónica; MORENO, Sonia and MOLINA, Rafael. Oxidative steam reforming of ethanol (OSRE) over stable NiCo–MgAl catalysts by microwave or sonication assisted coprecipitation. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 42, no. 17, p. 12284-12294

¹⁷⁸ DI MICHELE, Alessandro, et al. Steam reforming of ethanol over Ni/MgAl₂O₄ catalysts. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 2, p. 952-964

¹⁷⁹ MHADMHAN, Sareena, et al. Investigation of Ni/SiO₂ Fiber Catalysts Prepared by Different Methods on Hydrogen production from Ethanol Steam Reforming. 2018.

¹⁸⁰ SOHN, Hyuntae and OZKAN, Umit S. Cobalt-Based Catalysts for Ethanol Steam Reforming: An Overview. En: ENERGY FUELS. vol. 30, no. 7, p. 5309-5322

Cuadro 5. Resumen comparativo de catalizadores para ESR

No	Ref.	Metal (%peso)		Promotor (%peso)		Base	A*	S H ₂ *	t (h)*	V/E*	°T (°C)*	Método de preparación	Condiciones de operación
1	(1)	30%	Co-Ni	2%	Zr	Carbón mesoporoso	80%	~70%	12	12	375	Impregnación húmeda	GHSV=15 L gcat -1 h-1
2	(1)	30%	Co-Ni	2%	Y	Carbón mesoporoso	90%	~80%	12	12	375	Impregnación húmeda	GHSV=15 L gcat -1 h-1
3	(2)	10%	Ni	0.01%	La	CeO ₂	100%	~80%	21	12	460	Co-impregnación	GHSV= 60000 mL/g h
4	(3)	8%	Ni	0.80%	Co	MCM-41	84%	80%	8	5	490	Impregnación	Flujo de gas= 30ml/min
5	(4)	20%	Co	-	-	Sepiolita	100%	~75%	168	6.5	500	Precipitación	WHSV= 0.76 h-1
6	(4)	20%	Co	-	-	Hidrotalcita	100%	~76%	15	6.5	500	Precipitación	WHSV= 0.76 h-1
7	(2)	10%	Co	0.01%	La	CeO ₂	100%	~94%	21	12	500	Co-impregnación	GHSV= 60000 mL/g h
8	(5)	29%	Co	-	-	CeO₂	100%	~95%	24	12	500	Coprecipitación	GHSV= 60000 mL/g h
9	(6)	5%	Ni	10%	Ce	Mg-Al	96%	~69%	10	9	540	Coprecipitación e impregnación húmeda	22.04 kgcath/kmol
10	(7)	22%	Co (corteza)	7%	Mg	SiO₂ (núcleo)	100%	~70%	100	3	600	Coprecipitación e impregnación	WHSV= 5000 h-1
11	(8)	10%	Ni	20%	Pr	Ce	100%	~62%	50	4	600	Sol-gel	GHSV=44,240 ml/gcat h-1, N ₂ =60 ml/min
12	(9)	5.40%	Ni	5.40%	Co	La y Zr	95%<	~60%	50	3	650	Complejo de citrato	GHSV = 264,000 ml gcat-1h-1
13	(10)	3%	Ni	3%	Ce	SBA-15	90%	80%	50	4	650	Surfactante-asistido (impregnación isovolumétrica)	W/F=1.5gh/mol
14	(11)	20%	Ni	10%	Mg	Atapulgita	99%	96%	50	1.5	700	Precipitación	GHSV=19.200-19.400 h-1

*A: Conversión, S H₂: Selectividad H₂, t: tiempo, °T: temperatura, V/E: Vapor/Etanol (molar)

Fuente: Elaboración propia con base a (1) SHAHED GHARAHSHIRAN,Vahid; YOUSEFPOUR,Mardali andAMINI,Vahid. A comparative study of zirconia and yttria promoted mesoporous carbon-nickel-cobalt catalysts in steam reforming of ethanol for hydrogen production. En: MOLECULAR CATALYSIS. vol. 484, p. 110767, (2) GRELUK,Magdalena; ROTKO,Marek andTURCZYNIAC-SURDACKA,Sylwia. Enhanced catalytic performance of La₂O₃ promoted Co/CeO₂ and Ni/CeO₂ catalysts for effective hydrogen production by ethanol steam reforming. En: RENEWABLE ENERGY. vol. 155, p. 378-395, (3) NEJAT,Tahereh, et al. Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni-Co bimetallic catalysts and MCM-41 as support. En: JOURNAL OF THE TAIWAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS. vol. 97, p. 216-226, (4) HERNÁNDEZ-SOTO,M. C., et al. Valorization of alcoholic wastes from the winery industry to produce H₂. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 20, p. 9763-9770, (5) GRELUK,Magdalena, et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238, (6) BEPARI,Sujoy, et al. Steam reforming of ethanol over cerium-promoted Ni-Mg-Al hydrotalcite catalysts. En: CATALYSIS TODAY. vol. 291, p. 47-57, (7) KIM,Kang Min, et al. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped SiO₂@Co_{1-x}Mg_xO catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152, (8) XIAO,Zhourong, et al. Engineering oxygen vacancies and nickel dispersion on CeO₂ by Pr doping for highly stable ethanol steam reforming. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 258, p. 117940, (9) ZHAO,Lin, et al. Ni-Co alloy catalyst from LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskite supported on zirconia for steam reforming of ethanol. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 187, p. 19-29,(10) LI,Di, et al. Ceria-promoted Ni/SBA-15 catalysts for ethanol steam reforming with enhanced activity and resistance to deactivation. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 176-177, p. 532-541 y (11) CHEN,Mingqiang, et al. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-

3.3. COMPARATIVO DE CATALIZADORES

Como ha sido evidente en todo el capítulo 4, los catalizadores son de suma importancia, pero las variables que los afectan son numerosas, haciendo que la comparación entre compuestos de investigaciones distintas sea muy complicado, pues el hecho de usar condiciones de operación diferentes y equipos con sensibilidades variables no uniformes, los hace totalmente desiguales, sin embargo, en esta sección se tratará de comparar los catalizadores explicados en las secciones 3.1.3 y 3.1.4, a partir de un análisis del resumen del Cuadro 5, donde en la primera columna se identifica cada catalizador con un número para facilitar la explicación (No x , $x=(1,2,3,\dots,14)$).

Inicialmente se confrontaron aquellos catalizadores que habían sido sometidos al ESR a temperaturas y porcentajes de alimentación (H_2O/C_2H_6O) iguales:

- **No1 (Co-Ni/ZrMC) vs No2 (Co-Ni/2YMC):** Ambos catalizadores fueron probados a 375°C y un porcentaje molar de 12, sin embargo, es claro que el No2 tuvo mejor desempeño en cuanto a selectividad y conversión, por lo que puede preferirse el uso de este para el ESR.
- **No6 (Co/HT) vs No5 (Co/Sep):** El catalizador No5 soportado en Sepiolita muestra una selectividad y estabilidad mayor a la del No6 en condiciones iguales (500°C y $6.5 H_2O/C_2H_6O$).
- **No7 (Co_{0.1}La/CeO₂) vs No8 (29Co/CeO₂):** Estas dos especies tienen una actividad muy parecida a 500°C y una proporción de $12 H_2O/C_2H_6O$ en la alimentación, pues tienen una selectividad de 94% y 95% respectivamente, sin embargo, el No7 utiliza un promotor de *La* que comercialmente es muy costoso, además que el proceso de dopaje de la base haría su síntesis algo más compleja que la del No8. Por otro lado, es notorio que el desempeño comparable entre los dos puede deberse a que el No8 utiliza una composición de *Co* más alta (29%) que el No7, pero al ser el cobalto más abundante, pueden esperarse precios más bajos que el de un promotor como el *La*, así sea en bajas concentraciones, justificando el por qué preferir el uso del No8.

Posteriormente, se compararon los catalizadores que habían sido evaluados a temperaturas iguales y proporciones en la alimentación cercanas:

- **No10 (SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)) vs No11 (Ni/Pr-CeO₂):** La mayoría de autores concuerdan en que, a mayor contenido de agua en la alimentación, la selectividad y estabilidad del catalizador mejoran, por lo que en el caso de los catalizadores No10 y No11, se esperaría que en la misma temperatura (600°C), aquel que tiene más vapor en la corriente de entrada (No11), tuviera una actividad más alta que el otro (No10), pero no es así, por lo tanto se supone una superioridad del No10 comparado con el No11. También, se puede considerar que, si el No10 se realizará a las mismas condiciones, pero

con $H_2O/C_2H_6O = 4$, teóricamente obtendría una selectividad a H_2 mayor al 70% y hasta por más tiempo.

Además, el No10 utiliza materiales más abundantes que el No11, pues el *Pr* es un metal noble y el *Ce* un lantánido.

- **No12 ($LaNi_{0.7}Co_{0.3}O_3/ZrO_2$) vs No13 (*Ni-Ce/SBA-15*):** Tanto el catalizador No12 como el No13 obtuvieron buenos resultados, parecidos entre ellos, sin embargo si se evalúa más allá de los datos en el Cuadro 5, como las gráficas de estabilidad, se puede observar que la conversión de etanol y selectividad de H_2 en la No13 (Figura 32), comienzan a decrecer desde el inicio del ensayo, pasando de 100% a 90% y 100% a 80% respectivamente, mientras que para el No12 (Figura 42), se mantienen estables durante todas las 50 horas de ensayo.

Por otro lado, es notorio que la selectividad a H_2 del No13 (80%) es significativamente mayor que la del No12 (60%), pero también la conversión es más estable y mayor para el segundo (95%), lo que puede explicarse por haber sido evaluado a una proporción H_2O/C_2H_6O menor que la de No13; es decir, que si al catalizador No12 se le agregara más cantidad de agua en la alimentación para tener igualdad de condiciones que el No13, podría esperarse que su selectividad a hidrógeno aumentará como lo establecen varios autores, por lo que las probabilidades de que igualará o superará la actividad del otro compuesto es alta.

Luego de lo anterior, se continuó comparando los compuestos catalíticos que habían sido sometidos al ESR con la misma proporción H_2O/C_2H_6O y temperaturas cercanas:

- **No3 ($Ni_{0.1}La/CeO_2$) vs No8 ($29Co/CeO_2$):** La comparación del catalizador No8 con el No3 es igual a la realizada con el No7, donde se tienen desempeños parecidos, pero el hecho de que contenga *La* lo hace menos viable, aunque la concentración del metal activo sea superior.
- **No10 ($SiO_2-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)$) vs No12 ($LaNi_{0.7}Co_{0.3}O_3/ZrO_2$):** Otra conclusión de la mayoría de autores es que la actividad catalítica aumenta al incrementar la temperatura, entonces se podría esperar que aquel catalizador evaluado a temperaturas mayores tenga el mejor desempeño, sin embargo, en este caso el No10 que fue llevado al ESR a 600°C tuvo mayor selectividad y conversión que el No12 a 650°C.

Adicionalmente, uno de los argumentos de Kim¹⁸¹ para usar un núcleo de SiO_2 con un promotor como el *Mg* es que son elementos más económicos que los lantánidos como el *La* usado en el No12, por ende, el No10 no solo tiene mejor desempeño, sino también resulta más viable en cuanto a costos.

Con lo anterior se consiguió descartar varios catalizadores, sin embargo, la actividad de algunos es remarcable comparada con la de otros, por lo que se contrastaron los

¹⁸¹ KIM, Kang Min, et al. Op. Cit. p. 140-152

desempeños de ciertos compuestos con temperaturas o proporciones de alimentación parecidas:

- **No4 (Ni₉Co₁/MCM41) vs No5 (Co/Sep):** Para este caso, el No5 tuvo mayor conversión que el No4, lo que puede atribuirse a que el primero tuvo tanto una temperatura (500°C) como proporción H_2O/C_2H_6O mayor (6.5), sin embargo, adicional a que la diferencia de temperatura es de tan solo 10°C, al observar las gráficas de estabilidad, la No5 (Figura 41) muestra una actividad casi constante por 180 horas, manteniendo una conversión de 100% y selectividad de 75% a H_2 , mientras que la No4 (Figura 44) en tan solo 8 horas muestra una disminución significativa de la actividad, donde la conversión de etanol pasa de 90% a 84% rápidamente. Por lo tanto, así las condiciones de operación sean diferentes, puede considerarse que el No5 tiene mejores perspectivas.
- **No5 (Co/Sep) vs No9 (Ce/Ni-Mg-Al):** Como ha sido mencionado anteriormente, con temperaturas y proporciones de vapor mayores, el catalizador debería mostrar una actividad mejor, pero el No9 aún a 540°C y $H_2O/C_2H_6O=9$, presenta una selectividad y conversión menor (69% y 96%) que el No5 a 500°C y $H_2O/C_2H_6O=6.5$; así, si el No5 se sometiera al ESR con las condiciones del No9, se esperaría tuviera aún mejor desempeño, por lo que puede concluirse que el No5 es un catalizador más apropiado.

Para finalizar, se evaluaron individualmente algunos de los catalizadores, con el fin de determinar cómo se podría mejorar su desempeño y si eso marcaría la diferencia con otras especies:

- **No2 (Co-Ni/2YMC):** Este catalizador llama bastante la atención al tener resultados comparables a los demás en temperaturas mucho menores (375°C), lo cual es favorable energéticamente para el proceso de ESR; aun así, su baja estabilidad térmica es una gran desventaja, pues no se puede esperar un desempeño mejor al que obtuvo Gharahshiran¹⁸², a menos que se cambie el promotor o base catalítica, porque es claro que la temperatura no se puede aumentar sin perder actividad y la cantidad de vapor en la alimentación fue la máxima posible ($H_2O/C_2H_6O = 12$), dado que incrementarla, involucraría no solo más energía para evaporar mayor cantidad de agua, sino también que el etanol pierda sitios activos donde reaccionar al tener que competir con el otro reactante, Por lo tanto, el catalizador tal y como lo propuso su autor, puede considerarse una buena opción si se usara como sustrato efluentes con bajos contenidos de alcohol, lo que puede no proporcionar la suficiente cantidad de hidrógeno necesaria. Según lo opinado anteriormente, el catalizador No2 se descarta.
- **No14 (Ni/Mg-Atapulgita):** A las condiciones de operación de la muestra No14 (700°C y $H_2O/C_2H_6O = 1.5$), no fue posible compararlo eficientemente

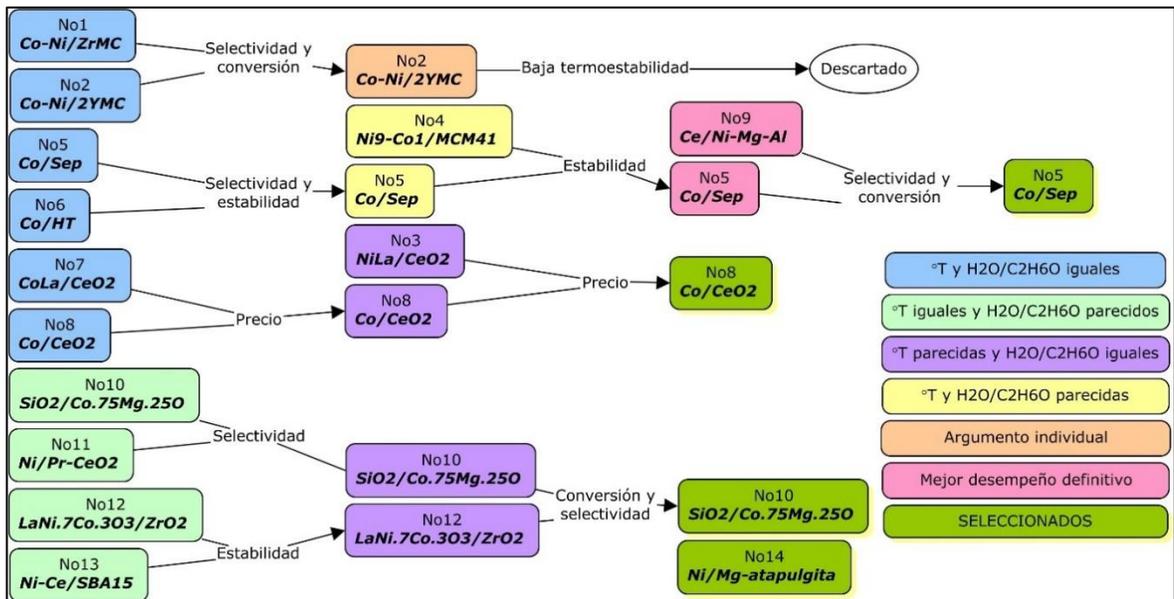
¹⁸² SHAHED GHARAHSHIRAN, Vahid; YOUSEFPOUR, Mardali and AMINI, Vahid. Op. Cit. p. 110767

con otros catalizadores, pues puede llegarse a atribuir su buen desempeño a la alta temperatura empleada, sin embargo, la cantidad de vapor usada es más baja que las estudiadas por otros autores mencionados en este documento, así, que se podría esperar que este catalizador continúe teniendo un buen rendimiento si se aumentaran las proporciones en la alimentación y se bajara la temperatura, lo que lo haría hipotéticamente comparable a los otros catalizadores, y suponiendo su selectividad a hidrógeno siga en el orden de 96%, seguiría siendo superior a todos los demás catalizadores estudiados.

De acuerdo con las comparaciones realizadas, se esquematizaron las decisiones explicadas en la Figura 45, con el fin de comprender un poco todo lo mencionado, donde es posible seguir cuales fueron las especies catalogadas con mejor desempeño: No5 (*Co/Sep*), No8 (*29Co/CeO₂*), No10 (*SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)*) y No14 (*Ni/Mg-Atapulgita*).

Cabe resaltar que, en las comparaciones realizadas, se tuvo en cuenta principalmente variables fijadas como temperatura y H_2O/C_2H_6O , dado que otros factores como el tiempo en el que fue evaluada su estabilidad dependen directamente de la experimentación hecha, es decir, si un catalizador mostro una estabilidad constante por 8 horas, no significa que no pueda mantener su comportamiento por más tiempo solo porque el autor de su estudio no llevo la evaluación por más tiempo.

Figura 45. Selección gráfica de catalizadores



Fuente: Elaboración propia

También, como anotación está el hecho de que generalmente las investigaciones con *Ni* como metal activo, usan concentraciones más bajas que aquellas con *Co*,

por lo que podría esperarse que si se evaluará el níquel a composiciones mayores en el catalizador, podrían obtenerse resultados comparables a los del cobalto, dado que en aquellos estudios donde evalúan el níquel y el cobalto sobre bases, composiciones y condiciones iguales, el *Ni* suele tener mejores desempeños por su alta habilidad de romper los enlaces C-C (superior a la el *Co*).

A pesar de la hipótesis anterior, no se tomará como un factor diferenciador para este documento, pues el objetivo es comparar las propiedades fisicoquímicas y las pruebas que permiten hacerlo están previamente hechas por otros autores, así que factores supuestos no ayudarían a conseguir resultados concretos.

3.4. CONCLUSIONES

En este capítulo inicialmente consiguió determinarse que las investigaciones para encontrar un catalizador sobresaliente para el ESR son numerosas, aunque es posible identificar que todas estas se inclinan por el uso de metales nobles, de transición (no nobles) o bimetálicos, pues estos presentan una alta actividad para producir hidrógeno; adicionalmente, uno de los mayores objetivos en estos estudios, es disminuir la descomposición catalítica causada por deposición de carbón o sinterización, empleando varias metodologías aparte de usar diferentes metales activos, como probar diversos soportes que le brinden una superficie adecuada al metal y/o promotores que mejoren las características de todo el compuesto.

A partir de lo dicho, se explicaron 14 de los catalizadores con mejores resultados según la literatura basados en *Co* y/o *Ni*, donde se pudo determinar que el primero tiene una gran actividad para la deshidrogenación de etanol y el segundo para la ruptura de enlaces C-C; razón que ha llevado a varios autores a emplearlos en catalizadores bimetálicos, sin embargo, estos aunque efectivamente parecen mejorar las propiedades de los compuestos mono metálicos para darles más estabilidad, aun necesitan de mayor investigación para mejorar su selectividad y conversión.

En cuanto a las bases catalíticas, se evidencia la necesidad de que estas tengan superficies alcalinas para inhibir la formación de etileno, no obstante, la formación de otras especies promotoras de coque como acetaldehído y acetato se verán favorecidas; lo cual demuestra que reacciones como el reformado de vapor de acetaldehído y metano, tanto como la WGSR deben buscar promoverse para obtener mayores concentraciones de hidrógeno y CO_2 .

También pudo observarse que efectivamente los promotores consiguen mejorar la actividad del catalizador según varios estudios, además que la concentración de estos en el compuesto es importante, dado que se ha notado que antes de llegar a un punto óptimo, a medida que aumenta la composición del promotor en el catalizador, la actividad es mayor, pero luego de este valor, se presenta una aglomeración de partículas que obstruyen los sitios activos disminuyendo el desempeño catalítico.

Por otro lado, luego de revisar catalizadores sintetizados de la literatura, se reconoce la influencia directamente proporcional de variables como la temperatura y cantidad de agua en la alimentación con la conversión etanol y selectividad a hidrógeno; asimismo, otros factores influyentes son la composición de cada elemento, la velocidad del flujo de gas, los métodos de preparación, precursores usados y la estructura de la base, donde se destacan las mesoporosas por mejorar la dispersión y tamaño de partícula de los metales, así como proveer una alta área superficial.

Según lo anterior, se consiguió llegar a la conclusión que, de los catalizadores explicados, los más promisorios son *Co/Sep*, *29Co/CeO₂*, *SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)* y *Ni/10Mg-Atapulgita*, aunque, aquellos descartados son opciones que merecen seguir siendo estudiadas, pues con pequeños cambios pueden conseguir resultados promisorios.

Por último, a partir del análisis de este capítulo se hace recomendable mayor investigación en la regeneración de catalizadores para el ESR, el uso de sustratos no sintéticos, precursores y métodos de preparación.

4. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE CATALIZADORES

En el capítulo anterior se hizo una comparación de varios catalizadores encontrados en la literatura que demostraban buenos desempeños, sin embargo, estos fueron estudiados respecto a su actividad catalítica, sin detallar en sus propiedades fisicoquímicas, o los posibles cambios estructurales de los catalizadores luego de ser sometidos al ESR, razón por la que este capítulo va dirigido a enfatizar en las pruebas de caracterización realizadas por los respectivos autores a los catalizadores *Co/Sep*, *29Co/CeO₂*, *SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)* y *Ni/10Mg-Atapulgita*, preparados según lo indica el Cuadro 6.

Cuadro 6. Preparación de catalizadores seleccionados

Catalizador	Método de preparación	Percusores	Condiciones de calcinación	Ref.
<i>Co/Sep</i>	Precipitación	<i>Co(NO₃)₂ 6H₂O</i> <i>Sepiolita</i>	600°C por 3 horas	(1)
<i>29Co/CeO₂</i>	Precipitación	<i>Co(CH₃COO)₂</i> <i>Ce(CH₃COO)₃</i>	400°C por 2 horas	(2)
<i>SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)</i>	Coprecipitación e impregnación	<i>TEOS*</i> <i>CoCl₂ 6H₂O</i> <i>MgCl₂ 6H₂O</i>	700°C por 5 horas	(3)
<i>Ni/10Mg-Atapulgita</i>	Coprecipitación	<i>Arcilla ATP</i> <i>Ni(NO₃)₂ 6H₂O</i> <i>Mg(NO₃)₂ 6H₂O</i>	600°C por 4 horas	(4)

*Tetraetil ortosilicato

Fuente: Elaboración propia con base en (1) HERNÁNDEZ-SOTO, M. C., et al. Valorization of alcoholic wastes from the vinery industry to produce H₂. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 20, p. 9763-9770 (2) GRELUK, Magdalena, et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238, (3) KIM, Kang Min, et al. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped SiO₂@Co_{1-x}Mg_xO catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152 y (4) CHEN, Mingqiang, et al. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

Inicialmente se identificará la formación de la fase activa, seguido de una revisión detallada de técnicas desarrolladas para determinar propiedades físicas como tamaños de partículas y área superficial, para finalmente evaluar los cambios estructurales y de composición de los catalizadores luego de ser usados en el ESR, para determinar la posible formación de C, sinterización y/o oxidación de la fase activa.

Puesto que cada investigación uso equipos con sensibilidades y condiciones de operación variables, en el Anexo B se podrá encontrar una breve explicación de la metodología de cada una de las pruebas que serán mencionadas en este capítulo.

4.1. REDUCCIÓN DE LA FASE ACTIVA

Una vez ha sido sintetizado el catalizador, luego de la calcinación, se tiene el metal activo en forma de óxidos, por lo que es necesario someter la muestra a una reducción para generar las fases activas que comúnmente se considera son del tipo M^0 (Co^0 y Ni^0).

Las condiciones a las que se lleva a cabo este proceso de reducción dependen de la naturaleza de cada catalizador, por lo que generalmente realizan una prueba de reducción a temperatura programada con hidrógeno (H_2 -TPR), para identificar la temperatura necesaria para reducir la muestra hasta el estado de oxidación necesario, lo cual será más detallado en la siguiente sección. Según lo anterior, la Tabla 16 describe las condiciones usadas para cada catalizador en estudio.

Tabla 16. Condiciones de reducción de los catalizadores

Catalizador	Condiciones de reducción	Ref.
Co/Sep	100ml/min de H_2 a 600°C por 2 horas	(1)
29Co/CeO ₂	H_2 a 500°C por 1 hora	(2)
SiO ₂ -30(Co _{0.75} Mg _{0.25} O)	10ml/min de H_2 a 700°C por 2 horas	(3)
Ni/10Mg-Atapulgita	500ml/min de H_2/N_2 a 600°C por 2 horas (10K/min)	(4)

Fuente: Elaboración propia con base en (1) HERNÁNDEZ-SOTO, M. C., et al. Valorization of alcoholic wastes from the winery industry to produce H₂. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 20, p. 9763-9770, (2) GRELUK, Magdalena, et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238, (3) KIM, Kang Min, et al. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped SiO₂@Co_{1-x}Mg_xO catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152 y (4) CHEN, Mingqiang, et al. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

Complementando lo anterior, puesto que los catalizadores que se están evaluando están en la presencia de Ni y Co, las reacciones de reducción esperadas para cada especie son como se muestra en la Reacción 58 y Reacción 59.

Tabla 17. Reacciones de reducción de Co y Ni

Nombre	Reacción	Fuente
Reacción 58. Reducción de Cobalto	$Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3CoO + H_2O$ $3CoO + 3H_2 \rightarrow 3Co^0 + 3H_2O$	(1)
Reacción 59. Reducción de Níquel	$NiO + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O$	(2)

Fuente: Elaboración propia con base a (1) KIM, Kang Min, et al. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped SiO₂@Co_{1-x}Mg_xO catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152 y (2) CHEN, Mingqiang, et al. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

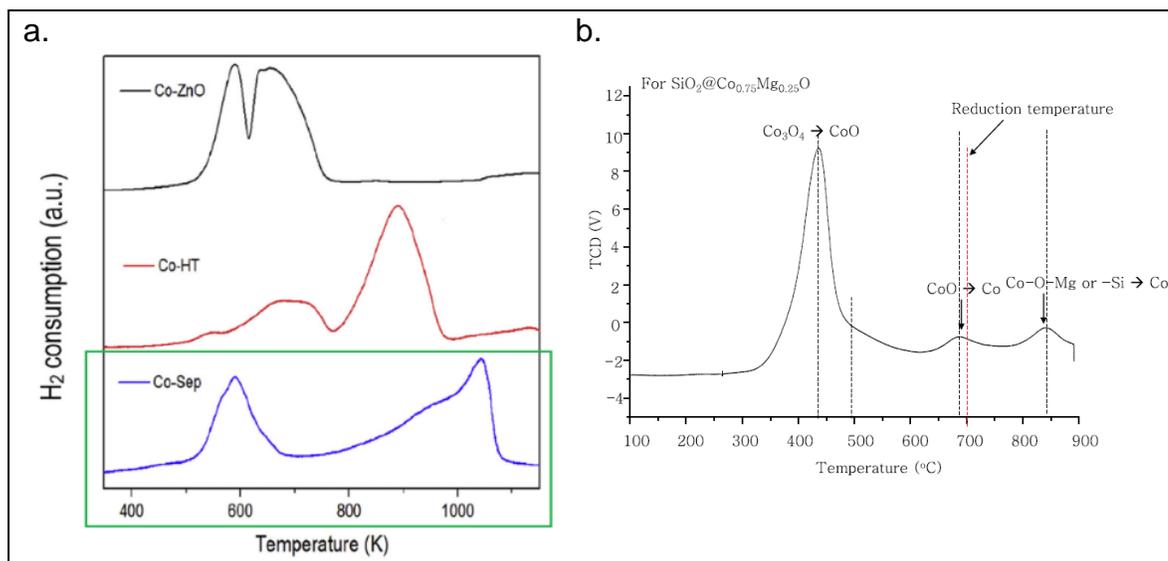
Así, con el fin de corroborar la formación de la fase activa y/o alteraciones del soporte o promotor en cuanto a su estado de oxidación, se realizan varias pruebas antes y después de someter al catalizador a la reducción; en los artículos en estudio, los autores realizaron las técnicas de difracción de rayos-X y de H_2 -TPR, y sus resultados serán resumidos a continuación.

4.1.1. Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR). Como se explica en el marco teórico, la H_2 -TPR es una prueba en la que se somete un material a una atmosfera de hidrógeno a diferentes temperaturas, donde el equipo va midiendo la cantidad de gas adsorbido, arrojando una gráfica con la que según la intensidad de los picos y su posición es posible determinar las reacciones de los diferentes compuestos del catalizador con el H_2 de esta atmosfera y así evaluar su grado de reducción en las temperaturas del estudio.

Según lo anterior, para aquellos catalizadores con Co, dos picos predominantes son esperados, el primero a bajas temperaturas donde se pase de Co^{3+} a Co^{2+} y otro a temperatura más alta que signifique la reducción de Co^{2+} a Co^0 . Para los catalizadores estudiados, en la Figura 46 de *Co/Sep (a)* y *SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O) (b)* se observan efectivamente dos picos en 327°C y 777°C ,y 485°C y 685°C respectivamente, correspondientes a las reducciones mencionadas.

Además, es notorio que para el catalizador soportado en sepiolita (Figura 46a) no hay ninguna evidencia que se halla adsorbido hidrógeno a otra temperatura, por lo que se puede concluir que la base no se ve afectada por el proceso de reducción; mientras que para *SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)* (Figura 46b) entre 800-900°C existe otro pico, que se le atribuye a la reducción de cobalto con interacciones fuertes ya sea con el Mg o con el Si (Co-O-Mg o Co-O-Si).

Figura 46. H_2 -TPR de Co/Sep y SiO_2 -30($Co_{0.75}Mg_{0.25}O$)



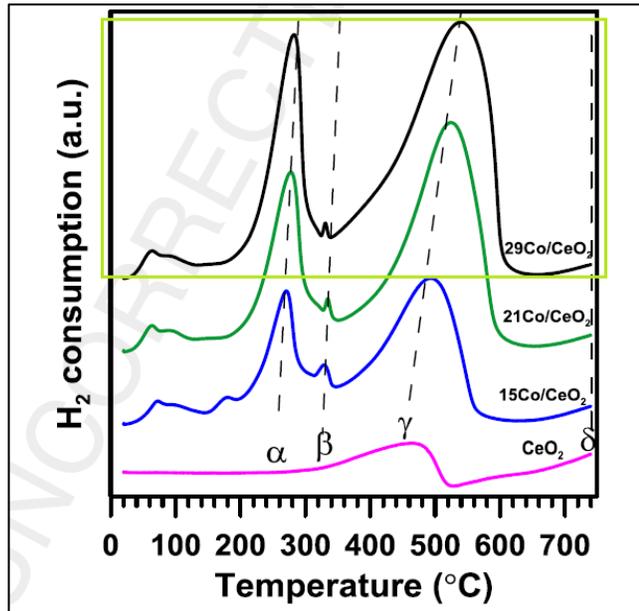
Fuente: Elaboración propia con base en (a) HERNÁNDEZ-SOTO, M. C., et al. TPR profiles of the catalytic materials studied in this work [imagen]. Valorization of alcoholic wastes from the winery industry to produce H_2 . En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 20, p. 9763-9770 y (b) KIM, Kang Min, et al. H_2 -TPR profiles of a representative sample of $SiO_2@Co_{1-x}Mg_xO$ [imagen]. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped $SiO_2@Co_{1-x}Mg_xO$ catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152

Por otro lado, para el caso de $^{29}Co/CeO_2$ (Figura 47), además de cumplirse las reducciones mencionadas ($\alpha = Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ y $\beta = Co^{2+} \rightarrow Co^0$), también se encuentran los picos γ y δ referentes a la base del catalizador, donde el autor¹⁸³ concluye que aquel pico predominante entre 500-600 $^{\circ}C$ corresponde a la remoción del oxígeno presente en la superficie del CeO_2 ; mientras que la adsorción de H_2 de δ puede ser causada por varias razones:

- Reducción de compuestos oxigenados
- Reducción de óxidos de cobalto con una fuerte interacción con la base que pueden estar en forma de (Co-O-Ce)
- Reducción de CeO_2

¹⁸³ GRELUK, Magdalena, et al. Op. Cit. p. 222-238

Figura 47. H_2 -TPR de $29Co/CeO_2$

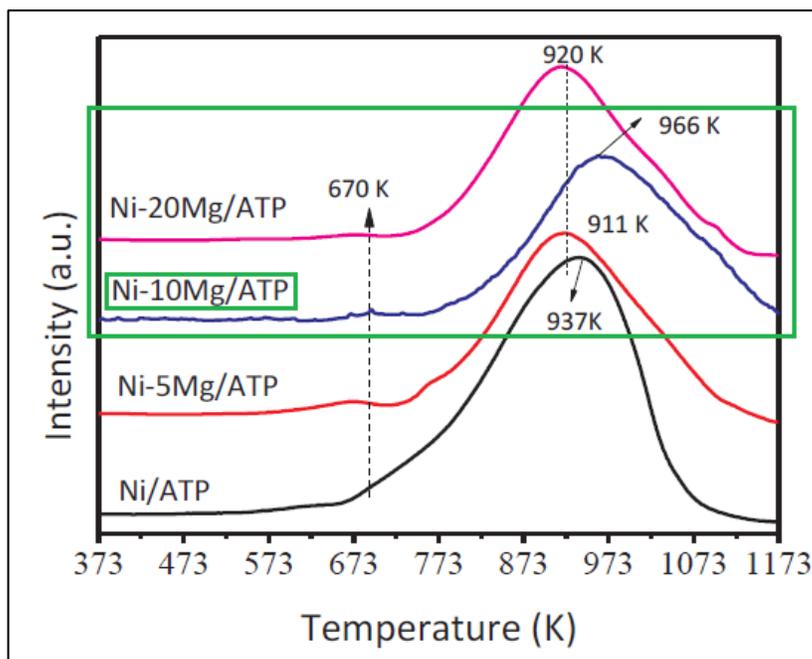


Fuente: Elaboración propia modificado de GRELUK, Magdalena, et al. Temperature- programmed reduction profiles of pure Co/CeO_2 and Co/CeO_2 catalyst [imagen]. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO_2 catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238

En este punto, es notorio que la reducción de los óxidos de cobalto para Co/Sep y $SiO_2-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)$ sucede a temperaturas mayores que para $29Co/CeO_2$, lo que es ocasionado por la diferencia de las bases, pues está establecido que el CeO_2 promueve significativamente la reducción de las especies de Co .

Ya para catalizadores con Ni , se espera tener picos a temperaturas menores de $500^\circ C$ correspondientes a la reducción de NiO libre en la superficie, mientras que de $500-900^\circ C$ deberían haber señales de las especies de Ni con fuerte interacción con la base; con esto presente la Figura 48 permite observar que la mayor adsorción de H_2 se presenta a $693^\circ C$, y una pequeña en $397^\circ C$, por lo que se puede concluir que este catalizador presenta mayormente níquel con alta interacción del tipo $Ni-Mg-O$. También a partir de este estudio, al igual que para el catalizador de sepiolita, se puede concluir que la atapulgita no se ve afectada por el proceso de reducción.

Figura 48. H_2 -TPR de Ni/10Mg-Atapulgita



Fuente: Elaboración propia modificada de CHEN, Mingqiang, et al. H_2 -TPR profiles of calcined catalyst [imagen]. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

Según todo lo anterior, es posible decir que las temperaturas de reducción de los catalizadores dependen ampliamente del soporte y la interacción del metal con este, donde para los catalizadores estudiados, las temperaturas de reducción están en el orden de: $29Co/CeO_2 < SiO_2-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O) < Ni/10Mg-Atapulgita < Co/Sep$.

4.1.2. Difracción de rayos-X (DRX). Además de la H_2 -TPR, una manera de verificar la formación de sitios activos es por pruebas como DRX, el cual da también información sobre el tamaño de partícula y parámetro de red de las estructuras cristalinas, sin embargo, esto será abordado más adelante.

La mayoría de estudios, realizan la prueba de DRX antes y después de reducir los catalizadores, para observar el cambio de las especies, así que, para los compuestos con *Co* y *Ni*, se esperaría tener un primer espectro con picos característicos de especies Co_3O_4 , CoO y NiO (Tabla 18), pero un segundo con señales propias de *Co* y *Ni* metálicos.

Tabla 18. Picos característicos de óxidos de cobalto y níquel en DRX

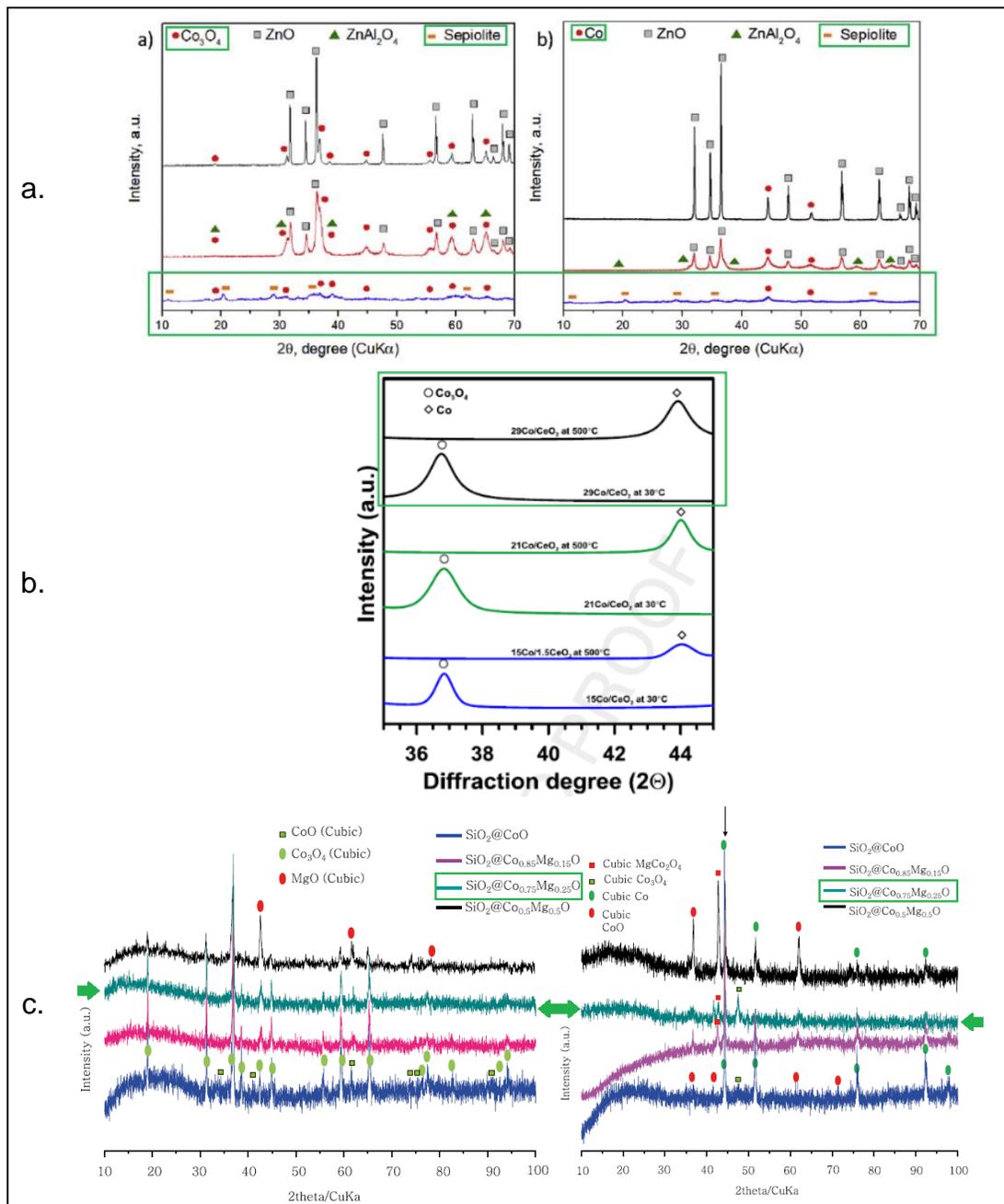
Co_3O_4	CoO	NiO
18.9°		
31.25°	36.49°	
36.84°	42.40°	
38.56°	61.52°	37.2°
44.81°	73.69°	33.3°
55.64°	77.56°	69.9°
59.35°	92.64°	
65.22°		

Fuente: Elaboración propia con base en KIM, Kang Min, et al. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped $SiO_2@Co_{1-x}Mg_xO$ catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152 y CHEN, Mingqiang, et al. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

Partiendo de lo anterior, para todas las pruebas DRX de los catalizadores (Figura 49) Co/Sep (a), $29Co/CeO_2$ (b) y $SiO_2-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)$ (c), antes de ser reducidos, se encontraron los picos referentes a Co_3O_4 , los cuales ya no estaban presentes en los espectros de los catalizadores reducidos, donde si había señales claras de la presencia de Co metálico.

Además de lo explicado, en el caso del catalizador $SiO_2-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)$ en el DRX (Figura 49 c.) de antes y después son predominantes los picos referentes a CoO , donde incluso algunos son más intensos que los de Co metálico en la muestra reducida, lo cual puede ser explicado por el hecho de que algunos autores establecen a el monóxido de cobalto como un posible sitio activo con alta estabilidad en la corteza del compuesto. También, en este mismo catalizador, se observa que la muestra sin reducir tiene señales características de MgO , mientras que la reducida en aproximadamente 42.5° , tiene un pico propio de $MgCo_2O_4$, que indica que, en la superficie reducida, el promotor Mg está bien disperso junto con el Co , y no hay especies libres, demostrando la buena interacción entre estos.

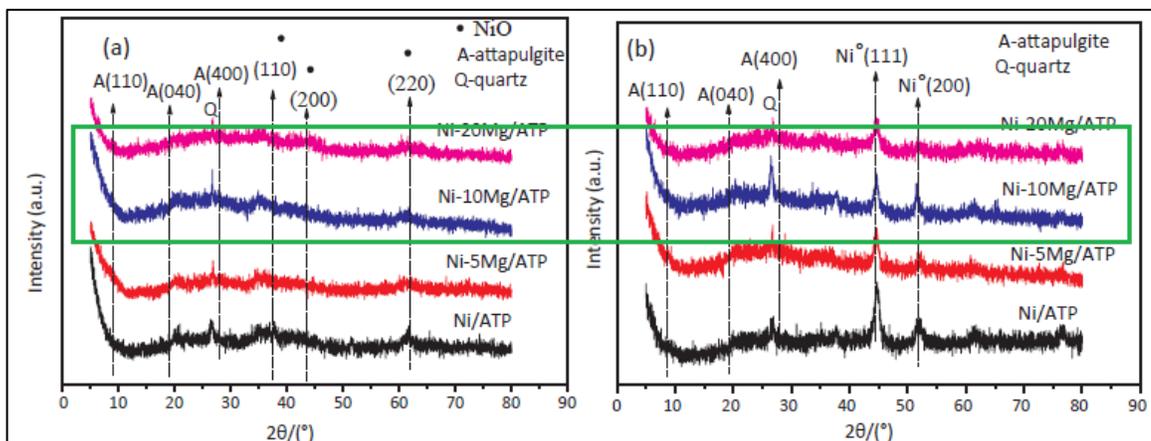
Figura 49. DRX antes y después de reducción de Co/Sep , $29Co/CeO_2$ y $SiO_2-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)$



Fuente: Elaboración propia modificado de (a) HERNÁNDEZ-SOTO, M. C., et al. a) XRD of the calcined catalyst, b) XRD of the reduced catalyst [imagen]. Valorization of alcoholic wastes from the winery industry to produce H_2 . En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 20, p. 9763-9770, (b) GRELUK, Magdalena, et al. Comparison of diffraction patterns for non-reduced at $500^\circ C$ Co/CeO_2 catalyst [imagen]. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO_2 catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238 y (c) KIM, Kang Min, et al. Apparatus of the bed-type ESR reactor designed at the laboratory and XRD pattern of the $SiO_2@Co_{1-x}Mg_xO$ materials after H_2 pre-treatment [imagen]. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using $CoMg$ co-doped

Por otro lado, para el catalizador *Ni/10Mg-Atapulgita*, el espectro DRX antes de ser reducido muestra señales de NiO (Tabla 18) y después de Ni⁰ metálico (44.3° y 51.8°). Así mismo, al igual que para el catalizador SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O), no hay señales de MgO, lo que indica su buena dispersión en la ATP, formando enlaces del tipo Ni-Mg-O.

Figura 50. DRX antes y después de reducción de *Ni/10Mg-Atapulgita*



Fuente: Elaboración propia con base en CHEN, Mingqiang, et al. The wide- angle XDR patterns of Ni/xMg-ATP (x= 0, 5, 10 and 20wt%) calcined (a) and reduced (b) [imagen]. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

Como última observación, en la Figura 50 en aproximadamente 26.8° para ambos espectros, antes y después de reducir el catalizador, se encuentra una señal de cuarzo y en el resto del DRX no hay picos característicos de ATP, lo que significa que el pretratamiento realizado por el autor¹⁸⁴, fue efectivo para hacer más finas sus partículas, de manera que el equipo no las detecta, demostrando la alta termo estabilidad de este soporte.

¹⁸⁴ CHEN, Mingqiang, et al. Op. Cit. p. 32-46

4.2. PROPIEDADES FÍSICAS

Tabla 19. Propiedades físicas de los catalizadores

Propiedad	Co/Sep	29Co/CeO ₂	SiO ₂ - 30(Co _{0.75} Mg _{0.25} O)	Ni/10Mg- Atapulgita
S _{BET} (m ² /g)	112	70.6	58.21	356.7
Tamaño del metal (nm)	8	16.6	21.09	9.3 ± 3.6
Contenido (%peso)	15 (Co)	28.5 (Co) 46 (Ce)	73.45 (Co) 26.55 (Mg)	19.7 (Ni) 21.2 (Mg)
Parámetro de red (Å)	-	5.437		
Volumen de poros (cm ³ /g)	-	0.26	0.14	0.58
Diámetro de poros (nm)	-	14.5	19.08	5
Dispersión del metal (%)	-	6		
Referencia	(1)	(2)	(3)	(4)

Fuente: Elaboración propia con base en (1) HERNÁNDEZ-SOTO, M. C., et al. Valorization of alcoholic wastes from the winery industry to produce H₂. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 20, p. 9763-9770, (2) GRELUK, Magdalena, et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238, (3) KIM, Kang Min, et al. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped SiO₂@Co_{1-x}Mg_xO catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152 y (4) CHEN, Mingqiang, et al. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

4.2.1. Área superficial (S_{BET}). Hernández-Soto¹⁸⁵, determino el área superficial del catalizador *Co/Sep* empleando el equipo ASAP2420, la cual fue de 112 m²/g. Por otro lado, los autores Greluk¹⁸⁶, Kim¹⁸⁷ y Chen¹⁸⁸ utilizan el método de adsorción de N₂, para determinar los parámetros físicos del respectivo catalizador, donde el área superficial de 29Co/CeO₂, SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O) y Ni/10Mg-Atapulgita es 70.6 m²/g, 58.21 m²/g y 356.7 m²/g respectivamente.

Según lo hallado en las investigaciones, el área superficial va en el orden de *Ni/10Mg-Atapulgita* < *Co/Sep* < 29Co/CeO₂ < SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O), es decir que podría esperarse una mejor dispersión del metal activo para el catalizador de Ni soportado en ATP, y que esto a su vez le de propiedades únicas para una buena actividad catalítica, sin embargo, como se evidencia hasta el momento, hay muchas más variables que afectan este desempeño.

4.2.2. Tamaño de partícula. Como se mencionó anteriormente, la DRX permite conocer el tamaño de partícula de los cristales del metal, por lo tanto, para los autores fue posible determinar que en el catalizador *Co/Sep*, el tamaño promedio es de 8nm, para 29Co/CeO₂ de 13.7nm, SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O) de 21.09nm y *Ni/10Mg-Atapulgita* de 9.7nm.

¹⁸⁵ HERNÁNDEZ-SOTO, M. C., et al. Op. Cit. p. 9763-9770

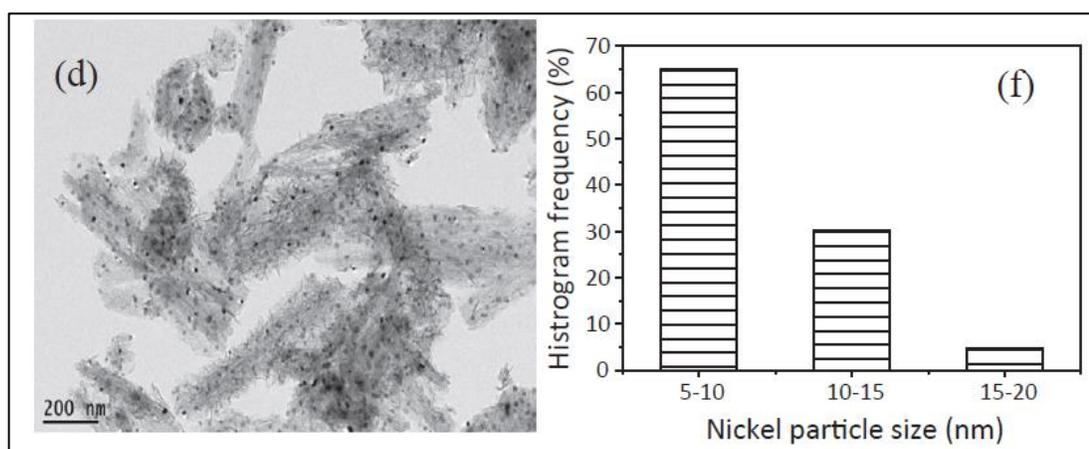
¹⁸⁶ GRELUK, Magdalena, et al. Op. Cit. p. 222-238

¹⁸⁷ KIM, Kang Min, et al. Op. Cit. p. 140-152

¹⁸⁸ CHEN, Mingqiang, et al. Op. Cit. p. 32-46

Aun así, a pesar de lo hallado anteriormente, existen otras pruebas como la quimisorción de H_2 o la transmisión microscópica electrónica (TEM), donde también se pueden determinar los tamaños de los cristales metálicos, pues en algunos casos la DRX presenta limitaciones al leer partículas muy pequeñas, como se evidencia en el caso del catalizador $29Co/CeO_2$, pues, al someterlo a la quimisorción, arrojo un tamaño de 16.6nm, el cual es más cercano al obtenido por otros autores que evaluaron un catalizador parecido; mientras que para $Ni/10Mg-Atapulgita$, evaluarla por TEM, solo corroboro los valores previamente obtenidos, aunque con mayor sensibilidad y una tolerancia específica, gracias al histograma de la Figura 51.

Figura 51. Imagen e histograma TEM para $Ni/10Mg-Atapulgita$



Fuente: Elaboración propia con base en CHEN, Mingqiang, et al. TEM images of reduced catalyst (a) Ni/ATP (200nm), (b) Ni/ATP (20nm), (c) histogram frequency for Ni/ATP, (d) Ni/10Mg-ATP (200nm), (e) Ni/10Mg-ATP (20nm), and (f) histogram frequency for Ni/10Mg-ATP [imagen]. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

Varios autores afirman que el tamaño de partícula está estrechamente relacionado con el área superficial del soporte, por lo que entre más pequeños sean los cristales del metal, mayor S_{BET} , y por ende un aumento en la actividad y estabilidad, pues la dispersión en la superficie incrementa evitando la aglomeración y sinterización de partículas.

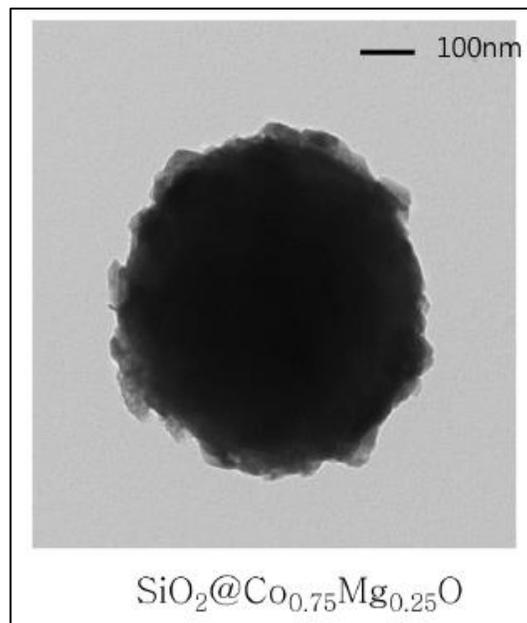
A partir de lo anterior, identificando el tamaño de las partículas del metal en el orden de $Co/Sep < Ni/10Mg-Atapulgita < 29Co/CeO_2 < SiO_2-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)$, efectivamente se demuestra que aquellos catalizadores con mayor área superficial, tienen los cristales de menor tamaño, sin embargo, debido a las diferentes naturalezas de los soportes y metales, se ve que, $Ni/10Mg-Atapulgita$ aunque tenga la S_{BET} mayor, su tamaño de partícula es tan solo el segundo más pequeño detrás del catalizador Co/Sep , lo cual puede deberse a que el Ni tiene un radio atómico mayor que el Co .

4.2.3. Composición. Si bien en la síntesis del catalizador se agrega cierta cantidad de metal o promotor, muchas veces el contenido real de la muestra no es igual al nominal esperado, por lo tanto, es necesario realizar pruebas para determinar el porcentaje de las especies en el catalizador.

Para *Co/Sep* la técnica de espectroscopía absorción atómica determino que el compuesto tenía un 15% en peso de *Co*, sin embargo, el valor nominal esperado era 20%. En cambio, para el $^{29}\text{Co}/\text{CeO}_2$, la prueba de fluorescencia de rayos X arrojó un 28.5% de cobalto y 46% de *Ce*, similar a la composición nominal.

Por otro lado, la espectroscopia de energía dispersiva (EDAX) y TEM fueron empleadas para el $\text{SiO}_2\text{-}30(\text{Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O})$ con el fin de encontrar no solo la composición del metal y promotor, sino también para confirmar la presencia de la estructura núcleo-corteza; encontrando 73.45% y 26.55% de *Co* y *Mg* respectivamente. Además de cómo lo evidencio el autor en la Figura 52, hay dos regiones con diferentes interacciones electrónicas, correspondientes a los compuestos de *Co-Mg* y a una región interfacial de núcleo-corteza, que confirman la formación de la estructura esperada.

Figura 52. Imagen TEM del $\text{SiO}_2\text{-}30(\text{Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O})$ reducido



Fuente: Elaboración propia con base en KIM, Kang Min, et al. TEM images of the reduced $\text{SiO}_2\text{@Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ materials [imagen]. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using *CoMg* co-doped $\text{SiO}_2\text{@Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152

En cuanto a *Ni/10Mg-Atapulgita*, el autor¹⁸⁹ por medio de una prueba de espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-

¹⁸⁹ CHEN, Mingqiang, et al. Op. Cit. p. 32-46

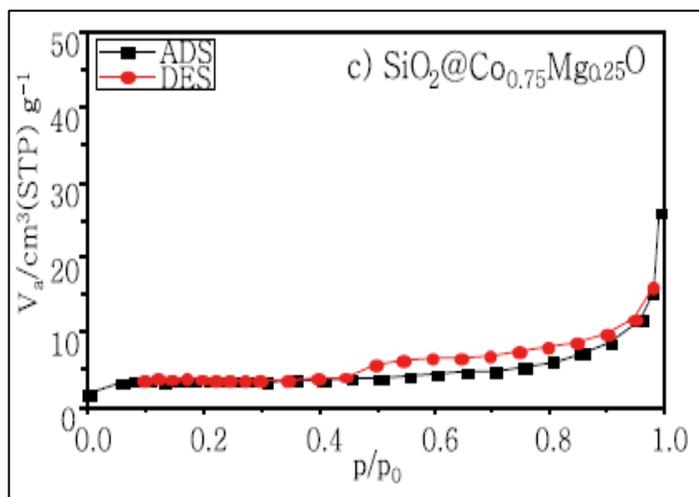
AES), estableció el contenido del catalizador en 19.7% y 21.2% en peso de Ni y Mg respectivamente, lo cual es similar al valor nominal para el primero, pero mayor para el segundo, pues la base ATP contiene Mg, haciendo que el contenido final de este elemento en la prueba tenga este comportamiento; así mismo, al aplicar un estudio EDAX, se encontró un valor menor de Ni (16.7%), fenómeno que fue atribuido a las interacciones entre el promotor y el metal.

4.2.4. Volumen y diámetro de poros

4.2.4.1. Isotherma de adsorción N_2 . Con el fin de obtener más información sobre la estructura del catalizador, los autores realizaron una isoterma de adsorción, la cual según el N_2 adsorbido y desorbido en función de la razón de la presión parcial, da información sobre el área superficial (mencionada anteriormente), volumen y diámetro de los poros, para determinar qué tipo de material es.

De los catalizadores en estudio, solo *Ni/10Mg-Atapulgita* (Figura 54), $29Co/CeO_2$ y $SiO_2-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)$ (Figura 53) realizaron esta técnica, en la cual, todos los autores concuerdan en que están en presencia de un material meso-poroso con isothermas del tipo IV, con poros dentro del material, más allá de la superficie.

Figura 53. Isotherma de adsorción de $SiO_2-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)$



Fuente: KIM, Kang Min, et al Adsorption- desorption isotherm curves using N_2 at 77K as a function of the relative pressure (P/P0) for the reduced samplers, and specific surface áreas, total pore volumes and average diameters [imagen]. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped $SiO_2@Co_{1-x}Mg_xO$ catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152

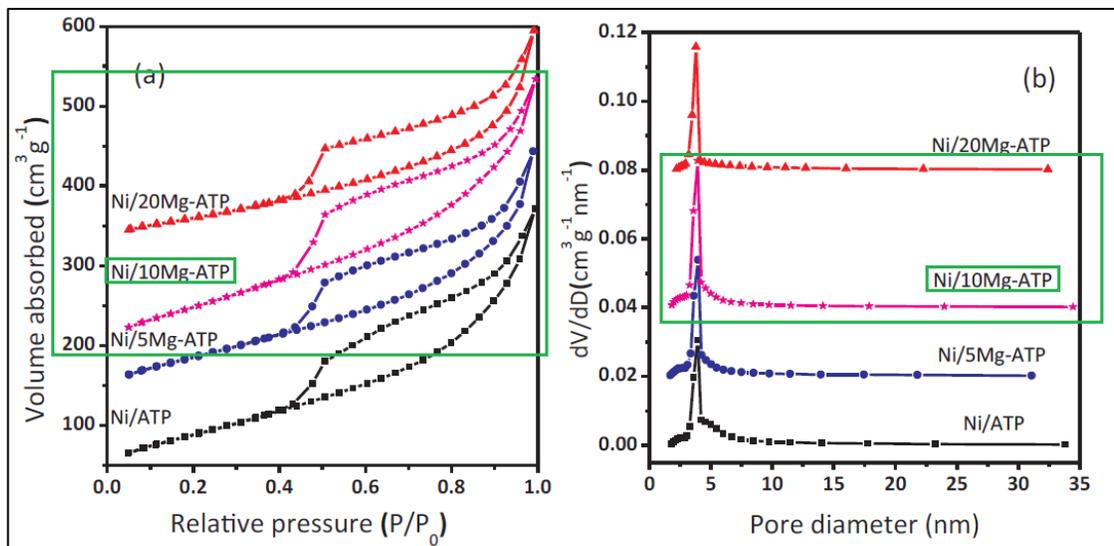
Además de lo anterior, Kim¹⁹⁰ asegura que la distribución de los poros en la estructura núcleo- corteza es debida a la buena dispersión de nanopartículas desordenadas, mientras que Chen¹⁹¹ dice que, el catalizador soportado en

¹⁹⁰ KIM, Kang Min, et al. Op. Cit. p. 140-152

¹⁹¹ CHEN, Mingqiang, et al. Op. Cit. p. 32-46

atapulgita, tiene una distribución de poros casi cilíndricos uniforme, lo cual es evidente en la Figura 54 b.

Figura 54. Isotherma de adsorción de *Ni/10Mg-ATP*



Fuente: Elaboración propia con base en CHEN, Mingqiang, et al. (a) N₂ adsorption- desorption isotherms and (b) pore size distributions of all calcined catalyst [imagen]. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

De acuerdo a lo hallado por los autores, se establece que los catalizadores tienen un diámetro de poros del orden de *Ni/10Mg-Atapulgita* < *29Co/CeO₂-SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)* pero un volumen de poros inverso.

4.2.5. Otras propiedades. Las propiedades fisicoquímicas explicadas anteriormente son las básicas de la mayoría de estudios de materiales como catalizadores, aunque, hay autores que tienen la posibilidad de estudiar otras características importantes que dan información relevante sobre el compuesto.

4.2.5.1. CH₄ y CO TPD. Para el catalizador *SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)*, Kim¹⁹² realizó una desorción a temperatura programada de metano y monóxido de carbono, pues como lo explica el autor y como ha sido mencionado, el etanol puede tomar dos rutas para producir hidrógeno: deshidrogenación a acetaldehído o deshidratación a etileno, y por ambos lados, los intermediarios tienen la tendencia a descomponerse y formar CH₄ y CO, que pueden adsorberse en la superficie catalítica y ser parte de reacciones como WGSR o el reformado de vapor de metano, pero en caso contrario, llegan a descomponerse, depositando carbono en la superficie, que llevará a la desactivación catalítica. Así, es evidente que la

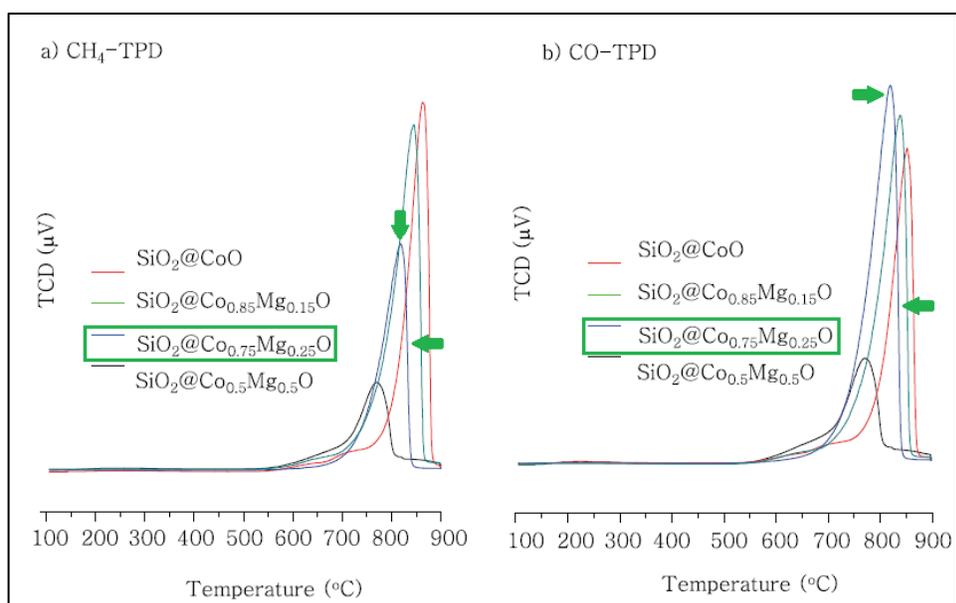
¹⁹² KIM, Kang Min, et al. Op. Cit. p. 140-152

capacidad de adsorción y desorción de gases como CH_4 y CO , es clave para la actividad de un catalizador.

En la Figura 55a, se puede observar la curva de desorción de metano, donde es claro que este a temperaturas menores de $600^\circ C$ sale del catalizador, mientras que a en condiciones superiores a $650^\circ C$, casi no, lo que indica que este será descompuesto dentro del catalizador, en especies como CH_2 , CO y CO_2 , promoviendo la formación de coque; sin embargo, el promotor Mg , favorece el reformado de vapor del metano, lo que podría reducir la descomposición del mismo y aumentar la producción de hidrógeno.

La desorción de CO se puede observar en la Figura 55b, donde al igual que para el metano, no se observa desorción en temperaturas altas (mayores a $650^\circ C$), sin embargo, el autor observo que la cantidad de CO que se adsorbía, salía del catalizador en forma de CO_2 , y así mismo, es posible evidenciar que el pico de adsorción en $\sim 800^\circ C$ es intenso, pues en estas condiciones la superficie $Co_{0.75}Mg_{0.25}$ adsorbe fácilmente el CO y lo convierte en CO_2 , lo que puede ser indicativo de la promoción de reacciones como la WGSR.

Figura 55. TPD de CH_4 y CO para $SiO_2-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)$



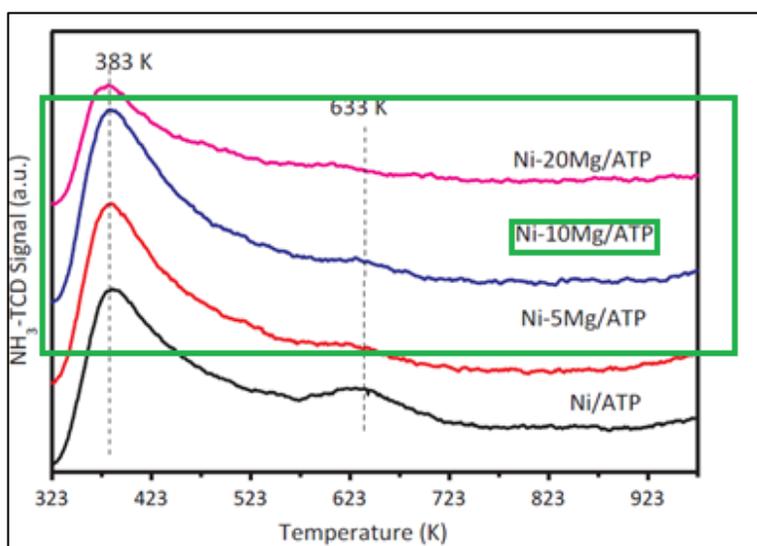
Fuente: Elaboración propia con base en KIM, Kang Min, et al. CH_4 - (a) and CO -TPD (b) for the reduced $SiO_2@Co_{1-x}Mg_xO$ materials [imagen]. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using $CoMg$ co-doped $SiO_2@Co_{1-x}Mg_xO$ catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152

4.2.5.2. NH_3 TPD. En este punto es claro que los sitios ácidos de un soporte promueven la deshidratación de etanol a etileno, uno de los mayores percursores de coque, por lo tanto, la promoción de sitios básicos es importante, lo cual es una de las mayores razones para usar el Mg de promotor como en el caso del $Ni/10Mg-$

ATP; por consiguiente, Chen¹⁹³ realizó una prueba de desorción de amoníaco, pues este es adsorbido en sitios ácido, por lo que la cantidad de adsorción de este gas permitirá conocer la presencia de acidez en el soporte del catalizador.

La Figura 56 muestra la prueba realizada por el autor, donde es posible observar un único pico dominante en 100°C, que es atribuido al aluminio presente en el ATP, sin embargo, la presencia de Mg consigue disminuir su efecto, por lo que, se concluye la utilidad de este promotor en el catalizador.

Figura 56. NH₃ TPD de Ni/10Mg-ATP



Fuente: Elaboración propia con base en CHEN, Mingqiang, et al. NH₃-TPD profiles of reduced catalyst [imagen]. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

4.3. CARACTERIZACIÓN LUEGO DE ESR

La manera más efectiva para solucionar la desactivación de los catalizadores y prolongar su utilidad, es conocer la causa del descenso de su actividad, la cual para el ESR ha sido atribuida a la deposición de coque y sinterización, gracias a los diversos estudios donde lo demuestran.

Una buena interacción del metal y el soporte catalítico, junto con un tamaño de partícula pequeño y un área superficial alta, consigue disminuir significativamente la sinterización, sin embargo, es necesario realizar estudios a los catalizadores después de su uso, para confirmar que lo encontrado en las características fisicoquímicas del compuesto, en verdad se vio reflejado en la actividad y estabilidad. Siguiendo con lo anterior, así un catalizador no disminuya su actividad catalítica significativamente, no significa que no exista deposición de carbono, pues

¹⁹³ CHEN, Mingqiang, et al. Op. Cit. p. 32-46

de acuerdo con la naturaleza de este, puede llevar a que el material se desactive o no.

Dependiendo la manera de obtención del coque, este puede ser C monoatómico adsorbido, películas poliméricas amorfas, filamentos vermiculares o grafito cristalino¹⁹⁴; de acuerdo a esto, diferentes pruebas como las Termogravimétricas, DRX, espectroscopia electrónica de barrido (SEM), TEM o espectroscopía foto electrónica (XPS) permiten no solo determinar la cantidad de carbono y estado de los elementos del catalizador, sino también observar su morfología y grado de implicación en la desactivación del catalizador, así como concluir la presencia de metal sinterizado.

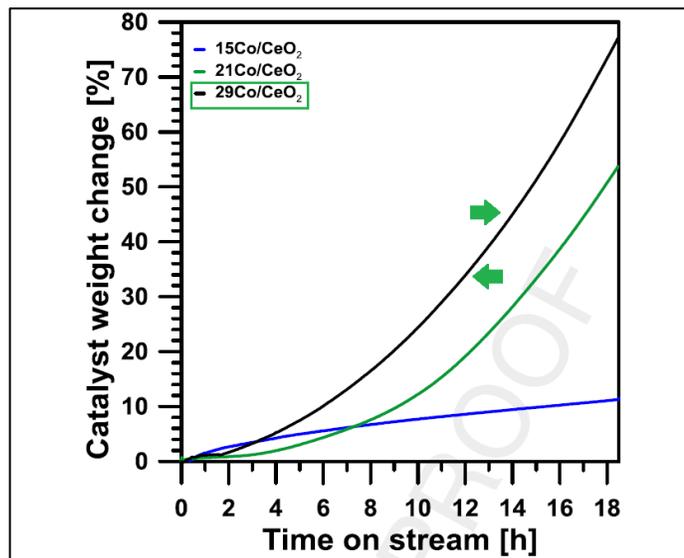
Por lo tanto, estos estudios realizados por los autores serán revisados a continuación:

4.3.1. Estudios termogravimétricos. Una prueba termogravimétrica mide el peso de un compuesto en el tiempo mientras cambia la temperatura, lo que va a permitir determinar si en el catalizador hay formación de carbono.

Greluk presenta en la Figura 57, el cambio de la masa del catalizador usado ($29\text{Co}/\text{CeO}_2$), donde se evidencia que efectivamente en 18 horas de prueba, hubo diferencias causadas posiblemente por la formación de carbono, sin embargo, al compararlo con otros catalizadores de ese estudio, estos tienen un cambio de peso menor que el $29\text{Co}/\text{CeO}_2$, pero una actividad catalítica y estabilidad más baja, razón que lleva a concluir que la formación de coque en $29\text{Co}/\text{CeO}_2$ es del tipo filamentos, pues con este no se desactiva el catalizador tan pronto dado que el sitio activo del metal simplemente se ve desplazado, hasta que ya el filamento crece a tal punto que taponar la superficie catalítica; mientras que las otras especies estudiadas por Greluk pudieron experimentar la formación de carbono encapsulante.

¹⁹⁴ PALMA, Vincenzo, et al. Op. Cit. p. 1-74

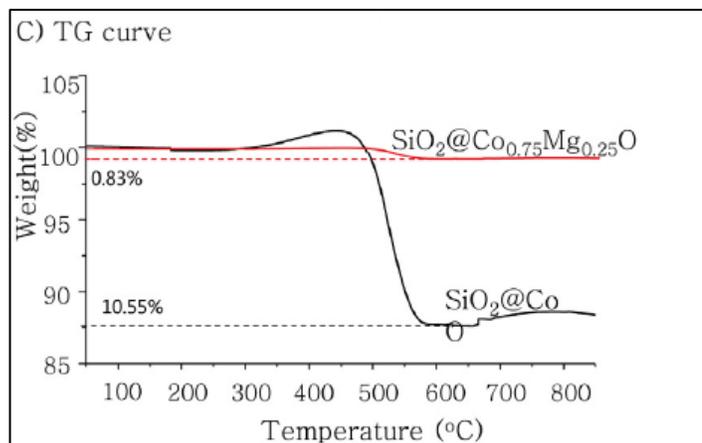
Figura 57. Cambio del peso del catalizador $29\text{Co}/\text{CeO}_2$ en el tiempo



Fuente: Elaboración propia con base en GRELUK, Magdalena, et al. Changes of Co/CeO₂ catalyst weight under SER conditions at 420°C (H₂O/EtOH=12/1) [imagen]. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238

En cuanto al catalizador en estructura núcleo- corteza, se encuentra una pérdida de peso del 0.83%, lo cual demuestra la buena capacidad del compuesto para inhibir la formación de carbono, además, como se observa en la Figura 58, la intensidad de los picos de oxidación es baja, lo que indica una preservación de los sitios activos.

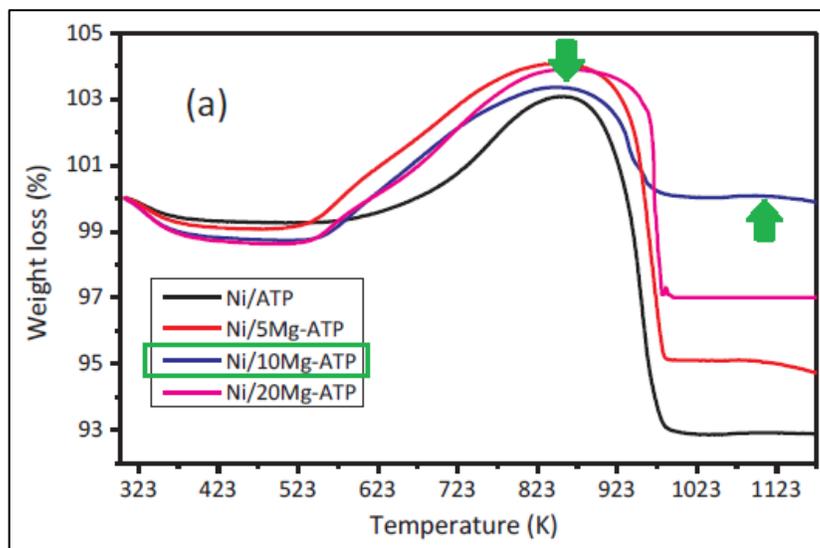
Figura 58. Prueba TGA de $\text{SiO}_2\text{-}30(\text{Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O})$



Fuente: Elaboración propia con base en KIM, Kang Min, et al. TEM images (A), C1s, XPS (B), and TG curves (C) for the two used materials SiO₂@CoO and SiO₂@Co_{0.75}Mg_{0.25}O [imagen]. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped SiO₂@Co_{1-x}Mg_xO catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152

Por último, para el catalizador de *Ni* soportado en atapulgita, el autor obtuvo la Figura 59, que demuestra un pico característico de oxidación de níquel metálico entre 300-600°C; además, es posible observar que el catalizador en estudio presenta pérdida de peso a bajas temperaturas y un aumento luego de la señal de oxidación de *Ni*, que demuestra la deposición de carbono (6.1 mg gcat-1 h-1), el cual el autor identifico del tipo filamentososo.

Figura 59. Prueba TGA de *Ni/10Mg-ATP*



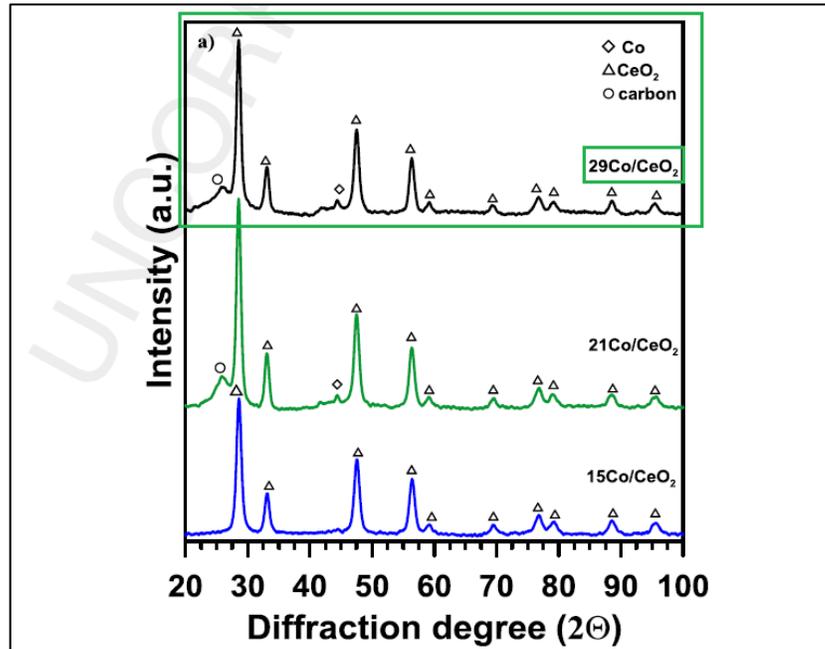
Fuente: Elaboración propia con base en CHEN, Mingqiang, et al. TG and DTG profiles of all spent catalyst [imagen]. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

De acuerdo a las pruebas TGA, se puede concluir que todos los catalizadores en estudio presentan cambios en su peso inicial, que puede deberse a la oxidación de la fase activa o formación de coque.

4.3.2. DRX. La difracción de rayos x después de haber usado el catalizador sirve para confirmar lo detectado en las pruebas termogravimétricas, y confirmar la presencia de coque, a la vez de determinar si la fase activa y soporte sufrieron algún tipo de alteración, como oxidación.

Para el catalizador de cobalto soportado en óxido de cerio sin promotor, el autor obtuvo el espectro de la Figura 60, donde es evidente la formación de carbono en la muestra, además de una disminución de los sitios activos, posiblemente por encapsulación pues tampoco hay indicios de cobalto oxidado.

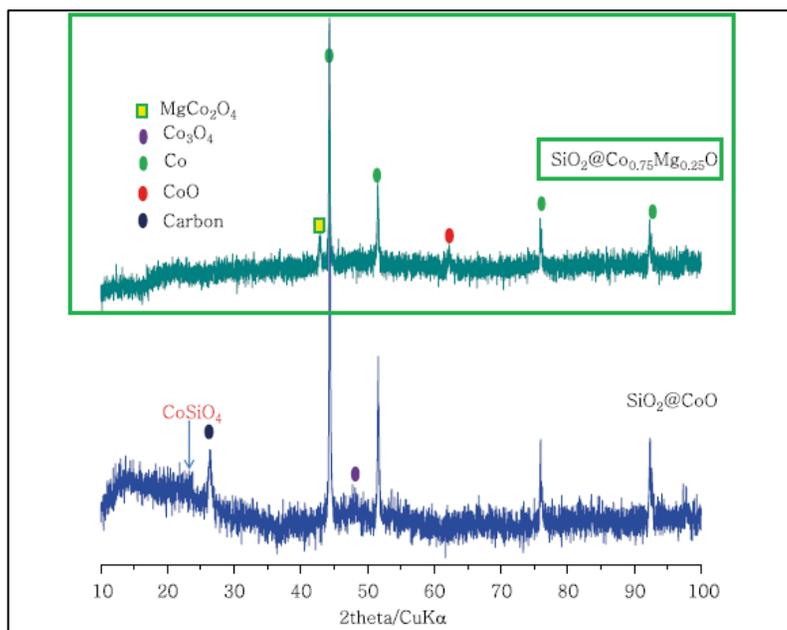
Figura 60. DRX de 29Co/CeO2 usado



Fuente: Elaboración propia con base en GRELUK, Magdalena, et al. Diffraction patterns of Co/CeO₂ catalyst after 24h of the SER process (H₂O/EtOH=12/1, T=420°C [imagen]. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238

Contrario al caso anterior, el catalizador $SiO_2-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)$, en su espectro DRX luego de ser usado (Figura 61), demuestra que el Co metálico sigue siendo la especie mayoritaria, sin formación de coque, pero con oxidación a compuestos Co_3O_4 y CoO , aunque, es importante tener en cuenta que en la Figura 49c, el catalizador luego de ser reducido seguía presentando Co^{2+} . Por otro lado, un pico interesante en el espectro DRX de este catalizador luego de ser sometido al ESR es el correspondiente a $MgCo_2O_4$, pues al igual que el CoO , es considerado como un sitio activo por varios autores.

Figura 61. DRX de $\text{SiO}_2\text{-}30(\text{Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O})$ usado

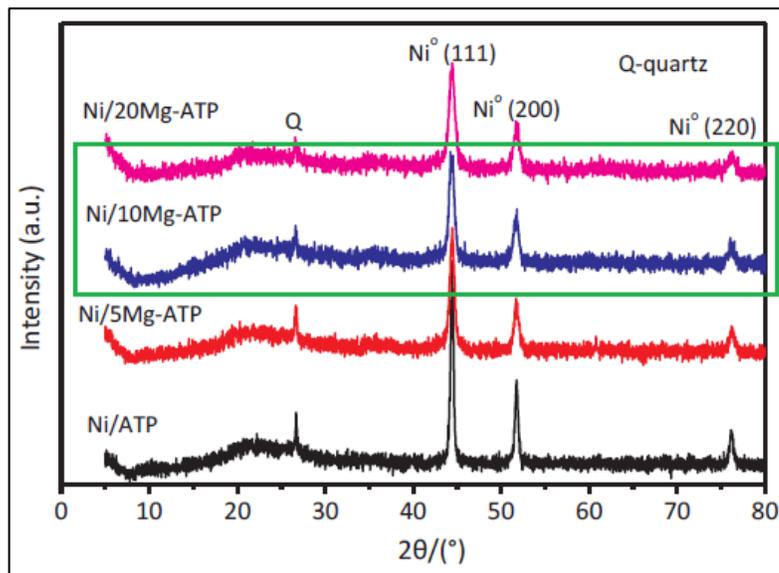


Fuente: Elaboración propia con base en KIM, Kang Min, et al. XDR patterns of the used materials, $\text{SiO}_2\text{@CoO}$ and $\text{SiO}_2\text{@Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$ after ESR reaction for 10h at 650°C [imagen]. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped $\text{SiO}_2\text{@Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152

Al igual que con la prueba DRX de Ni/10Mg-ATP reducido, la Figura 62 no presenta picos característicos del soporte catalítico (Atapulgita), lo que es una prueba de su efectiva termo estabilidad. Otra observación importante, es que el catalizador sigue presentando señales de *Ni* metálico, además de unas nuevas que no estaban presentes en la Figura 50, lo cual puede ser explicado porque las especies *NiO* que no fueron reducidas previo al ESR, al producir H_2 ganaron electrones, generando nuevos sitios activos. Ya en cuanto a la formación de coque, debería haber un pico en 26.4° correspondiente a grafito, sin embargo, no está presente o la señal del cuarzo lo sobrelapa.

El análisis de la prueba DRX luego de que los catalizadores fueron sometidos al ESR, demuestra que todas las especies seguían manteniendo sitios activos, aun después de ser usados, aun así, $^{29}\text{Co}/\text{CeO}_2$ fue el único que registro claramente la presencia de coque en su espectro, mientras que los otros dos compuestos parecieron tener mayor resistencia a desactivación de la fase activa y a deposición de C.

Figura 62. DRX de Ni/10Mg-ATP usado

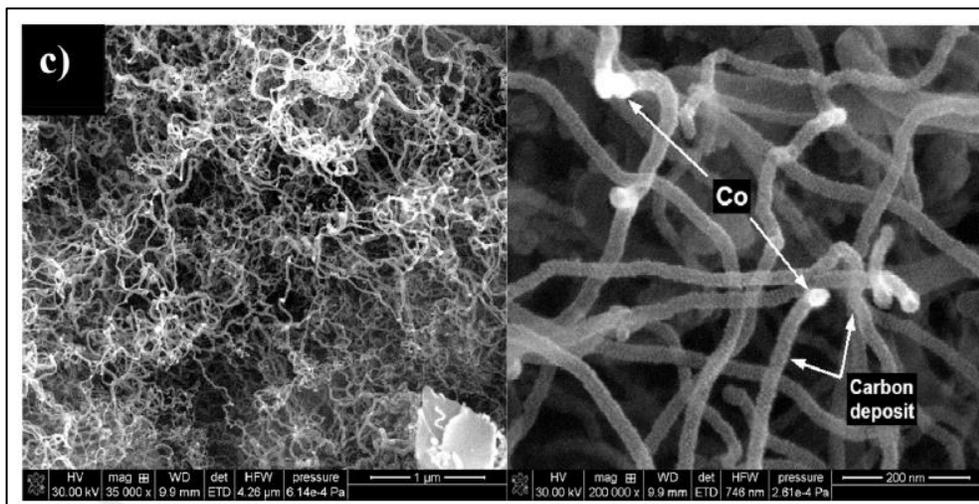


Fuente: Elaboración propia con base en CHEN, Mingqiang, et al. The wide-angle XDR profiles of spent catalyst [imagen]. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

4.3.3. SEM. Las pruebas termogravimétricas mostraron el cambio en masa de los catalizadores causado por oxidación de sus elementos o deposición de C, sin embargo, en las difracciones de rayos X, algunos catalizadores no evidenciaron presencia de esta especie, por lo que la prueba de espectroscopia electrónica de barrido (SEM) ayuda no solo a confirmar la presencia de coque, sino a determinar su tipo y observar la estructura del material.

El catalizador 29Co/CeO₂, evidencio tener deposición de carbono, tanto en las pruebas TGA como DRX, sin embargo, este tuvo una buena actividad catalítica y estabilidad en 24 horas de operación, por lo que se tenía la hipótesis de presencia de coque en tipo de filamentos, que no desactivaban en compuesto; esto fue confirmado por la prueba SEM de la Figura 63, donde las formas filamentosas son claras, con sitios activos de Co en sus extremos que permitían seguir la producción de hidrógeno.

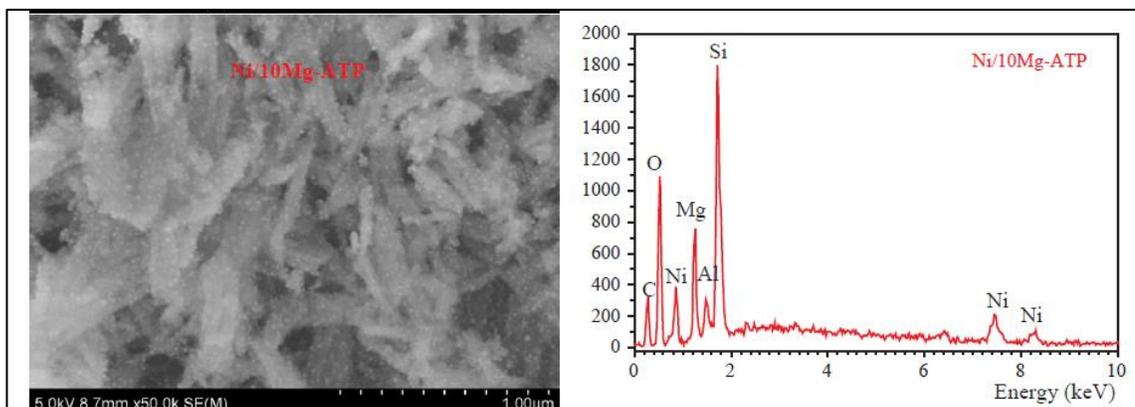
Figura 63. Imágenes SEM de 29Co/CeO2 usado



Fuente: Elaboración propia con base en GRELUK, Magdalena, et al. SEM images (a) 15Co/CeO₂, (b) 21Co/CeO₂ and (c) 29Co/CeO₂ catalyst after 24h of the SRE process (H₂O/EtOH=12/1, T=420°C) [imagen]. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238

Por otro lado, para el catalizador soportado en atapulgita, Chen¹⁹⁵, afirma que esta base tiene una estructura estable en forma de pilares que continua presente aun después de someter al catalizador al ESR por 50 horas; además su prueba adicional de EDX (Figura 63), permite observar que la cantidad de carbono es menor a la de níquel, es decir, que los sitios activos son potencialmente más que las deposiciones de carbono.

Figura 64. Imágenes SEM y EDX de Ni/10Mg-ATP usado



Fuente: Elaboración propia con base en CHEN, Mingqiang, et al. SEM- EDX characterization for spent Ni/ATP and Ni/10Mg-ATP catalyst [imagen]. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

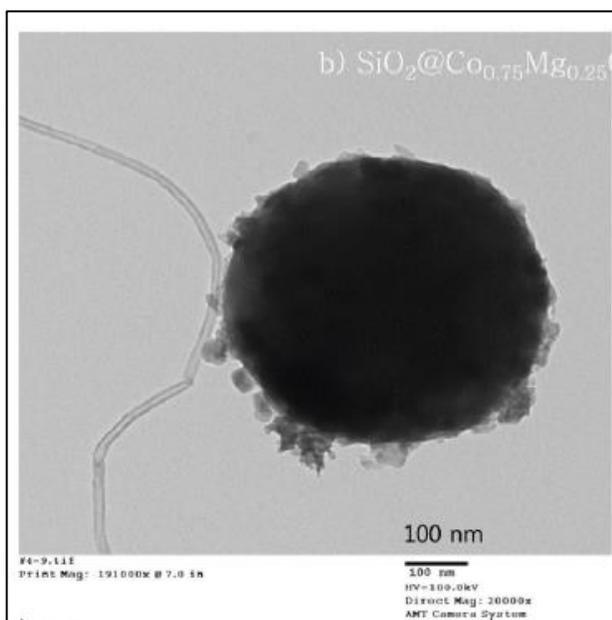
¹⁹⁵ CHEN, Mingqiang, et al. Op. Cit. p. 32-46

A partir de lo dicho, aunque es claro que la formación de coque filamentoso es mejor que la de aquel encapsulador, el hecho de que una especie no presente casi formación de ninguno de los anteriores es más beneficioso, lo que podría ser una ventaja del *Ni/10Mg-ATP* frente al *29Co/CeO₂*.

4.3.4. TEM. Además de la inhibición de coque, otra característica importante que debe mantener un catalizador es su tamaño de partícula que le aporta una buena actividad y estabilidad, razón que motiva a los científicos a realizar la prueba TEM luego de usar los compuestos, para evidenciar si hubo algún cambio respecto a esta que pueda llevar a desactivación por aglomeración o a una significativa disminución de la actividad.

Kim¹⁹⁶ obtuvo la Figura 65, donde es claro que la estructura núcleo- corteza continua estable, sin embargo, hay un pequeño aumento del tamaño de partícula y pequeños bultos de carbono y algunos pocos nanotubos en la superficie, que son formaciones características de sitios activos del tipo *Co⁰*.

Figura 65. Imagen TEM del *SiO₂-30(Co_{0.75}Mg_{0.25}O)* usado

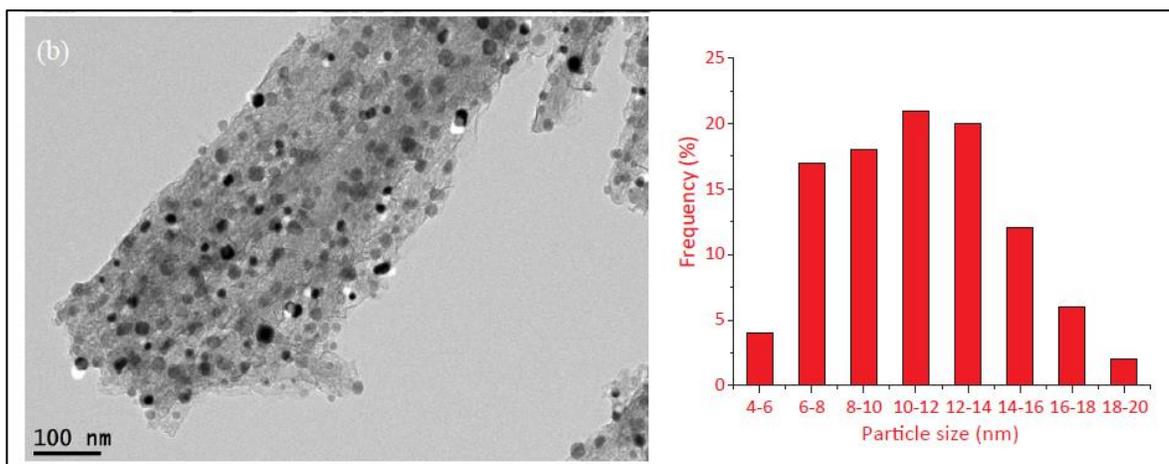


Fuente: Elaboración propia con base en KIM, Kang Min, et al. TEM images of the reduced *SiO₂@Co_{1-x}Mg_xO* materials [imagen]. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped *SiO₂@Co_{1-x}Mg_xO* catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152

En cuanto al *Ni/10Mg-ATP*, las imágenes TEM (Figura 66) solo confirman que efectivamente no hubo deposición de coque, ni sinterización de partículas, además que el tamaño de estas, continua casi igual al del catalizador sin usar.

¹⁹⁶ KIM, Kang Min, et al. Op. Cit. p. 140-152

Figura 66. Imágenes TEM del Ni/10Mg-ATP usado



Fuente: Elaboración propia con base en CHEN, Mingqiang, et al. TEM images and histogram frequency of particle size distribution for used (a) Ni/ATP and (b) Ni/10Mg-ATP catalyst [imagen]. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

Cuadro 7. Resumen de pruebas de caracterización

Referencia	(1)	(2)	(3)	(4)	
No	5	8	10	14	
Catalizador	Co/Sep	29Co/CeO ₂	SiO ₂ -Co _{0.75} Mg _{0.25} O	Ni/10Mg-ATP	
Desempeño	Conversión 100% y selectividad H ₂ ~75%	Conversión 100% y selectividad H ₂ ~95%	Conversión 100% y selectividad H ₂ ~70%	Conversión 99% y selectividad H ₂ 96%	
Condiciones de operación	H ₂ O/C ₂ H ₆ O (molar)= 6.5, 500°C por 168h	H ₂ O/C ₂ H ₆ O (molar)= 12, 500°C por 24h	H ₂ O/C ₂ H ₆ O (molar)= 3, 600°C por 100h	H ₂ O/C ₂ H ₆ O (molar)= 1.5, 700°C por 50h	
ANTES ESR (reducidos)	S _{BET} (m ² /g)	112	70.6	58.21	356.7
	Tamaño del metal (nm)	8	16.6	21.09	9.3 ± 3.6
	H ₂ -TPR	Co ³⁺ → Co ²⁺ → Co ⁰ , sin alteraciones en Sep	Co ³⁺ → Co ²⁺ → Co ⁰ y Ce ⁴⁺ → Ce ³⁺	Co ³⁺ → Co ²⁺ → Co ⁰	Ni ²⁺ → Ni ⁰ , sin alteraciones en ATP
	DRX	Presencia de Co ⁰ y Sep	Presencia de Co ⁰ y CeO ₂	Presencia de Co ⁰ , CoO, Co ₃ O ₄ y MgCo ₂ O ₄	Presencia de Ni ⁰ y ATP
	CH ₄ TPD	-	-	Difícil desorción 650°C <, pero Mg promueve CH ₄ SR	-
	CO TPD	-	-	Desorción en forma de CO y CO ₂ a 650°C <	-
	NH ₃ TPD	-	-	-	Mg disminuye sitios ácidos
DESPUÉS ESR	TGA	-	Deposición de C	Pérdida de masa del 0.83%	Incremento de masa correspondiente a oxidación Ni (300-600°C)
	DRX	-	Deposición de C y disminución de sitios activos	Presencia de Co ⁰ , CoO, Co ₃ O ₄ y MgCo ₂ O ₄	ATP estable y reducción de Ni durante ESR
	SEM	-	C del tipo filamentosos	-	ATP estable
	TEM	-	-	Estructura núcleo-corteza estable, pequeño incremento de tamaño de partícula y formación de bultos y nanotubos de C	No deposición de C, ni sinterización y partículas que mantienen su tamaño

Fuente: Elaboración propia con base en (1) HERNÁNDEZ-SOTO, M. C., et al. Valorization of alcoholic wastes from the vinery industry to produce H₂. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 20, p. 9763-9770 ,(2) GRELUK, Magdalena, et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238, (3) KIM, Kang Min, et al. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped SiO₂@Co_{1-x}Mg_xO catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152 y (4) CHEN, Mingqiang, et al. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgate catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

4.4. COMPARACIÓN

Cuadro 8. Ventajas y desventajas de catalizadores seleccionados

Catalizador	Ventajas	Desventajas
<i>Co/Sep</i>	Alta área superficial y tamaño de partícula pequeño Escalamiento de su producción y ensayo en plantas piloto Buena interacción base-metal	No realización de pruebas luego de su uso en el ESR.
$29\text{Co}/\text{CeO}_2$	Promoción de reducción del metal por CeO_2 Alta selectividad Buena interacción base-metal	Formación de C filamentososo Presencia de C en menores tiempos de exposición al ESR que los demás catalizadores
$\text{SiO}_2\text{-Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$	Estabilidad de estructura núcleo-corteza Uso de Mg como promotor Baja deposición de C y sinterización Buena interacción base-metal Baja oxidación de Co en TGA	Baja área superficial y tamaño de partícula mayor al de catalizadores soportados en minerales
<i>Ni/10Mg-ATP</i>	Uso de Mg como promotor Alta área superficial y tamaño de partícula pequeño Inhibición de deposición de C y sinterización Alta selectividad Buena interacción base-metal	Oxidación del Ni en TGA. Uso de altas temperaturas.

Fuente: Elaboración propia

Como ha sido explicado, realizar una comparación de catalizadores operados a diferentes condiciones es difícil, aunque, las características evaluadas en este capítulo permiten tener una mejor perspectiva de cada una de las especies estudiadas, presentando propiedades comparables, así, con el fin de visualizar esto más fácil, y puesto que las pruebas realizadas por cada autor son diferentes, con enfoques distintos en las explicaciones, se realizó el Cuadro 7, donde se presentan los hallazgos más importantes de cada catalizador en las técnicas realizadas.

Inicialmente, los catalizadores soportados en minerales como sepiolita y atapulgita son aquellos con mayores áreas superficiales y tamaños de partícula menores, lo que demuestra su alto potencial de obtener una buena dispersión del metal activo y estabilidad, además que las interacciones de estos con sus bases parecían ser bastante fuertes. También el promotor Mg en *Ni/10Mg-ATP* demostró marcar una diferencia significativa, generando fuertes enlaces *Ni-Mg-O*, así como también el $\text{SiO}_2\text{-Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$ formo *Co-O-Mg*, que demuestran como este promotor incrementa la interacción metal-base.

Más adelante, es remarcable que todas las especies estudiadas presentan buenas propiedades de reducción, consiguiendo después de someter los compuestos a una atmosfera de reducción de H_2 , tener espectros DRX con solo fase activa y soporte, excepto por el $\text{SiO}_2\text{-Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$, que seguía presentando óxidos de cobalto. Así

mismo, es significativo el hecho que soportes como la sepiolita y atapulgita presenten alta estabilidad térmica, pues no evidencian cambios ni antes ni después de ser reducidas, así como tampoco al ser usadas en el ESR.

En cuanto a los estudios posteriores al ESR de cada catalizador, se encontró que la deposición de carbono va en el orden de $Ni/10Mg-ATP < SiO_2-Co_{0.75}Mg_{0.25}O < 29Co/CeO_2$, donde en todos los casos predomina el coque de tipo filamentoso sin sinterización del metal; así como en los dos últimos se mantuvo una alta presencia de sitios activos, que sugieren que estos catalizadores hubieran sido activos por más tiempo del estudiado, contrario al $29Co/CeO_2$, que posiblemente llegaría a una saturación de carbono filamentoso que taponaría la superficie, desactivando el catalizador.

A pesar de que el Co/Sep presente una buena actividad y selectividad, este no tuvo estudios posteriores a su uso, por lo que la estabilidad de su estructura o posible deposición de carbono no está clara, sin embargo, como ventaja ante los otros catalizadores, esta que este compuesto está siendo desarrollado y probado a gran escala.

A partir de lo anterior, se demuestra que efectivamente los catalizadores estudiados tienen una buena actividad gracias a sus propiedades estructurales e interacciones entre base-soporte, sin embargo, para alcanzar su robustez a todos se les pueden proponer pruebas adicionales o modificaciones:

- *Co/Sep*: Para un próximo estudio, debería no solo someterse a técnicas de caracterización después de su uso, sino también probar un soporte como la sepiolita con metales más activos como el *Ni*, y promotores que han probado su buen desempeño como el *Mg*.
- $29Co/CeO_2$: Es notorio que su autor, Greluk¹⁹⁷, percibió la necesidad de un promotor para disminuir la deposición de carbono, por lo que realizó estudios como el mencionado en la sección □, sin embargo, deberían utilizarse promotores más abundantes, o hacer uso de una aleación bimetálica.
- $SiO_2-Co_{0.75}Mg_{0.25}O$: Luego de estudiar este catalizador, sin duda se ven las ventajas del uso de estructuras núcleo- corteza, y del promotor *Mg*, por lo que encontrar las condiciones óptimas que potencialicen este catalizador sería un buen enfoque, así que estudiar su desempeño con proporciones de agua mayores en la alimentación por tiempos prolongados, podría mejorar su selectividad y probar su estabilidad.
- *Ni/10Mg-ATP*: La única desventaja encontrada en este catalizador es que su temperatura de operación es más alta que la de los demás, por lo que usar una mayor cantidad de agua en la alimentación, podría hacer que usarlo en menores temperaturas fuera factible, conservando su actividad y estabilidad.

¹⁹⁷ GRELUK, Magdalena, et al. Op. Cit. p. 222-238

4.5. CONCLUSIONES

En este capítulo se consiguió hacer una revisión de las pruebas de caracterización realizada por los autores Hernández-Soto¹⁹⁸, Greluk¹⁹⁹, Kim²⁰⁰ y Chen²⁰¹, de los catalizadores *Co/Sep*, *29Co/CeO₂*, *SiO₂-Co_{0.75}Mg_{0.25}O* y *Ni/10Mg-ATP*, donde se determinó sus propiedades como la formación de la fase activa, área superficial tamaño de partícula, caracterización de poros, y una evaluación del catalizador luego de su uso en el ESR; encontrando las buenas perspectivas que tienen estos compuestos.

Mediante técnicas como la *H₂-TPR* y DRX se evidencio la reducción de los óxidos metálicos a su forma activa, *Co⁰* y *Ni⁰*, además también se reconoció las propiedades activas de compuestos como *CoO* y *MgCo₂O₄*.

Más adelante, la adsorción de *N₂*, demostró que los catalizadores soportados en los minerales sepiolita y atapulgita fueron los que presentaron mayor área superficial y menor tamaño de partícula, así como se evidencio la relación inversamente proporcional del diámetro de los poros con el volumen de los mismos.

También, diversos autores afirman que en la reducción a temperatura programada de *H₂*, los picos a menores temperaturas son relacionados a especies libres con baja interacción con el soporte, mientras que las señales a mayores temperaturas se referían a la reducción de los elementos con mayor interacción con su base o promotor, lo cual fue observado en todas las gráficas de los catalizadores evaluados, con especial énfasis en aquellos con *Mg* en su composición, por la creación de enlaces *Mg-M-O* (*M= Co o Ni*).

Siguiendo lo anterior, el magnesio como promotor demostró tener buen desempeño, pues no solo le agrega alcalinidad a la superficie, sino como se dijo, promueve la buena interacción metal-base, consigue inhibir en cierta cantidad la deposición de coque y favorece reacciones como el reformado de vapor de *CH₄* y WGSR.

Ya en cuanto a las pruebas realizadas a los catalizadores luego de ser sometidos al ESR, se encontró que la deposición de *C* es baja y en su mayoría en forma de filamentos, con proporción superior en el *29Co/CeO₂*, además que no se evidencio sinterización del metal activo, aunque si su oxidación en el *Ni/10MgATP* y posible encapsulación en el *29Co/CeO₂*.

Finalmente, aunque es difícil la comparación de los catalizadores estudiados, se consigue determinar que aquellos con mejores perspectivas son los *Co/Sep*, *SiO₂-Co_{0.75}Mg_{0.25}O* y *Ni/10MgATP*, aunque el hecho de conocer la caracterización del primero luego del ESR, hace algo incierta la decisión, de cuál de los tres proponer para una mayor investigación a nivel laboratorio.

¹⁹⁸ HERNÁNDEZ-SOTO, M. C., et al. Op. Cit. p. 9763-9770

¹⁹⁹ GRELUK, Magdalena, et al. Op. Cit. p. 222-238

²⁰⁰ KIM, Kang Min, et al. Op. Cit. p. 140-152

²⁰¹ CHEN, Mingqiang, et al. Op. Cit. p. 32-46

5. PROPUESTA DE SISTEMA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A NIVEL LABORATORIO A PARTIR DEL REFORMADO DE VAPOR DE ETANOL

De acuerdo a todo lo explicado en este documento, se propone realizar un estudio de la producción de hidrógeno a partir de etanol por medio del reformado de vapor, puesto que demuestra ser la técnica más robusta hasta el momento con mejores perspectivas.

Para ese método, ha sido confirmado por varios autores que las principales variables clave son:

- Temperatura: A mayor temperatura, mayor actividad, aunque en ciertos catalizadores altas temperaturas pueden llevar a una descomposición del catalizador y/o mayor envenenamiento del mismo.
- Proporción H_2O/C_2H_6O del alimento: En proporciones mayores a las estequiométricas, el exceso de vapor mejora la selectividad y disminuye la deposición de coque.
- Velocidad de flujo: No ha sido muy referenciada, pero los autores que la han estudiado mencionan que, a velocidades más altas, el contenido de H_2 en el producto aumenta.
- Tipo de reactor: La mayoría de estudios realizan las pruebas en un reactor tubular empacado, pues las altas concentraciones de ciertas especies pueden desviar el equilibrio, además que como se mencionó, los bajos tiempos de residencia demuestran ser beneficiosos.
- Catalizador: Este ha sido ampliamente abordado en los capítulos anteriores, así como sus elementos.
 - Método de preparación y precursor
 - Metal activo
 - Soporte
 - Promotor

A partir de lo mencionado, se propone un sistema de producción de hidrógeno que cuente con las etapas de la Figura 67, donde inicialmente se encuentra un recipiente de mezclado y calentamiento, que en el laboratorio podría ser un balón aforado o un matraz de vidrio Pyrex, donde se mezcle el agua con el etanol, y se evaporen con el calor proporcionado por una manta o plancha de calentamiento; esta etapa debe contar con un elemento primario para medir la temperatura. Más adelante, la mezcla de agua/etanol será transportada por un flujo específico de nitrógeno²⁰².

Antes de ingresar al reactor, el fluido debe pasar por un intercambiador de calor, que la lleve a la temperatura de reacción deseada (400-600°C); a la salida de este, se tendrá un medidor primario de flujo (Tabla 20), el cual llevará la señal a un transmisor y luego a un controlador registrador de flujo, para que este por medio de

²⁰² NEJAT, Tahereh, et al. Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni-Co bimetallic catalysts and MCM-41 as support. En: JOURNAL OF THE TAIWAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS. vol. 97, p. 216-226

la manipulación mecánica de una válvula, pueda permitir el paso del gas nitrógeno necesario para obtener la velocidad de flujo adecuada.

Ya con lo anterior bajo control, el fluido entra un reactor tubular de vidrio empacado con el catalizador previamente compactado, donde sucederá la reacción, razón por la que se tendrá un elemento primario de temperatura (Tabla 20) midiendo la variable para que el lazo de control permita el aumento o disminución del fluido de servicio que entra al intercambiador de calor para llevar la alimentación a la temperatura deseada.

Una vez el fluido salga del reactor, se tendrá un sensor de hidrogeno (Tabla 20), que registrará la concentración de este, para poder determinar el rendimiento y actividad del proceso; por lo mismo, la siguiente unidad del proceso es un condensador, que permitirá dividir la corriente de productos en gases y líquidos, para hallar la conversión y presencia de líquidos y gases diferentes al hidrogeno, agua y etanol.

Previo a todo lo anterior, el catalizador compactado debe ser reducido, razón por la que se permite el flujo de hidrogeno a cierta temperatura para activar el catalizador y eliminar impurezas indeseadas, sin embargo, luego de esto, la válvula del tanque de hidrogeno se cierra y este no participará en el proceso de reformado.

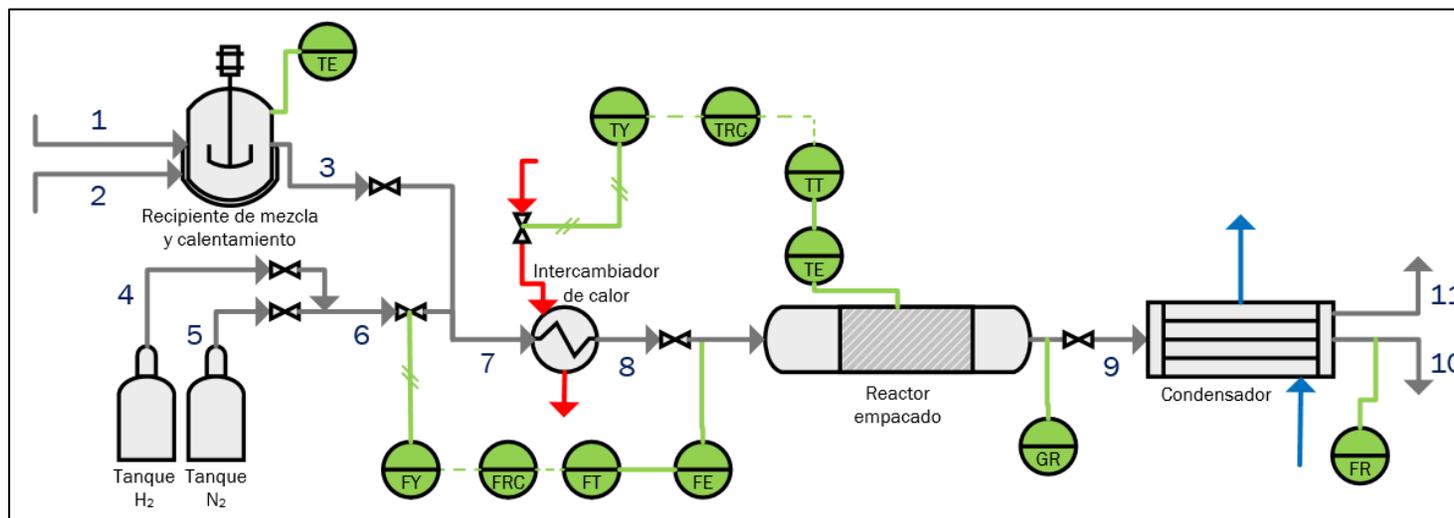
La Tabla 21 especifica la composición másica de las corrientes, además de su temperatura y denotación del flujo másico, para que en la práctica ya se tengan claros los valores a hallar para especificar el proceso y determinar sus diferentes indicadores de selectividad y conversión.

Tabla 20. Instrumentos y sensores del proceso

Instrumento	Nombre
FE	Elemento primario de flujo
FR	Registrador de flujo
FRC	Registrador, controlador de flujo
FT	Transmisor de flujo
FY	Convertidor de señal de flujo
GR	Registrador de gas hidrogeno
TE	Elemento primario de temperatura
TRC	Registrador, controlador de temperatura
TT	Transmisor de temperatura
TY	Convertidor de señal de temperatura

Fuente: Elaboración propia

Figura 67. Sistema de producción de hidrógeno



Fuente: Elaboración propia

Tabla 21. Caracterización de corrientes del sistema propuesto

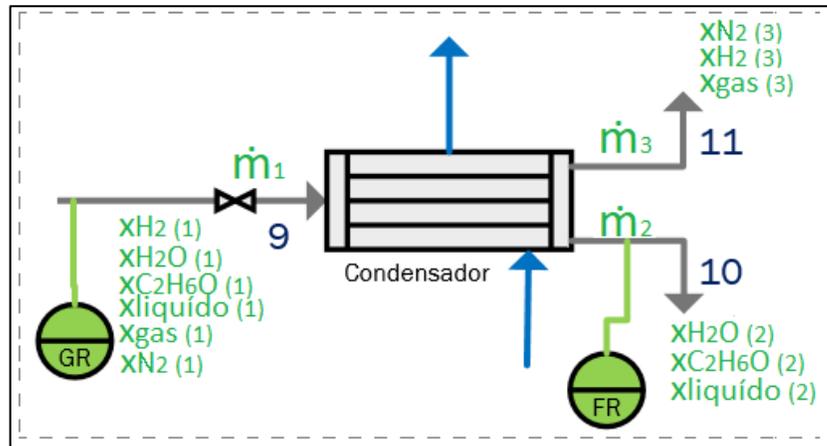
Corriente	1	2	3	4*	5	6	7	8	9	10	11
T (°C)	25	25	200	25	25	25	100	400-600	400-600	<70	<70
Flujo másico (ml/min)	m_{agua}	m_{etanol}	$m_{\text{alimentación}}$	m_{H_2}	m_{N_2}	m_{N_2}	m	m	m_1	m_2	m_3
% Másico											
Agua	100%	-	82.40%	-	-	-	1.65%	1.65%	$X_{\text{H}_2\text{O}}(1)$	$X_{\text{H}_2\text{O}}(2)$	-
Etanol	-	100%	17.60%	-	-	-	0.35%	0.35%	$X_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}(1)$	$X_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}(2)$	-
Hidrógeno	-	-	-	100%	-	-	-	-	$X_{\text{H}_2}(1)$	-	$X_{\text{H}_2}(3)$
Nitrógeno	-	-	-	-	100%	100%	98%	98%	$X_{\text{N}_2}(1)$	-	$X_{\text{N}_2}(3)$
Otros productos líquidos	-	-	-	-	-	-	-	-	$X_{\text{liquido}}(1)$	$X_{\text{liquido}}(2)$	-
Otros productos gaseosos	-	-	-	-	-	-	-	-	$X_{\text{gas}}(1)$	-	$X_{\text{gas}}(3)$

*Corriente usada para reducir el catalizador previo del ESR

Fuente: Elaboración propia

Según el proceso propuesto, la unidad de proceso crítica para determinar la composición de las corrientes de salida, y así el rendimiento es el condensador, razón por la que se realizó un balance de masa de este, donde m hace referencia al flujo másico y x a la composición porcentual másica. La Figura 68 presenta un esquema gráfico de esta unidad de proceso, demostrando dos instrumentos clave: el sensor de hidrogeno y el registrador de flujo de la corriente líquida.

Figura 68. Balance de masa del condensador para el sistema propuesta



Fuente: Elaboración propia

A partir de lo anterior, se determinaron las diferentes ecuaciones del balance de masa para el condensador (Tabla 22), donde es importante reconocer que, en la práctica, gracias a los instrumentos y especificaciones del proceso, las variables \dot{m}_1 , \dot{m}_2 , $x_{H_2(1)}$, $x_{H_2O(2)}$, $x_{etanol(2)}$, $x_{liquido(2)}$ y $x_{N_2(1)}$ serán conocidas, y permitirán hallar directamente a \dot{m}_3 , $x_{H_2O(1)}$, $x_{etanol(1)}$ y $x_{liquido(1)}$, que finalmente servirán para hallar las demás variables: $x_{H_2(3)}$, $x_{gas(3)}$, $x_{N_2(3)}$ y $x_{gas(1)}$.

Tabla 22. Balance de masa en el condensador

Componente	Balance
	$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3$
	$x_{H_2(3)} + x_{gas(3)} + x_{N_2(3)} = 1$
	$x_{H_2O(2)} + x_{etanol(2)} + x_{liquido(2)} = 1$
	$x_{H_2(1)} + x_{gas(1)} + x_{N_2(1)} + x_{H_2O(1)} + x_{etanol(1)} + x_{liquido(1)} = 1$
Hidrógeno	$x_{H_2(1)} * \dot{m}_1 = x_{H_2(3)} * \dot{m}_3$
Agua	$x_{H_2O(1)} * \dot{m}_1 = x_{H_2O(2)} * \dot{m}_2$
Etanol	$x_{etanol(1)} * \dot{m}_1 = x_{etanol(2)} * \dot{m}_2$
Líquido	$x_{liquido(1)} * \dot{m}_1 = x_{liquido(2)} * \dot{m}_2$
Gas	$x_{gas(1)} * \dot{m}_1 = x_{gas(3)} * \dot{m}_3$
Nitrógeno	$x_{N_2(1)} * \dot{m}_1 = x_{N_2(3)} * \dot{m}_3$

Fuente: Elaboración propia

Y con los flujos completamente especificados, es posible encontrar la selectividad (Ecuación 8) y conversión (Ecuación 9) según las siguientes ecuaciones:

Ecuación 8. Selectividad a el compuesto i

$$\text{Selectividad de } i \text{ (\%)} = \frac{\text{Flujo de salida de } i}{\text{Factor estequiométrico de } i * (\text{Flujo de etanol alimentado} - \text{Flujo de etanol en la salida})} * 100\%$$

Fuente: Elaboración propia con base en KIM, Kang Min, et al. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped SiO₂@Co_{1-x}Mg_xO catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152

Ecuación 9. Conversión de etanol

$$\text{Conversión de etanol (\%)} = \frac{\text{Flujo de etanol alimentado} - \text{Flujo de etanol en la salida}}{\text{Flujo de etanol alimentado}} * 100\%$$

Fuente: Elaboración propia con base en KIM, Kang Min, et al. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped SiO₂@Co_{1-x}Mg_xO catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152

Por otro lado, para el catalizador a usar, de las opciones evaluadas anteriormente, se considera que, aunque todos los compuestos presenten buenas perspectivas, el SiO₂-Co_{0.75}Mg_{0.25}O y Ni/10Mg-ATP, merecen una mayor investigación en cuanto a sus condiciones óptimas de operación; donde se pueda estudiar si el primero consigue selectividades a hidrógeno mayores a 70% y el segundo puede operar a temperaturas más bajas, además de que use precursores diferentes a los nitratos pues ha sido explicado que existen precursores como acetatos con mejores perspectivas.

A pesar de lo anterior, contando que sea una experimentación realizada en Colombia, debe tenerse en cuenta la facilidad de encontrar los materiales, razón que descarta al Ni/10Mg-ATP, pues las arcillas de atapulgita provienen de grandes depósitos en países como Estados Unidos, China, Senegal, España y Ucrania²⁰³, haciéndola no tan común en Sur América, sin embargo, se podría llegar a considerar productos minerales nacionales que la replacen como la bentonita, que ha sido previamente estudiada en catalizadores²⁰⁴, pero eso conllevaría realizar una investigación más detallada del tema, ajena a el presente documento.

Así, se selecciona el catalizador SiO₂-Co_{0.75}Mg_{0.25}O, el cual demostró tener un buen desempeño que merece mayor investigación. Kim²⁰⁵, utilizó una proporción en la alimentación de 3:1 de H₂O/C₂H₆O, con la cual consiguió llevar el proceso a 600°C por 100 horas con una selectividad de ~70%, sin embargo, como fue evidente en las investigaciones de otros autores, a mayores concentraciones de vapor en la

²⁰³ USDA. Atapulgitite. 2010. Disponible en: <https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/Atapulgitite%20TR.pdf>

²⁰⁴ PEREZ, Lorena. Producción de hidrógeno mediante reacciones de reformado en reactor de lecho fluidizado de dos zonas. Universidad Zaragoza, 2012. p. 1-263.

²⁰⁵ KIM, Kang Min, et al. Op. Cit. p. 140-152

alimentación, la selectividad aumenta, por lo tanto, una propuesta interesante sería aumentar a 12:1 las proporciones en la alimentación para evaluar si la producción a hidrogeno aumenta, además de si con esto se consigue llevar el proceso a temperaturas menores a 600°C.

Además de lo anterior, en investigaciones como las de la sección □, se puede evidenciar que generalmente el níquel tiene mejores resultados que el cobalto cuando se encuentran en igualdad de condiciones, así, podría generarse la hipótesis, de que si se sintetiza un catalizador como el propuesto por Kim²⁰⁶ pero con *Ni* como metal activo, se obtendrá una actividad mayor.

Por lo tanto, según lo anterior la evaluación planteada para el catalizador $SiO_2-Co_{0.75}Mg_{0.25}O$ debería seguir los siguientes pasos:

- I. Síntesis de los catalizadores a evaluar, donde uno de ellos debe ser preparado con las condiciones y proporciones originales (coprecipitación e impregnación) planteadas por Kim como punto de comparación, y otro con la variable diferenciadora donde utilice *Ni* en vez de cobalto, para obtener dos catalizadores del tipo: $SiO_2-Co_{0.75}Mg_{0.25}O$ y $SiO_2-Ni_xMg_yO$
- II. Realizar técnicas de caracterización de catalizadores antes y después de ser reducidos; se proponen como necesarias la isoterma de adsorción de N_2 , DRX y H_2 -TPR.
- III. Pruebas de actividad catalítica, con condiciones como las expresadas en la Tabla 23, que significa un diseño de experimentos del tipo diseño factorial dos factores, donde el metal usado tiene dos niveles y la temperatura tres, que busca validar en efecto del uso de los diferentes metales activos y la interacción entre los niveles; por medio de 12 tratamientos, al plantear 2 réplicas.
- IV. Una vez realizado lo anterior, según el desempeño de los catalizadores, se pueden proponer pruebas de regeneración catalítica donde se busque reactivar el catalizador y utilizarlo nuevamente en el ESR.
- V. Por último, se deben realizar técnicas de caracterización del catalizador usado, como DRX, TEM, SEM y TGA.

Todo lo anterior con el fin de responder las preguntas de investigación: ¿Pueden la selectividad y actividad del *Ni* al H_2 ser superior a la del *Co*? ¿Un aumento de las proporciones de la alimentación lleva a conseguir mayor selectividad? ¿Es posible llevar el proceso a temperaturas menores a 600°C con buenos resultados? ¿El cambio de condiciones respecto a las de Kim²⁰⁷ beneficia el proceso?

²⁰⁶ KIM, Kang Min, et al. Op. Cit. p. 140-152

²⁰⁷ CHEN, Mingqiang, et al. Op. Cit. p. 32-46

Tabla 23. Propuesta de pruebas de actividad catalítica

Parámetro	Estado	Valor
Presión	Constante	0.1 MPa
Temperatura de reacción	Variable	400-600°C
Tamaño de reactor	Constante	
Relación agua: etanol en la alimentación	Constante	$H_2O/C_2H_6O=12$ molar
Cantidad de catalizador en el reactor	Constante	0.5 g en forma de pellet compacto
Metal activo	Variable	Co o Ni con 70:30 núcleo:
Concentración del núcleo	Constante	corteza con 0.75 átomos de M
Concentración del promotor	Constante	Mg con 0.25 átomos
Velocidad de flujo	Constante	5000 h ⁻¹
Tiempo de prueba de estabilidad	Variable respuesta	Se medirá por 100 horas
Cantidad de hidrógeno producido	Variable respuesta	
Desactivación en el tiempo del catalizador	Variable respuesta	
Conversión de etanol	Variable respuesta	

Fuente: Elaboración propia

6. CONCLUSIONES

- Se determinaron los métodos de producción de hidrógeno a partir de etanol propuestos por diversos autores, los cuales se clasifican en cuatro: de reformado, gasificación en estado súper crítico, deshidrogenación y métodos de oxidorreducción; donde los dos primeros son los de mayor investigación, pero necesitan de altas temperaturas, además producen hidrogeno no puro. En cuanto a la deshidrogenación y métodos de oxidorreducción, son tecnologías innovadoras con un buen aprovechamiento de los recursos, sin embargo, merecen y necesitan mayor investigación para conseguir mejores resultados y poder ser considerados para la producción industrial de hidrogeno. A partir de lo anterior, se seleccionó el reformado de vapor como método con mejores perspectivas a la fecha.
- Se identificaron los catalizadores con mejor desempeño a la fecha para la producción de hidrogeno a partir del reformado de vapor de etanol, donde sobresalen los compuestos con metales activos de *Co*, *Ni* o bimetálicos, pues presentan un buena actividad para romper los enlaces *C-H* y para el reformado de vapor; por otro lado, el uso de soportes con presencia de *Ce*, *La* y diferentes minerales demostró la formación de estructuras mesoporosas con alto contenido y movilidad de oxígeno que disminuye la desactivación por sinterización y/o deposición de coque por la buena interacción base-metal. Por último, fue claro que los promotores comúnmente estudiados como el *Ce*, *La*, *Zr* y *Mg*, efectivamente mejoran la actividad, selectividad y resistencia a la desactivación. Con lo anterior se destacaron los buenos resultados en cuanto a actividad catalítica de los catalizadores *Co/Sep*, *29Co/CeO₂*, *SiO₂-Co_{0.75}Mg_{0.25}O* y *Ni/10Mg-ATP*.
- Fueron comparadas las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores seleccionados, donde se determinó que el catalizador *29Co/CeO₂* aunque presente baja deposición de carbono, es el que mayor formación de coque presenta, mientras que catalizadores como *SiO₂-Co_{0.75}Mg_{0.25}O* y *Ni/10Mg-ATP* son bastante estables, manteniendo no solo su actividad catalítica, sino también su estructura incluso después de varias horas de reacción, lo cual se le atribuyo a la estabilidad de su soporte, junto con el pequeño tamaño de partícula y la alta área superficial, además de la buena estabilidad de la fase activa, donde después de varias horas de actividad, permanecía activa.
- Finalmente, se propuso propone realizar una investigación de la producción de hidrógeno a partir del reformado de vapor de etanol donde se establezca si el *Co* es efectivamente mejor opción que el *Ni* en un catalizador del tipo núcleo-corteza con *SiO₂* como núcleo y *Mg* de promotor, a temperaturas entre 400-600°C, con una alimentación con alto contenido de agua.

7. RECOMENDACIONES

- Inicialmente se recomienda hacer una revisión detallada del estado del arte de métodos para la producción de hidrógeno a partir de etanol menos comunes como la foto-electrocatalisis, pues tiene un gran concepto y potencial.
- Para aplicaciones que demanden menor cantidad de hidrógeno como a nivel automotriz, se recomienda evaluar el reformado autotérmico, con bases minerales como la sepiolita o atapulgita, pues demuestran tener gran estabilidad térmica.
- La búsqueda de materiales colombianos que puedan ser utilizados como catalizadores con buena actividad deben ser evaluados, pues es una manera de asegurar un buen futuro económico para el país, así que hacer un estudio como el explicado en este documento con *Ni* soportado en minerales como bentonitas y promovido con magnesio puede ser viable.
- Realizar las pruebas de catalizadores con níquel con mayores concentraciones, pues el *Ni* ha demostrado tener mejores resultados que el *Co* en estudios comparativos, pero individualmente el segundo siempre es usado en mayores proporciones, lo que puede ser la razón de su mejor desempeño final.
- Comenzar a escalar los procesos de producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables, para ir afrontando los obstáculos que esto pueda traer, avanzando así mismo en el diseño de proceso y reactores.
- Evaluar con más frecuencia la regeneración catalítica para el reformado de vapor de etanol.
- Llevar a cabo la propuesta hecha en este documento.

BIBLIOGRAFÍA

ADAMOPOULOS, Panagiotis M., *et al.* Photoelectrocatalytic Hydrogen Production Using a TiO₂/WO₃ Bilayer Photocatalyst in the Presence of Ethanol as a Fuel. 2019.

AHMED, Mahmoud and DINCER, Ibrahim. A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 5, p. 2474-2507

Air Liquide. Oxidación parcial del gas natural Gas POX. [Consultado el Julio 2020]. Disponible en: <https://www.engineering-airliquide.com/es/oxidacion-parcial-gas-natural-gas-pox>

ARKU, P.; REGMI, B. and DUTTA, A. A review of catalytic partial oxidation of fossil fuels and biofuels: Recent advances in catalyst development and kinetic modelling. En: CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN. vol. 136, p. 385-402

AZWAR, M. Y.; HUSSAIN, M. A. y ABDUL-WAHAB, A. K. Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: A review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. . [ScienceDirect]. Marzo 2014. Vol 31. p. 158-173. ISSN 1364-0321. [Consultado 9, febrero, 2018]. Disponible en www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113007715

BENAVIDES, Oswaldo and LEON, Gloria. Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático. IDEAM, 2007.

BEPARI, Sujoy, *et al.* Steam reforming of ethanol over cerium-promoted Ni-Mg-Al hydrotalcite catalysts. En: CATALYSIS TODAY. vol. 291, p. 47-57

BILAL, Muhammad and JACKSON, S. David. Ethanol steam reforming over Pt/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ catalysts: The effect of impurities on selectivity and catalyst deactivation. En: APPLIED CATALYSIS A, GENERAL. Jan 5, vol. 529, p. 98-107

BUSCA, Guido, *et al.* Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 35, no. 11, p. 5356-5366

Anonymous. Calidad del aire, una preocupación global. Mar 14, . [Consultado el Abril 2020]. Disponible en: <https://www.semana.com/nacion/articulo/calidad-del-aire-una-preocupacion-global/656701>

CAMPOS, Jesús. Dehydrogenation of alcohols and polyols from a hydrogen production perspective. En: PHYSICAL SCIENCES REVIEWS. Apr 10, vol. 3, no. 6,

CHEN, De, *et al.* Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. En: JOURNAL OF CATALYSIS. vol. 229, no. 1, p. 82-96

CHEN, Mingqiang, *et al.* Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46

CHEN, Xi, *et al.* Stoichiometric analysis of biological hydrogen production by fermentative bacteria. En: International Journal of Hydrogen Energy. [ScienceDirect]. Marzo 2006. Vol 31. No. 4, p. 539-549. ISSN 0360-3199 [Consultado 25, enero, 2018] Disponible en www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319905001187

CHRISTOFORIDIS, Konstantinos C. and FORNASIERO, Paolo. Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. En: ChemCatChem. vol. 9, no. 9, p. 1523-1544

CIAMBELLI,P.; PALMA,V. andRUGGIERO,A. Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 2. Preliminary kinetic investigation of Pt/CeO₂ catalyts. 2010. 190-197

CORONADO,Irene, et al. Aqueous-phase reforming of Fischer-Tropsch alcohols over nickel-based catalysts to produce hydrogen: Product distribution and reaction pathways. En: APPLIED CATALYSIS A: GENERAL. vol. 567, p. 112-121

DA SILVA,Adriana M., *et al.* Study of the performance of Rh/La₂O₃-SiO₂ and Rh/CeO₂ catalysts for SR of ethanol in a conventional fixed-bed reactor and a membrane reactor. 2015. 4154-4166

DI MICHELE,Alessandro, et al. Steam reforming of ethanol over Ni/MgAl₂O₄ catalysts. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 2, p. 952-964

ECKERT,Marc, et al. Acetaldehyde. p. 1-18

EHTESHAMI,S. Mohsen Mousavi, et al. Numerical investigations on ethanol electrolysis for production of pure hydrogen from renewable sources. En: APPLIED ENERGY. vol. 170, p. 388-393

AnonymousEnergía renovable para abastecer a todo el planeta. Jul 24,. [Consultado el Junio2020]. Disponible en: https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/grandes-reports/energia-renovable-para-abastecer-a-todo-planeta_11706/1

FERREIRA-PINTO,Leandro, et al. Experimental basic factors in the production of H₂ via supercritical water gasification. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 47, p. 25365-25383

FOGLER,H. S.; ESCALONA GARCÍA,Roberto Luis andRAMÍREZ SOLÍS,Jorge Fernando. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3a. ed. ed. Pearson Educación,

GALLUCCI,Fausto; VAN SINT ANNALAND,Martin andKUIPERS,J. A. M. Pure hydrogen production via autothermal reforming of ethanol in a fluidized bed membrane reactor: A simulation study. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 35, no. 4, p. 1659-1668

GAUDILLERE,Cyril, et al. YSZ monoliths promoted with Co as catalysts for the production of H₂ by steam reforming of ethanol. En: APPLIED CATALYSIS A: GENERAL. May.vol. 538, p. 165-173

GHASEMZADEH,Kamran; JALILNEJAD,Elham andSADATI TILEBON,Seyyed Mohamad. Chapter 12 - Hydrogen Production Technologies from Ethanol. En: BASILE,Angelo, et al ed. Ethanol. Elsevier, 2019. 307-340 p.

GRELUK,Magdalena, et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238

GRELUK,Magdalena; ROTKO,Marek andTURCZYNIAK-SURDACKA,Sylwia. Enhanced catalytic performance of La₂O₃ promoted Co/CeO₂ and Ni/CeO₂ catalysts for effective hydrogen production by ethanol steam reforming. En: RENEWABLE ENERGY. vol. 155, p. 378-395

Gül. Timur, *et al.* The Future of Hydrogen Seizing today's opportunities. IEA for G20, Japan: 2019. 17-64

HE,Sufang, et al. Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of nickel precursor. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 42, no. 21, p. 14429-14438

HERNÁNDEZ-SOTO,M. C., et al. Valorization of alcoholic wastes from the winery industry to produce H₂. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 20, p. 9763-9770

HOLLADAY, J. et al. An overview of hydrogen production technologies. En: *Catalysis today*. [ScienceDirect]. Enero 2009. Vol. 139. No. 4 p. 244-260. ISSN 1364-0321. [Consultado 28, enero, 2018]. Disponible en www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586108004100

Honda. FCX CLARITY. 14 Oct. Disponible en: <https://hondanews.eu/es/es/cars/media/pressreleases/1166/fcx-clarity>

Hyundai. Hyundai ix35 Fuel Cell. 5 Marzo. [Consultado el Agosto2020]. Disponible en: <https://www.hyundai.com/worldwide/en/company/newsroom/hyundai-ix35-fuel-cell-0000001596>

Hyundai. Nuevo Hyundai NEXO. [Consultado el Agosto2020]. Disponible en: <https://www.hyundai.com/es/modelos/nexo.html>

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. Bogotá D.C. El instituto, 2018 ISBN 9789588585673 153 p.

IULIANELLI, A. and BASILE, A. An experimental study on bio-ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor. Part I: Temperature and sweep-gas flow configuration effects. En: *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*. vol. 35, no. 7, p. 3170-3177

J.M.K.C. Donev et al. (2015). *Energy Education - Electrode* [Online]. Available: <https://energyeducation.ca/encyclopedia/Electrode>. [Accessed: September 23, 2020].

J.M.K.C. Donev et al. (2018). *Energy Education - Conduction band* [Online]. Available: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Conduction_band. [Accessed: September 23, 2020].

J.M.K.C. Donev et al. (2018). *Energy Education - Valence band* [Online]. Available: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Valence_band. [Accessed: September 23, 2020].

J.M.K.C. Donev et al. (2020). *Energy Education - Semiconductor* [Online]. Available: <https://energyeducation.ca/encyclopedia/Semiconductor>. [Accessed: September 23, 2020].

JIN, Yun, et al. Autothermal reforming of ethanol in dense oxygen permeation membrane reactor. En: *CATALYSIS TODAY*. Apr 15, vol. 264, p. 214-220

KARIMI ESTAHBANATI, M. R., et al. Kinetic study of the effects of pH on the photocatalytic hydrogen production from alcohols. En: *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*. vol. 44, no. 60, p. 32030-32041

KIM, Kang Min, et al. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped SiO₂@Co_{1-x}Mg_xO catalyst. En: *JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY*. vol. 51, p. 140-152

KONSOLAKIS, Michalis, et al. *Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming (ESR) over CeO₂ Supported Transition Metal (Fe, Co, Ni, Cu) Catalysts: Insight into the Structure-Activity Relationship*. 2016.

KRALEVA, Elka, et al. Syngas production by partial oxidation of ethanol on PtNi/ SiO₂-CeO₂-catalysts. En: *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*. vol. 9,

KUMAR, K. V., et al. Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. En: *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A*. vol. 7, no. 17, p. 10104-10137

LAMY, Claude; COUTANCEAU, Christophe and BARANTON, Stéve. Chapter four - Production of hydrogen by the electrocatalytic oxidation of low-weight compounds (HCOOH, MeOH, EtOH). Academic Press, 2020a. 37-79

LAMY, Claude; COUTANCEAU, Christophe and BARANTON, Stéve. Chapter six - Conclusions. Academic Press, 2020b. 113-116

LAMY, Claude; COUTANCEAU, Christophe and BARANTON, Stéve. Chapter two - Principle of hydrogen production by electrocatalytic oxidation of organic compounds in a proton exchange membrane electrolysis cell. Academic Press, 2020c. 7-20

LEE, Jae Hyung, et al. Hydrogen production on Pd_{0.01}Zn_{0.29}Mg_{0.7}Al₂O₄ spinel catalyst by low temperature ethanol steam reforming reaction. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 4, p. 1064-1076

LEVIN, David B. and CHAHINE, Richard. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 35, no. 10, p. 4962-4969

LI, Di, et al. Ceria-promoted Ni/SBA-15 catalysts for ethanol steam reforming with enhanced activity and resistance to deactivation. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 176-177, p. 532-541

LIANOS, Panagiotis. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 210, p. 235-254

LIGURAS, Dimitris K.; GOUNDANI, Katerina and VERYKIOS, Xenophon E. Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 130, no. 1, p. 30-37

LINARES, Jose and MORATILLA, Beatriz. El hidrógeno y la energía . España: Universidad Pontificia Comillas, 2007. 1-185 p.

Linde. Innovative dry reforming process. [Consultado el Julio 2020]. Disponible en: <https://www.linde-engineering.com/en/innovations/innovate-dry-reforming/index.html>

LÓPEZ, Estela Ruiz; DORADO, Fernando and DE LUCAS-CONSUEGRA, Antonio. Electrochemical promotion for hydrogen production via ethanol steam reforming reaction. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 243, p. 355-364

LOVÓN, Adriana S. P., et al. Preparation, structural characterization and catalytic properties of Co/CeO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol and hydrogen production. 2012. 281-289

LU, Haiqiang, et al. Selective oxidation of sacrificial ethanol over TiO₂-based photocatalysts during water splitting. En: ENERGY ENVIRON.SCI. vol. 4, p. 3384-3388

LU, Xihong, et al. Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. En: CHEMICAL SOCIETY REVIEWS. vol. 43, no. 22, p. 7581-7593

LUMEN. Band Theory of Electrical Conductivity. [Consultado el Agosto 2020]. Disponible en: <https://courses.lumenlearning.com/boundless-chemistry/chapter/band-theory-of-electrical-conductivity/>

Mahecha Rodriguez. Erika Alexandra and Cañon Rodriguez. Dora Maria. Uso de hidrógeno como fuente alternativa para alimentar pilas de combustible. : Fundación Universidad de América. <http://hdl.handle.net/20.500.11839/7136>: 70

MATTOS, Lisiane V., et al. Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. En: CHEMICAL REVIEWS. Jul 11, vol. 112, no. 7, p. 4094-4123

Mazda. Hydrogen Vehicle. [Consultado el Agosto 2020]. Disponible en: <https://www.mazda.com/en/innovation/technology/env/hre/>

- MELIS, Anastasios y HAPPE, Thomas. Hydrogen production. green algae as a source of energy. En: Plant physiology. [Google Académico]. Noviembre 2001. vol. 127, No. 3, p. 740-748
- MHADMHAN, Sareena, *et al.* Investigation of Ni/SiO₂ Fiber Catalysts Prepared by Different Methods on Hydrogen production from Ethanol Steam Reforming. 2018.
- MILLER, Hamish A.; LAVACCHI, Alessandro and VIZZA, Francesco. Storage of renewable energy in fuels and chemicals through electrochemical reforming of bioalcohols. En: CURRENT OPINION IN ELECTROCHEMISTRY. vol. 21, p. 140-145
- MORAES, Tamara S., *et al.* Steam reforming of ethanol on Rh/SiCeO₂ washcoated monolith catalyst: Stable catalyst performance. 2018. 115-126
- MORTON, David, *et al.* Hydrogen production from ethanol catalysed by Group 8 metal complexes. En: JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS. no. 3, p. 489-495
- MUÑOZ, Mónica; MORENO, Sonia and MOLINA, Rafael. Oxidative steam reforming of ethanol (OSRE) over stable NiCo-MgAl catalysts by microwave or sonication assisted coprecipitation. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 42, no. 17, p. 12284-12294
- NANDA, Sonil, *et al.* Insights on pathways for hydrogen generation from ethanol. En: SUSTAINABLE ENERGY FUELS. vol. 1, no. 6, p. 1232-1245
- NAWAZ, Zeeshan. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review. En: REVIEWS IN CHEMICAL ENGINEERING. vol. 31, p. 413-436
- NEJAT, Tahereh, *et al.* Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni-Co bimetallic catalysts and MCM-41 as support. En: JOURNAL OF THE TAIWAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS. vol. 97, p. 216-226
- Anonymous Nueve de cada diez personas de todo el mundo respiran aire contaminado. May 2., [Consultado el Abril 2020]. Disponible en: <https://www.who.int/es/news-room/detail/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>
- OB-EYE, Jeerati; PRASERTHDAM, Piyasan and JONGSOMJIT, Bunjerd. Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Different Metals Supported on Carbon Catalysts. 2019.
- OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. Low Temperature Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over Supported Metal Catalysts in an Electric Field. En: JOURNAL OF THE JAPAN PETROLEUM INSTITUTE. Nov 1, vol. 62, no. 6, p. 264-271
- OLIVEIRA, A. S., *et al.* Effect of basicity in the aqueous phase reforming of brewery wastewater for H₂ production. En: RENEWABLE ENERGY. vol. 148, p. 889-896
- PALMA, Vincenzo, *et al.* Bioalcohol Reforming: An Overview of the Recent Advances for the Enhancement of Catalyst Stability. 2020.
- PAREJA, Rodrigo. Este prototipo español genera y almacena hidrógeno para usarlo de combustible. Oct 28, [Consultado el Agosto 2020]. Disponible en: <https://www.caranddriver.com/es/coches/planeta-motor/a56093/prototipo-espanol-coche-hidrogeno/>
- PEELA, Nageswara Rao; MUBAYI, Anamika and KUNZRU, Deepak. Steam reforming of ethanol over Rh/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in a microchannel reactor. En: CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. Mar 1, vol. 167, no. 2-3, p. 578-587
- PEREZ, Lorena. Producción de hidrógeno mediante reacciones de reformado en reactor de lecho fluidizado de dos zonas. Universidad Zaragoza, 2012. p. 1-263.

PINKARD, Brian R.; KRAMLICH, John C. and NOVOSSELOV, Igor V. Gasification Pathways and Reaction Mechanisms of Primary Alcohols in Supercritical Water. En: ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING. vol. 8, no. 11, p. 4598-4605

RESINI, Carlo, et al. Yttria-stabilized zirconia (YSZ) supported Ni-Co alloys (precursor of SOFC anodes) as catalysts for the steam reforming of ethanol. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 33, no. 14, p. 3728-3735

RODRÍGUEZ, César; MORENO, Sonia and MOLINA, Rafael. Oxygen mobility and its relationship with the oxidative steam reforming of ethanol (OSRE). En: APPLIED SURFACE SCIENCE. vol. 485, p. 293-303

RODRIGUEZ, Cesar. Reactivación y reutilización de catalizadores. 2014.

ROJAS GONZALEZ, Andres Felipe. Fundamentos de procesos químicos. Manizales, Colombia: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, 2012.

RUIZ-LÓPEZ, Estela, et al. Electrochemical reforming of ethanol in a membrane-less reactor configuration. En: CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. vol. 379, p. 122289

RUOCCO, Concetta, et al. Pt-Ni based catalyst for ethanol reforming in a fluidized bed membrane reactor. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. Nov 26, vol. 41, no. 44, p. 20122-20136

SANTUCCI, Alessia, et al. Oxidative steam reforming of ethanol over a Pt/Al₂O₃ catalyst in a Pd-based membrane reactor. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. Jan. vol. 36, no. 2, p. 1503-1511

SAPOUNTZI, F. M., et al. Hydrogen from electrochemical reforming of C₁-C₃ alcohols using proton conducting membranes. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 42, no. 16, p. 10762-10774

SHAHED GHARAHSHIRAN, Vahid; YOUSEFPOUR, Mardali and AMINI, Vahid. A comparative study of zirconia and yttria promoted mesoporous carbon-nickel-cobalt catalysts in steam reforming of ethanol for hydrogen production. En: MOLECULAR CATALYSIS. vol. 484, p. 110767

SHARMA, Yogesh Chandra, et al. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. vol. 74, p. 89-103

SMETS, Arno; SMITH, Wilson and PEREZ, Paula. Introduction to Solar Energy. [Youtube]. 2018

SMIRNOV, Andrey and TOLKACHEV, Nikolay. Adsorption isotherm. [Consultado el Julio 2020]. Disponible en: <https://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article863>

SOHN, Hyuntae, et al. Oxygen Mobility in Pre-Reduced Nano- and Macro-Ceria with Co Loading: An AP-XPS, In-Situ DRIFTS and TPR Study. En: CATALYSIS LETTERS. vol. 147, no. 11, p. 2863-2876

SOHN, Hyuntae and OZKAN, Umit S. Cobalt-Based Catalysts for Ethanol Steam Reforming: An Overview. En: ENERGY FUELS. vol. 30, no. 7, p. 5309-5322

SOHN, Hyuntae and OZKAN, Umit S. Cobalt-Based Catalysts for Ethanol Steam Reforming: An Overview. En: ENERGY FUELS. vol. 30, no. 7, p. 5309-5322

SOLA, A. C.; HOMS, N. and Ramírez de la Piscina, P. Photocatalytic H₂ production from ethanol(aq) solutions: The effect of intermediate products. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 41, no. 43, p. 19629-19636

- SPONHOLZ, Peter, et al. Efficient and Selective Hydrogen Generation from Bioethanol using Ruthenium Pincer-type Complexes. En: ChemSusChem. vol. 7, no. 9, p. 2419-2422
- SUSANTI, Ratna Frida; KIM, Jaehoon and YOO, Ki-pung. Chapter 6 - Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production: Current Status and Prospective of High-Temperature Operation. En: ANIKEEV, Vladimir and FAN, Maohong eds. Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications. Boston: Elsevier, 2014. 111-137 p.
- SWAMI, Sadashiv M., et al. Production of Hydrogen from Glucose as a Biomass Simulant: Integrated Biological and Thermochemical Approach. En: INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH. vol. 47, no. 10, p. 3645-3651
- TEICHMANN, Daniel, et al. A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). En: ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE. vol. 4, no. 8, p. 2767
- TIJARE, S., et al. Synthesis and visible light photocatalytic activity of nanocrystalline PrFeO₃ perovskite for hydrogen generation in ethanol–water system. En: JOURNAL OF CHEMICAL SCIENCES. vol. 126, p. 517-525
- TIPPAWAN, Phanicha and ARPORNWICHANOP, Amornchai. Energy and exergy analysis of an ethanol reforming process for solid oxide fuel cell applications. En: BIORESOURCE TECHNOLOGY. vol. 157, p. 231-239
- TOSTI, S., et al. Pd-based membrane reactors for producing ultra pure hydrogen: Oxidative reforming of bio-ethanol. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. Jan. vol. 38, no. 1, p. 701-707
- TOYOTA. TOYOTA MIRAI. [Consultado el Agosto 2020]. Disponible en: <https://www.toyota.es/world-of-toyota/articles-news-events/new-toyota-mirai>
- Anonymous Transmission Electron Microscopy vs Scanning Electron Microscopy. [Consultado el Agosto 2020]. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/co/en/home/materials-science/learning-center/applications/sem-tem-difference.html>
- TURLEJ, Anna and SKOLNIAK, Marta. Opportunities and barriers regarding the development of selected methods for obtaining hydrogen from bioethanol. En: JOURNAL OF KONBIN. Dec 1., vol. 48, no. 1, p. 191-222
- USDA. Attapulgit. 2010.
- VAIDYA, Prakash D. and LOPEZ-SANCHEZ, Jose. Review of Hydrogen Production by Catalytic Aqueous-Phase Reforming. En: ChemistrySelect. vol. 2, no. 22, p. 6563-6576
- VITA, Antonio, et al. Chapter 6 - Steam Reforming, Partial Oxidation, and Autothermal Reforming of Ethanol for Hydrogen Production in Conventional Reactors. Elsevier, 2019. 159-191
- WANG, Fagen, et al. From mechanistic to kinetic analyses of ethanol steam reforming over Ir/CeO₂ catalyst. 2014. 18005-18015
- WANG, Fagen, et al. Embedded Ni catalysts in Ni-O-Ce solid solution for stable hydrogen production from ethanol steam reforming reaction. En: FUEL PROCESSING TECHNOLOGY. Oct. vol. 193, p. 94-101
- WANG, Wenju and WANG, Yaquan. Dry reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic investigation. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 34, no. 13, p. 5382-5389

WANG,Zijun, et al. Co–Ni bimetal catalyst supported on perovskite-type oxide for steam reforming of ethanol to produce hydrogen. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 39, no. 11, p. 5644-5652

WU,Hong-Wen andLIN,Ke-Wei. Hydrogen-rich syngas production by reforming of ethanol blended with aqueous urea using a thermodynamic analysis. En: ENERGY. vol. 166, p. 541-551

XIAO,Zhourong, et al. Engineering oxygen vacancies and nickel dispersion on CeO₂ by Pr doping for highly stable ethanol steam reforming. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 258, p. 117940

YANG,Siyuan, et al. A facile fabrication of hierarchical Ag nanoparticles-decorated N-TiO₂ with enhanced photocatalytic hydrogen production under solar light. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 41, no. 5, p. 3446-3455

YAO,Yuan, et al. Photocatalytic Reforming for Hydrogen Evolution: A Review. En: CATALYSTS. Mar 17,.vol. 10, no. 3, p. 335

YU,Jie; ODRIOZOLA,José A. andREINA,Tomas R. Dry Reforming of Ethanol and Glycerol: Mini-Review. En: CATALYSTS. vol. 9, no. 12, p. 1015

YUE,Yizhi, et al. Loading oxide nano sheet supported Ni–Co alloy nanoparticles on the macroporous walls of monolithic alumina and their catalytic performance for ethanol steam reforming. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 40, no. 22, p. 7052-7063

ZHANG,Baocai, *et al.* Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts. 2006. 367-372

ZHAO,Lin, et al. Ni-Co alloy catalyst from LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskite supported on zirconia for steam reforming of ethanol. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 187, p. 19-29

ANEXOS

Anexo A. Cálculos de homogenización de datos

Ref.	Conversión
(1)	Foto- electrocatálisis Valor en la fuente: 4.4 $\mu\text{mol}/\text{min}$ de H_2 por 300min con una alimentación de 10ml de etanol. $\text{Moles de } \text{H}_2 \text{ teórica} = 10\text{ml etanol} * 0.789 \text{ g etanol/ml} * \text{mol etanol}/46 \text{ g etanol} * 6 \text{ mol } \text{H}_2/\text{mol etanol} = 1.029 \text{ mol de } \text{H}_2$ $\text{Moles de } \text{H}_2 \text{ producidas} = 4.4\mu\text{mol } \text{H}_2/\text{min} * 300 \text{ min} * 1 \times 10^{-6} \text{ mol}/\mu\text{mol} = 0.00132 \text{ mol } \text{H}_2$ $\text{Rendimiento de } \text{H}_2 = 0.00132 \text{ mol } \text{H}_2/1.029 \text{ mol de } \text{H}_2 * 100\% = 0.12\%$
(2)	Gasificación de agua en estado súper crítico Valor en la fuente: 3.9 mol de H_2 por mol de etanol alimentado $\text{Rendimiento de } \text{H}_2 = 3.9 \text{ mol de } \text{H}_2/6 \text{ mol } \text{H}_2 * 100\% = 65\%$
(3)	Reformado autotérmico Valor en la fuente: 3.5 mol de H_2 por mol de etanol alimentado $\text{Rendimiento de } \text{H}_2 = 3.5 \text{ mol de } \text{H}_2/4.78 \text{ mol } \text{H}_2 * 100\% = 73.2\%$
(4)	Fotocatálisis Valor en la fuente: 2847 $\mu\text{mol}/\text{h}$ por 4 horas con una alimentación de 1ml de etanol $\text{Moles de } \text{H}_2 \text{ teóricas} = 1\text{ml etanol} * 0.789\text{g etanol/ml} * \text{mol etanol}/46 \text{ g etanol} * 6 \text{ mol } \text{H}_2/\text{mol etanol} = 0.1029 \text{ mol de } \text{H}_2$ $\text{Moles de } \text{H}_2 \text{ producidas} = 2847\mu\text{mol } \text{H}_2/\text{h} * 4\text{h} * 1 \times 10^{-6} \text{ mol}/\mu\text{mol} = 0.01139 \text{ mol } \text{H}_2$ $\text{Rendimiento de } \text{H}_2 = 0.01139 \text{ mol } \text{H}_2/0.1029 \text{ mol de } \text{H}_2 * 100\% = 11\%$
(5)	Reformado seco Valor en la fuente: 2.6 mmol de H_2 por mmol de etanol $\text{Rendimiento de } \text{H}_2 = 2.6\text{mmol de } \text{H}_2/3\text{mmol } \text{H}_2 * 100\% = 87\%$
(6)	Deshidrogenación Valor en la fuente: 65.3% de conversión máxima de etanol con 96.3% de selectividad a acetaldehído $\text{Rendimiento de acetaldehido} = (65.3\% * 96.3\%)/100\% = 62.9\%$
(7)	Oxidación parcial Valor en la fuente: 100% de conversión máxima de etanol con >95% de selectividad a acetaldehído $\text{Rendimiento de } \text{H}_2 = (100\% * 95\%)/100\% = 95\%$
(8)	Reformado de vapor promovido por un campo eléctrico Valor en la fuente: 61% de rendimiento a H_2 , contando con un rendimiento máximo del 200% $\text{Rendimiento de } \text{H}_2 = (61\% * 100\%)/200\% = 30.1\%$
(9)	Reformado de vapor en una solución de Urea Valor en la fuente: 8.15 mol de H_2 por mol de etanol alimentado $\text{Rendimiento de } \text{H}_2 = 8.15 \text{ mol } \text{H}_2/9 \text{ mol de } \text{H}_2 * 100\% = 91\%$
	Reformado autotérmico en una solución de Urea Valor en la fuente: 6.3 mol de H_2 por mol de etanol alimentado $\text{Rendimiento de } \text{H}_2 = 6.3 \text{ mol } \text{H}_2/7.78 \text{ mol de } \text{H}_2 * 100\% = 81\%$

Fuente: Elaboración propia con base en (1) ADAMOPOULOS, Panagiotis M., et al. Photoelectrocatalytic Hydrogen Production Using a TiO₂/WO₃ Bilayer Photocatalyst in the Presence of Ethanol as a Fuel. 2019., (2) FERREIRA-PINTO, Leandro, et al. Experimental basic factors in the production of H₂ via supercritical water gasification. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 47, p. 25365-25383, (3) RODRÍGUEZ, César; MORENO, Sonia and MOLINA, Rafael. Oxygen mobility and its relationship with the oxidative steam reforming of ethanol (OSRE). En: APPLIED SURFACE SCIENCE. vol. 485, p. 293-303, (4) TIJARE, S., et al. Synthesis and visible light photocatalytic activity of nanocrystalline PrFeO₃ perovskite for hydrogen generation in ethanol–water system. En: JOURNAL OF CHEMICAL SCIENCES. vol. 126, p. 517-525, (5) YU, Jie; ODRIÓZOLA, José A. and REINA, Tomas R. Dry Reforming of Ethanol and Glycerol: Mini-Review. En: CATALYSTS. vol. 9, no. 12, p. 1015, (6) OB-EYE, Jeerati; PRASERTHDAM, Piyasan and JONGSOMJIT, Bunjerd. Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Different Metals Supported on Carbon Catalysts. 2019., (7) GHASEMZADEH, Kamran; JALILNEJAD, Elham and SADATI TILEBON, Seyyed Mohamad. Chapter 12 - Hydrogen Production Technologies from Ethanol. En: BASILE, Angelo, et al ed. Ethanol. Elsevier, 2019. 307-340 p., (8) OGO, Shuhei and SEKINE, Yasushi. Low Temperature Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over Supported Metal Catalysts in an Electric Field. En: JOURNAL OF THE JAPAN PETROLEUM INSTITUTE. Nov 1., vol. 62, no. 6, p. 264-271 y (9) WU, Horng-Wen and LIN, Ke-Wei. Hydrogen-rich syngas production by reforming of ethanol blended with aqueous urea using a thermodynamic analysis. En: ENERGY. vol. 166, p. 541-551

Anexo B. Condiciones y equipos usados para caracterización de catalizadores

Ref.	Catalizador	Co/Sep
(1)	Adsorción y desorción de N ₂	ASAP 2420 a -196°C
	AAS	Varian Spectra A-10 Plus
	H ₂ -TPR	Micromeritics AutoChem 2910
	DRX	Difractometro Panalytical CubiX con radiación CuKα
(2)	Catalizador	29Co/CeO₂
	Adsorción y desorción de N ₂	ASAP 2405 N (Micrometrics) a -196°C
	H ₂ -TPR	Autochem II 2920 (Micrometrics)
	DRX	Empyrean X-ray (PANalytical) con radiación CuKα (λ=0.154nm) 30 y 500°C
	X-ray fluorescence	Espectrómetro de fluorescencia Canberra 1510
	TGA	TG121 microbalance system (CAHN) con flujo continuo de agua y etanol diluido con He a 500°C por 18.5 h
	SEM	Quanta 3d FEG (FEI)
TEM	Tecnai G2 20 X-TWIN FEI Company equipado con fuente LaB6	
(3)	Catalizador	SiO₂-Co_{0.75}Mg_{0.25}O
	Adsorción y desorción de N ₂	Belsorp II
	H ₂ -TPR	TGA N-1000 Shinco Com., Korea con 0.05g de muestra pretratada con Ar por 1h a 300°C. Análisis desde 25°C a 700°C a 5°C/min en un gas de CH ₄ con 5vol% de Ar a 50mL min ⁻¹
	DRX	MPD PANalytical con filtro de Ni con radiación CuKα (30kV, 30 mA) rango de 10-100°
	CH ₄ TPD	BELCAT con 0.05g pretratadas con Ar por 1h a 300°C. Análisis desde 25°C a 700°C a 5°C/min en un gas de CH ₄ con 5vol% de Ar a 50mL min-1
	CO TPD	BELCAT con 0.05g pretratadas con Ar por 1h a 300°C. Análisis desde 25°C a 700°C a 5°C/min en un gas de CO con 5vol% de Ar a 50mL min-1
	TGA	TGA N-1000 Shinco Com.Korea con 10K min-1 a 50mL min-1 con 20 mg de muestra
	TEM	H-7600 Hitachi, Japan con 120 kV
ICP	Shimadzu ICPS-1000III	
(4)	Catalizador	Ni/10Mg-ATP
	Adsorción y desorción de N ₂	ASAP 2020 con muestras previamente tratadas al vacío por 4h a 250°C. Prueba realizada a -196°C.
	H ₂ -TPR	Tianjin Pengxiang PX200 con 10% H ₂ /Ar a 40mL/min. Equipado con TCD. 10mg de muestra pretratada usando Ar por 2h a 200°C.
	DRX	Bruker-AXS D8 Advance con radiación CuKα (λ=0.154056nm) 5-80°. Cálculo de diámetro del cristal con formula de Scherrer
	NH ₃ TPD	Tianjin Xianquan TP-5080 con muestra pretratada a 200°C con 10K/min en flujo de He 30 mL/min por 1 h. 5%NH ₃ /He 30mL/min.
	TGA	TGA/DSC1 STAR System con 25-900°C con 10K/min 50mL/min
	SEM	Hitachi S4800 equipado con un micro analizador de rayos X
	TEM	FEI Tecnai G2 F20 con 200 kV
ICP	Varian 720-ES con muestras pretratadas en soluciones acidas	

Fuente: Elaboración propia con base en (1) HERNÁNDEZ-SOTO, M. C., et al. Valorization of alcoholic wastes from the vinery industry to produce H₂. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 44, no. 20, p. 9763-9770 ,(2) GRELUK, Magdalena, et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. En: JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE. vol. 92, no. 2, p. 222-238, (3) KIM, Kang Min, et al. Effective hydrogen production from ethanol steam reforming using CoMg co-doped SiO₂@Co_{1-x}Mg_xO catalyst. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 51, p. 140-152 y (4) CHEN, Mingqiang, et al. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgate catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. En: FUEL. vol. 220, p. 32-46