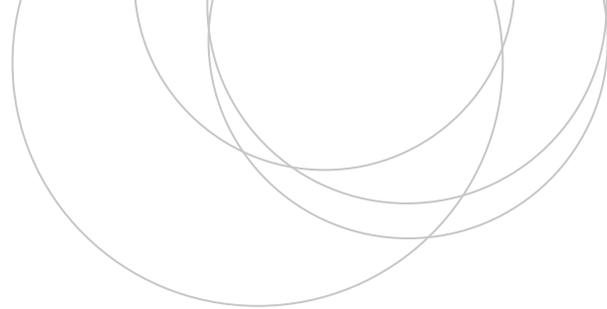




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Propuesta de un esquema cinético para el reformado con vapor de etanol (ESR) sobre catalizador derivado de espinela NiAl_2O_4

Autora:

Haizea Del Blanco De Prado

Directora:

Ana Guadalupe Gayubo Cazorla

© 2023, Haizea Del Blanco De Prado.

Leioa, 24 de julio de 2023

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	2
1.1. ENERGÍA Y EMISIONES.....	2
1.2. HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO	4
1.3. RUTAS PARA LA OBTENCIÓN DE H ₂ A PARTIR DE BIOMASA	5
1.4. OBTENCIÓN DE H ₂ MEDIANTE REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL	7
1.4.1. Reformado con vapor de etanol	7
1.4.2. Catalizadores para el reformado con vapor de etanol	10
1.5. OBJETIVOS	13
2. APARTADO EXPERIMENTAL.....	14
2.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR	14
2.2. EQUIPO DE REACCIÓN Y CONDICIONES DE OPERACIÓN	14
2.2.1. Equipo de reacción	14
2.2.2. Condiciones de operación	15
3. RESULTADOS	17
3.1. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN CON ALIMENTACIÓN DE ETANOL	17
3.1.1. Temperatura	17
3.1.2. Tiempo espacial.....	21
3.1.3. Relación molar S/E	25
3.2. REACCIONES ALIMENTANDO SOLO ETILENO	27
3.3. PROPUESTA DE UN ESQUEMA CINÉTICO PARA EL ESR SOBRE CATALIZADOR DERIVADO DE ESPINELA NiAl ₂ O ₄	31
3.4. ESTUDIO DEL CONTENIDO DE COQUE.....	32
4. CONCLUSIONES	34
4.1. PROYECCIÓN A FUTURO.....	35
5. NOMENCLATURA	36
6. BIBLIOGRAFÍA	37

RESUMEN

El hidrógeno constituye uno de los principales retos en la transición energética, basado en la necesidad de obtener corrientes ricas en dicho compuesto. En este contexto, la producción, el almacenamiento y el transporte del hidrógeno es uno de los desafíos pendientes para una completa descarbonización del sistema de energía y una efectiva integración de las alternativas tecnológicas renovables. Debido a los objetivos que ha fijado la UE frente al cambio climático, entre los que se encuentra reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, es necesario desarrollar modos de producción de hidrógeno mediante fuentes energéticas renovables.

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha estudiado el proceso de producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de etanol (ESR), utilizando un catalizador activo a temperaturas de entre 450 y 650 °C y que además ofrece una alta selectividad hacia la formación de hidrógeno. Normalmente, los catalizadores más activos para dicho proceso están basados en metales nobles como el Pt o el Rh. Pero es el elevado coste y la disponibilidad limitada de dichos metales lo que ha incentivado la búsqueda de otros con propiedades similares. En este Trabajo se ha utilizado un catalizador de Ni, utilizando como precursor la espinela de NiAl_2O_4 sintetizada por el método de co-precipitación, cuya reducción da lugar a partículas metálicas de Ni altamente dispersas sobre un soporte de alúmina (Valecillos y cols., 2021).

Se ha estudiado el efecto de las condiciones de operación (temperatura, tiempo espacial y relación molar agua/etanol (S/E)) sobre la distribución de productos, analizando los perfiles de evolución de la composición de los productos de reacción en función del tiempo espacial (para los datos al inicio de reacción) y en función del tiempo de reacción. Los productos de reacción analizados son los siguientes: H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, H_2O , CO , CO_2 , CH_4 y C . Con respecto al intervalo de condiciones de operación, abarca temperaturas entre 450 y 650 °C, relaciones molares agua/etanol entre 3 y 9, y unos tiempos espaciales hasta valores elevados ($9,2 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h} / \text{mol}_{\text{EtOH}}$), buscando alcanzar rendimientos de hidrógeno cercanos al termodinámico en el proceso ESR. Como se ha comentado previamente, el catalizador ha sido obtenido por reducción de la espinela NiAl_2O_4 .

Se han contemplado también datos con una alimentación de etileno en lugar de etanol, lo que ha permitido proponer un mecanismo de reacción para el proceso con 16 rutas de reacción, que permite explicar la formación y desaparición de todos los productos identificados en el medio de reacción sobre este catalizador, y el efecto de las variables de operación sobre la composición de productos. También se ha cuantificado la cantidad total de carbono depositada al final de cada reacción, ya que los nanotubos de carbono obtenidos en este proceso pueden ser considerados un producto de interés.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Con el mundo “inmerso en su primera crisis energética mundial”, la Agencia Internacional de la Energía (en adelante, AIE) muestra, a través del informe World Energy Outlook 2022, “una conmoción de una amplitud y complejidad sin precedentes” (IEA, 2022).

El conflicto bélico actual entre Rusia y Ucrania magnifica las consecuencias de la crisis en el sistema energético del mundo. Una inflación que se ha visto favorecida por el continuo encarecimiento de la energía, alcanzando cifras inimaginables.

El imparable aumento de la población mundial, que alcanza ya los 8 billones de personas, es una de las principales causas del crecimiento de la demanda energética. Además, según las previsiones realizadas por la AIE, se espera que la demanda aumente en una tercera parte de la actual para el año 2040.

1.1. ENERGÍA Y EMISIONES

Las energías no renovables son recursos agotables que se caracterizan por obtenerse, en su gran mayoría, a partir de materiales con grandes cantidades de restos orgánicos de animales, plantas y microorganismos. La producción de energía conlleva “la liberación de una gran cantidad de emisiones cuya acción tiene múltiples e importantes efectos negativos sobre los ecosistemas y para los que no existen soluciones para su tratamiento y eliminación” (Martínez Abarca, 2013). Un aspecto fundamental para contribuir a la sostenibilidad del planeta es incrementar el uso de fuentes de energía no convencionales y renovables.

Hoy por hoy, el sistema energético mundial tiene una gran dependencia de las energías no renovables, más concretamente de los combustibles fósiles, comprendiendo según la Organización de las Naciones Unidas (en adelante, ONU) más del 80 % de la demanda de energía. Con una tasa anual de consumo energético medio del 1,10 % (Anil y cols., 2022), las fuentes de energía no renovables suponen un gran aumento de las emisiones globales de CO₂, por lo que su sustitución por fuentes renovables es una misión apremiante para frenar la contaminación ambiental.

Tal y como viene advirtiendo la ONU, “la producción de combustibles fósiles debe disminuir aproximadamente un 6 % cada año entre 2020 y 2030” (ONU, 2020). En el año 2021, y después de que la cantidad de energía consumida a nivel mundial experimentase una reducción del 4,5 % como resultado de la pandemia (Enerdata, 2023), el consumo de energía en España fue de 874 millones de toneladas equivalentes de petróleo (o Mtoe). Un aumento de casi 45 puntos porcentuales con respecto al año 2000 que sitúa a España como uno de los países europeos que más energía consume.

Las actividades del ser humano siguen causando una explotación desmedida de los recursos naturales del planeta, entre los que se encuentra el petróleo, la principal fuente de energía del mundo.

La demanda global de este combustible fósil aumenta a un ritmo alarmante, y según los datos estimados por la AIE, se proyecta que supere los 101 millones de barriles diarios en el año en curso, un récord histórico. Esta cifra supone 2 millones más que el año pasado y 3 millones más que el año 2018, según la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP).

Según un artículo de la revista National Geographic, esta creciente e insostenible demanda, junto con una disminución de las reservas de petróleo “es impulsada no solo por nuestra sed de movilidad, sino también por los numerosos productos fabricados con productos petroquímicos, que generalmente se derivan del petróleo y del gas” (Nunez, 2023).

Ahora, la AIE alerta del fin de las reservas de petróleo: si el ritmo de consumo diario se incrementa, o incluso se mantiene constante, se espera que se terminen agotando en un periodo no muy largo de tiempo. Es por ello que, para poder sustituir por completo al petróleo, es necesario buscar otras alternativas energéticas que no tengan nada que ver con el petróleo y que sean renovables, precisamente para que el sistema energético mundial sea sostenible.

Promovido por el Observatorio de la Sostenibilidad en España (OSE), el informe “Cambio Global España 2020/50” estableció “una serie de objetivos y plazos concretos a partir de la situación actual y sus previsibles consecuencias” para disminuir el consumo de petróleo del orden del 50 % para 2050 (Ozcáriz y Prats, 2009), además de reducir la emisión de gases de efecto invernadero (en adelante, GEI) en, al menos, un 55 % (Consejo de la Unión Europea, 2023).

Según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (conocido por su acrónimo en inglés, IPCC), actividades humanas como la combustión fósil causan la emisión de millones de toneladas de GEI.

Según indica Selectra (2022), “es importante entender que el efecto invernadero es esencial para el clima de la Tierra”. Pero es el preocupante e imparable aumento de la concentración de los GEI en la atmósfera lo que hace que la composición química de la atmósfera cambie.

Las continuas e intensas subidas de las temperaturas de la Tierra, la reducción de las banquisas árticas, el aumento del nivel marítimo, la extinción de especies y el clima semiárido tropical, son algunas de las señales que evidencian el calentamiento global (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2023). Por tanto, son la clara demostración de que el Planeta se enfrenta a un futuro alarmante. Y es que, tal y como afirma el Fondo Mundial para la Naturaleza, “ya hemos forzado a escala planetaria los límites de la resiliencia de la naturaleza” (WWF, 2023).

Con la vista puesta en el futuro, se espera que el calentamiento global cause problemas mucho más graves de los que hay actualmente, teniendo un gran impacto tanto en la naturaleza como en aspectos relacionados con las actividades humanas, como el consumo de materiales desechables, la deforestación y el transporte (IPCC, 2014). Además, se espera que en doce años el consumo de biocombustibles sea de 4,50 millones de barriles equivalentes de petróleo al día, tres veces superior comparándolo con el año 2010.

En definitiva, la apuesta por fuentes de energía sostenibles como la biomasa es crucial para frenar el cambio climático. Su uso hoy en día no solo supondría una mejora con respecto a “la

independencia de los combustibles tradicionales” (Martínez Abarca, 2013), sino que también una reducción, o eliminación, de los efectos no deseados para el medioambiente y el ecosistema, entre los que se encuentra la reducción de emisiones procedentes de las fuentes de energía convencionales o la protección de la biodiversidad (Plataforma Española de la Biomasa, 2018).

Por lo tanto, el objetivo social, económico y medioambiental debe ser promocionar el aprovechamiento de fuentes de bioenergía para que sean alternativas viables, renovables, sostenibles y aceptables.

1.2. HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

El hidrógeno se contempla como un combustible alternativo para el futuro. A través de procesos como el reformado con vapor de etanol (ESR) se puede producir hidrógeno sostenible y sin emisiones de carbono, siempre y cuando esté asociado con un proceso en línea para la captura y almacenamiento del dióxido de carbono.

El hidrógeno, representado por el símbolo H, es el elemento químico más ligero y común de la Tierra. Compuestos químicos como el amoníaco, el etanol, el metano, el gas natural y el petróleo están constituidos por hidrógeno.

En su forma más simple, el hidrógeno está compuesto por un protón y un electrón. La unión de dos átomos de hidrógeno en condiciones normales supone la formación de una molécula diatómica (H_2), un compuesto estable, gaseoso y no tóxico que carece de olor y color. Se le conoce como hidrógeno molecular.

Se encuentra en la mayor parte de la superficie terrestre ya que ésta contiene una gran cantidad de agua, molécula compuesta de hidrógeno y oxígeno. Debido a la inexistencia de yacimientos de hidrógeno, se hace uso de energía para poder extraerlo de otros compuestos químicos. La recuperación de cierta cantidad de energía puede llevarse a cabo mediante un proceso de combustión; el resto se almacena en la molécula de hidrógeno.

El hidrógeno destaca por ser un elemento difícil de clasificar: a pesar de situarse al lado de los metales alcalinos en la tabla periódica, se trata de un elemento químico no metálico. Solo se puede encontrar en combinación con otros elementos, como el oxígeno y el carbono, para producir agua y moléculas orgánicas respectivamente. Desde el punto de vista energético, la producción de agua a través de la unión entre el hidrógeno y el oxígeno da lugar a una gran potencia calorífica neta cuyo valor es de 120 MJ/kg de H_2 (Ares y cols., 2019).

Se trata de un elemento transportador energético capaz de almacenar la energía. Además de transportarla y distribuirla. Según el Centro Nacional del Hidrógeno, “no es un combustible que pueda tomarse directamente de la naturaleza”, sino que tiene que producirse a través de energía primaria. Por lo tanto, se trata de una forma de energía secundaria cuyas propiedades libres de emisiones hacen que se considere una alternativa real para la transición hacia un nuevo vector energético con grandes perspectivas de futuro.

Pero, ¿cómo se produce el hidrógeno? El hidrógeno verde se produce mediante un proceso de descomposición química muy sencillo conocido como electrólisis. Este método electroquímico se caracteriza por separar una molécula de agua en hidrógeno H₂ y oxígeno O₂, ambos en estado gaseoso, sin emisiones de CO₂. A pesar de que sea un proceso sostenible y se obtenga un elevado grado de pureza, se estima que solo el 4 % del hidrógeno se produce a través de él.

Para extraer el hidrógeno es necesaria una cantidad de energía equivalente a 286 kJ por cada mol de agua en condiciones normales (1 atm y 25 °C), una cifra muy superior a la que se necesita si se quiere obtener hidrógeno a partir de biomasa (Ares y cols., 2019).

1.3. RUTAS PARA LA OBTENCIÓN DE H₂ A PARTIR DE BIOMASA

La biomasa, según la Directiva 2018/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo (2018), es la “fracción biodegradable de los productos, residuos y desechos de origen biológico”. Hasta que la Revolución Industrial dio paso al uso masivo de combustibles fósiles, la biomasa fue la fuente de energía renovable más importante del mundo. En una gran cantidad de países se ha utilizado a gran escala durante muchos años y representa hasta el 10 % de los suministros de energía primaria.

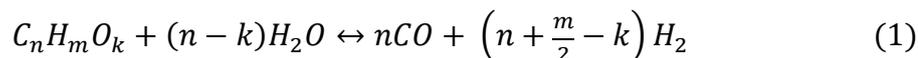
Según la Organización de las Naciones Unidas, las fuentes renovables supusieron el 17,1 % de la demanda total de energía en el año 2018. Diez años antes, cuando la demanda total era del 12,9 %, la biomasa representaba el 10,2 % de la energía alternativa, por delante de fuentes como la hidráulica, la eólica, la geotérmica y la solar (ONU, 2023).

El suministro total de biomasa en la Unión Europea en el año 2017 ascendió a aproximadamente 1.000 millones de toneladas de materia seca (o tdm), de los cuales prácticamente el 90 % se produjo en la UE. Actualmente, el potencial energético de la biomasa en España es de 19.000 millones de toneladas equivalentes de petróleo (o ktoe), cifra que supone el 45 % del consumo nacional de energías renovables.

Y es que, se trata de una fuente de bioenergía viable y libre de emisiones procedente del aprovechamiento de la materia orgánica. Tal y como afirma la Fundación Endesa (2022), su origen “puede ser tanto animal como vegetal” aunque también puede conseguirse “de manera natural o proceder de transformaciones artificiales que se realizan en las centrales de biomasa”. Como último recurso, la energía biomásica procede del Sol.

La biomasa como recurso energético puede clasificarse en tres grandes grupos: biomasa natural, biomasa residual y biomasa producida. En primer lugar, se habla de biomasa natural cuando se origina en la naturaleza sin la participación del ser humano. En segundo lugar, se entiende como biomasa residual todo residuo orgánico procedente de la actividad humana. Por último, la biomasa producida hace referencia a los cultivos destinados a la obtención de energía. También es posible clasificar la biomasa según su procedencia: agrícola, forestal, ganadera, industrial y doméstica.

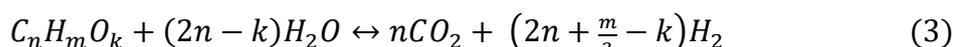
La reacción química del reformado con compuestos oxigenados supone la formación de monóxido de carbono e hidrógeno. Se enuncia a continuación.



Mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua (más conocida por sus siglas en inglés, Water-Gas Shift, WGS), el monóxido de carbono junto con el vapor de agua forma dióxido de carbono e hidrógeno.



La reacción global de reformado de un compuesto oxigenado se rige por la siguiente estequiometría:



Estequiométricamente, la cantidad de hidrógeno que puede obtenerse desde hidrocarburos oxigenados es $(2n + m/2 - k)$ mol H_2 /mol compuesto oxigenado. Es habitual que el rendimiento del hidrógeno sea menor al que se rige de manera estequiométrica; esto se debe a las diferentes condiciones de operación a las que se lleva a cabo el proceso y a las reacciones secundarias en paralelo que tienen lugar en el medio de reacción.

1.4. OBTENCIÓN DE H_2 MEDIANTE REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL

El etanol es un compuesto químico orgánico cuya fórmula empírica es C_2H_6O . Formado por moléculas que contienen un grupo funcional hidroxilo, OH, también se le conoce como alcohol etílico (CH_3CH_2OH). Se trata de un líquido incoloro, inflamable, volátil y completamente miscible en agua, utilizado en diversas aplicaciones durante miles de años, entre los que se encuentra el sector industrial. De todas las fuentes de obtención de hidrógeno, el etanol es una opción sostenible debido a su naturaleza renovable, baja toxicidad, naturaleza biodegradable y facilidad de transporte (Sharma y cols., 2017).

Se produce a través del método bioquímico de fermentación; concretamente por fermentación metánica (o lo que es lo mismo, anaerobia, sin oxígeno) de productos agrícolas como la caña de azúcar (en Brasil) y el maíz (en Estados Unidos), entre otros.

1.4.1. Reformado con vapor de etanol

El proceso de reformado con vapor de etanol (del inglés, Ethanol Steam Reforming) es un proceso endotérmico ($\Delta H_{298}^0 = 174$ kJ/mol) que se efectúa a temperaturas relativamente bajas, pero a temperaturas ligeramente superiores a las necesarias para el reformado con metanol. El rango de temperaturas varía entre 300 y 800 °C.

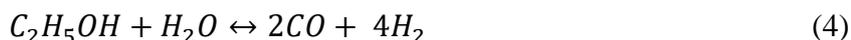
La viabilidad económica del proceso de obtención de hidrógeno puede verse favorecida por el aporte de calor mediante el uso de fuentes de energía medioambientalmente sostenibles.

1.4.1.1. Esquema cinético y etapas de reacción

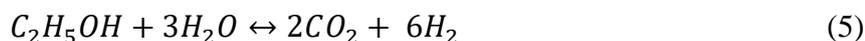
El proceso ESR, con un mecanismo de reacción complejo, abarca una serie de ecuaciones químicas normalmente no deseadas. Las condiciones de operación (temperatura, tiempo espacial, relación molar agua/etanol) y la composición del catalizador generan una gran influencia en el mecanismo de reacción, produciendo especies como el monóxido de carbono, el dióxido de carbono, el metano, el acetaldehído, la acetona y el etileno.

Estos productos y subproductos intermedios “compiten con el hidrógeno molecular por el hidrógeno atómico” suponiendo un descenso del rendimiento del hidrógeno y la formación de coque, motivo principal de la pérdida de actividad de los catalizadores (Pieruccini, 2013).

La reacción química del reformado con vapor de etanol supone la formación de monóxido de carbono e hidrógeno. La siguiente reacción viene derivada de la Ecuación 1.



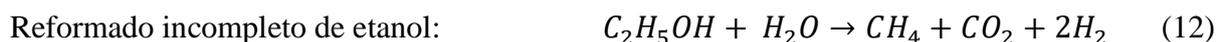
La reacción WGS (Ecuación 2) ocurre cuando el vapor que se alimenta es elevado, produciendo CO_2 y H_2 . Esto significa que la producción de hidrógeno aumenta con la alimentación de vapor de agua, dando lugar a la siguiente reacción (derivada de la Ecuación 3):



Sin embargo, la alta reactividad del etanol da paso a un mecanismo de reacción complejo que implica otras reacciones, como la deshidrogenación, la deshidratación y la descomposición.

Los productos que se obtienen de estas reacciones son también reactivos, de tal manera que dan paso al reformado con vapor de acetaldehído, a la descomposición, reformado de etileno, conversión de hidrógeno y carbono, gasificación del monóxido de carbono, metanación y reformado con vapor de metano, entre otras reacciones.

El complejo mecanismo de reacción propuesto para el proceso de ESR puede incluir, además de las reacciones de SR y WGS (Ecuaciones 4, 5 y 2, respectivamente), el conjunto de reacciones que se presenta a continuación (Ecuaciones 6 - 22).





La Figura 2 muestra el esquema cinético de las etapas del proceso de reformado de etanol propuestas para un catalizador de Ni/SiO₂ (Vicente y cols., 2014), mientras que en la Figura 3 se muestra un esquema cinético propuesto para un catalizador de Ni/Al₂O₃ en el intervalo de temperatura 500 - 600 °C (Valecillos y cols., 2021). Sobre el catalizador con soporte de SiO₂, la ruta de deshidratación a etileno es minoritaria y solo tiene lugar a baja temperatura. Sin embargo, para el catalizador con soporte ácido de Al₂O₃, la ruta de deshidratación a etileno y su posterior descomposición a carbono e hidrógeno son rutas relevantes en el proceso. La deshidrogenación a acetaldehído es insignificante en el intervalo de temperatura 500 - 600 °C.

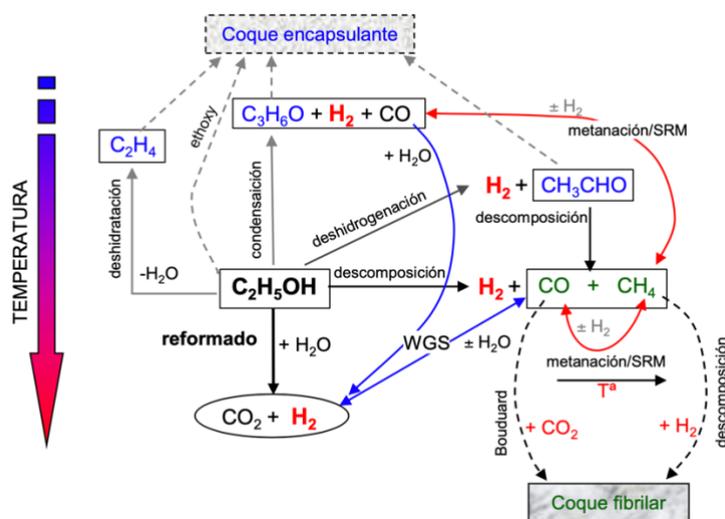


Figura 2. Esquema cinético del proceso de reformado con vapor de etanol sobre catalizador de Ni/SiO₂ (Vicente y cols., 2014).

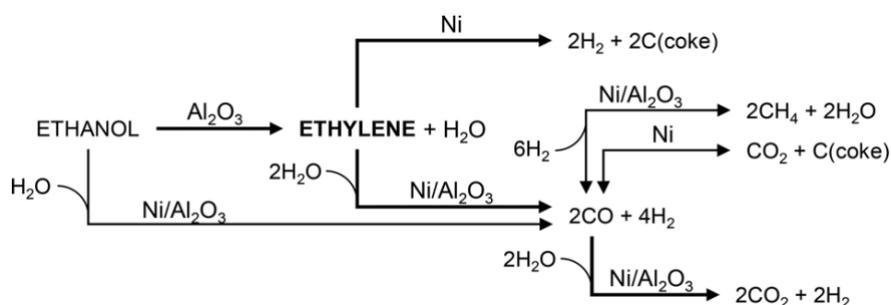


Figura 3. Principales rutas de reacción del proceso de ESR sobre catalizador NiAl_2O_3 para el intervalo de temperatura 500 - 600 °C (Valecillos y cols., 2021).

El efecto, sobre todo, de la temperatura y la relación agua/etanol sobre las reacciones está determinada por la termodinámica. El aumento de la temperatura potencia las reacciones de reformado con vapor debido a su naturaleza endotérmica. Sin embargo, no lo hace con la reacción WGS, la reacción de Boudouard y la metanación del dióxido de carbono. Todas éstas presentan una naturaleza exotérmica, por lo que están desfavorecidas por el aumento de la temperatura (Valecillos y cols., 2021).

Además, el incremento de la relación agua/etanol cuando el agua es reactivo favorece un desplazamiento del equilibrio hacia la formación de producto. Del mismo modo, el aumento de la temperatura y la concentración de agua en el medio de reacción favorece la reacción inversa de Boudouard y la gasificación de coque. Según establecen Anil y cols., (2022), las temperaturas de reformado superiores a 500 °C son las más adecuadas para los reformados con vapor de etanol, además de un alto ratio S/E.

También es posible diferenciar la formación de dos coques diferentes: el coque encapsulante y el coque fibrilar. Mientras que al etileno, a la acetona, al acetaldehído y al etanol se les identifica como precursores del coque encapsulante, el monóxido de carbono y el metano son los precursores del coque fibrilar, mediante la reacción de descomposición del metano (Ecuación 20) y la reacción de Boudouard (Ecuación 21) (Montero y cols., 2019).

Según Aramburu (2016), la presencia de esos “dos tipos de coque tiene una importancia relevante por la diferente incidencia en la desactivación del catalizador”. Estudios anteriores (Vicente y cols., 2014) determinaron que la desactivación se ve favorecida, principalmente, por el bloqueo de los centros activos por parte del coque generado por los compuestos intermedios. Es decir, por el coque encapsulante. No ocurre lo mismo con el coque fibrilar, cuya estructura compuesta de hilos finos dota al coque de una elevada porosidad. Esta característica del coque no impide la adsorción del etanol en los centros metálicos por lo que su formación es menos nociva que la del coque encapsulante, sobre todo cuando la superficie específica del sólido es elevada (Montero, 2015; Aramburu, 2016).

1.4.2. Catalizadores para el reformado con vapor de etanol

La catálisis, definida por la RAE como el incremento de la velocidad de una reacción en presencia de un catalizador, es un proceso muy importante a nivel industrial: se estima que cerca del 90 % de los nuevos procesos se llevan a cabo mediante procesos catalíticos. El catalizador, sustancia que no varía durante la reacción, “proporciona nuevas rutas o etapas” sin

modificar el equilibrio y disminuyendo la energía de activación de las reacciones químicas (Trigueros, 2022). Suele estar formado por tres elementos: la fase activa metálica, el soporte y el promotor. A pesar de que el promotor no siempre forme parte de las reacciones catalíticas, su función es mejorar las características del catalizador. Con respecto a los otros dos elementos, la fase activa cataliza la reacción química, mientras que el soporte, con una gran área de superficie, determina y facilita su dispersión y estabilidad térmica. Además, el abundante uso de los catalizadores hace que la relación entre la cantidad de promotor y la de soporte tenga que ser mínima, garantizando una alta actividad y selectividad.

Los procesos de reformado catalítico tienen como mayor problema la rápida desactivación del catalizador por deposición de coque (Zakari Yusuf y cols., 2019). La pérdida de actividad que esto supone hace que la regeneración y propiedades fisicoquímicas del catalizador, como la resistencia frente a la sinterización, sean dos aspectos importantes a considerar. Además, la conversión y selectividad de los productos para producir hidrógeno también depende, en gran medida, de las propiedades del metal activo y del promotor, de la temperatura, de la relación molar agua/etanol y del tiempo espacial, entre otros.

Actualmente, las investigaciones se centran en la variación de la carga metálica en los catalizadores, dentro del intervalo 1 - 78 % en peso (Anil y cols., 2022), estableciendo que la cantidad óptima es del 5 - 20 % en peso.

Por un lado, los catalizadores que están compuestos por metales nobles se caracterizan por tener un bajo contenido en fase activa (inferior al 5 % en peso). Compuestos como el Rh, Pt, Ru, Pd y el Ir son los más estudiados para el reformado de compuestos oxigenados, entre los que destacan el Rh y el Pt.

Según Contreras y cols. (2014), los catalizadores de Rh poseen una alta actividad y selectividad para la producción de hidrógeno. Para un catalizador de Rh soportado en alúmina, material de soporte con alta superficie, buena porosidad y estabilidad térmica, Auprêtre y cols. (2002) establecieron una conversión completa de etanol y alta selectividad de hidrógeno (73,50 %) a una temperatura de 600 °C para el proceso ESR. Además, con un soporte mixto Al_2O_3 - MgO , Moura y cols. (2012) determinaron la alta conversión y la alta selectividad que presentaban el etanol y el hidrógeno, respectivamente, en ese mismo proceso a 600 °C. Esto se debe a que el soporte MgO aumenta el rendimiento del hidrógeno con respecto al obtenido con el catalizador de Rh soportado solo en Al_2O_3 . Con respecto a los catalizadores de Pt con el soporte de alúmina, se favorece la producción de etileno y agua. No obstante, se favorece el rendimiento de hidrógeno y disminuye la formación de coque cuando el soporte tiene una acidez superficial baja (ya que controla la formación de residuos carbonosos) y hay alta interacción entre el platino y la alúmina (Montero, 2015).

Con respecto a los catalizadores de Pt y Pd, no se consideran tan selectivos como los catalizadores de Rh. Sin embargo, presentan buenas características catalíticas y además, los catalizadores de Pd no son tan caros como los de Rh o Pt (Chen y cols., 2011). Según Bilal y Jackson (2013), para catalizadores soportados en alúmina el metal noble más activo y selectivo es el Rh, en un intervalo de temperaturas entre 500 y 600 °C.

Por el contrario, los catalizadores que contienen metales no nobles presentan un contenido de fase activa mayor, superior al 5 % en peso (valores habituales de 20 % en peso). Esto se debe

principalmente a su menor actividad en comparación con los metales nobles. Compuestos metálicos como el Ni, el Co, el Ce o el Cu son los que más se han estudiado para los procesos de reformado de compuestos oxigenados.

Entre ellos destaca el Ni, muy utilizado debido a su alta actividad, al igual que el Co, y su facilidad para promover una rotura favorable de los enlaces C-C y C-H. Además, el Ni presenta una mayor estabilidad que los catalizadores soportados sobre Co ya que su dispersión metálica también es mayor, evitando así el bloqueo de los centros activos (Vicente y cols., 2014). Además, el coste del Ni es inferior a otros metales no nobles y su disponibilidad no se ve limitada, como ocurre con los metales nobles. Los catalizadores de Ni/Al₂O₃ demuestran una elevada actividad del proceso ESR, al igual que lo hacen los catalizadores de Ni/CeO₂, siendo unos de los catalizadores más activos y selectivos a la misma temperatura, 600 °C. Pero es la inestabilidad del óxido de cerio (IV) y la naturaleza ácida de la alúmina lo que hace que los catalizadores se desactiven más fácilmente (Anil y cols., 2022). En algunos casos, las interacciones del níquel y la adición de aditivos y promotores han demostrado aumentar la selectividad hacia la producción de hidrógeno y la actividad catalítica en dichos procesos. Además de ayudar a estabilizar el catalizador durante un largo periodo de tiempo debido a la reducción de la deposición de coque y la oxidación del níquel.

Por todo lo previamente expuesto, se establece una elevada dependencia entre la naturaleza de la fase activa y el contenido en metal de los catalizadores soportados. La deposición de coque se establece como uno de los problemas más importantes en los procesos de reformado de vapor de etanol, favorecido por los soportes más ácidos. Un alto nivel de interacción dificulta la separación de las partículas metálicas y hace que los soportes más ácidos fomenten la desactivación del sólido por generación de filamentos de carbono mediante el denominado mecanismo de crecimiento desde la base (en inglés, Base Growth) (Ochoa y cols., 2020), en el cual el metal no queda accesible a los reactivos al estar recubierto por el filamento de carbono.

En relación a la cinética de la reacción de reformado, los soportes ácidos conducen a la formación de etileno, mientras que los básicos no, dando lugar a diferentes rutas de reacción. Las etapas de deshidratación y descomposición del etileno son relevantes cuando el catalizador que se utiliza es de tipo ácido, tal y como se ha mostrado anteriormente en la Figura 3.

Según Contreras y cols. (2014), al comparar el proceso de ESR con catalizadores de metal noble (Rh) y no noble (Ni) ambos soportados en alúmina, obtuvieron un mayor rendimiento de hidrógeno y menor selectividad de CO₂ utilizando el Ni. Recientemente, Valecillos y cols. (2021) han estudiado el proceso ESR con catalizador de Ni soportado en Al₂O₃. Obtenido tras la reducción de la espinela NiAl₂O₄, este catalizador mostró una alta actividad para la conversión de etanol y una alta capacidad de regeneración en condiciones favorables y relativamente fáciles de conseguir. Sin embargo, la naturaleza ácida y la inestabilidad de la alúmina podrían conducir a la desactivación del catalizador si se acumula una elevada cantidad de filamentos de carbono. La gran cantidad de carbón que se deposita durante la reacción de ESR podría bloquear el reactor a mayores tiempos de reacción si la acumulación es significativa (San José Alonso, 2015). A pesar de ello, se establece que la generación de grandes cantidades de carbón no supone la desactivación del catalizador cuando éste tiene lugar con el denominado mecanismo de crecimiento en la punta; es decir, con el Ni separado del soporte y creciendo en la punta del filamento de carbono. Únicamente se consideraría importante la pérdida de carga cuando el aumento del tamaño de los filamentos del coque fibrilar fuese muy elevado.

1.5. OBJETIVOS

El presente Trabajo tiene como objetivo proponer un esquema cinético para el proceso de reformado con vapor de etanol sobre un catalizador derivado de espinela NiAl_2O_4 , a partir del análisis del efecto de las condiciones de operación sobre la distribución de productos y sobre la estabilidad del catalizador. Es un Trabajo que se enmarca dentro de una línea de investigación del grupo “Procesos Catalíticos y Valorización de Residuos”, o ProCatVares, que se inició hace más de 16 años. El desarrollo de esta línea de investigación se basa en la producción de hidrógeno por medio de reformado de compuestos oxigenados derivados de la biomasa.

En resumen, los objetivos parciales planteados en este Trabajo para el proceso ESR han sido los siguientes:

1. Analizar el efecto de las diferentes variables de operación (temperatura, tiempo espacial y relación molar S/E) en la composición de los productos de reacción en función del tiempo espacial a tiempo de reacción cero, para una alimentación de etanol.
2. Analizar el efecto de las diferentes variables de operación (temperatura, tiempo espacial y relación molar S/E) en la composición de los productos de reacción en función del tiempo de reacción, para una alimentación de etanol.
3. Analizar el efecto de las diferentes variables de operación (temperatura y relación molar S/E) en la composición de los productos de reacción en función del tiempo de reacción, para una alimentación de etileno.
4. Plantear un posible esquema cinético para el reformado con vapor de etanol sobre catalizador NiAl_2O_3 .
5. Cuantificar la cantidad total de carbono depositada al final de cada reacción.

2. APARTADO EXPERIMENTAL

En este Apartado se describe el procedimiento de preparación del catalizador (Apartado 2.1) además del equipo de reacción y las condiciones de operación (Apartado 2.2).

2.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

La fase espínela se ha obtenido a través del proceso de co-precipitación a temperatura ambiente, separando la especie de la disolución durante la formación de un precipitado. Para ello, el catalizador, con un contenido de níquel del 33 % (valor estequiométrico), se ha sintetizado a partir de una disolución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 99 %) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98 %). Tras el secado del precipitado a una temperatura de 110 °C durante 24 h, y una posterior reducción a 850 °C durante 4 h, se ha obtenido el deseado catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2.2. EQUIPO DE REACCIÓN Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

A continuación se describen los elementos que componen el equipo (Apartado 2.2.1) además de las condiciones de operación sin limitaciones a la difusión y manteniendo las condiciones fluidodinámicas constantes, y la contribución de las rutas térmicas (Apartado 2.2.2).

2.2.1. Equipo de reacción

Los ensayos cinéticos se han llevado a cabo en un equipo de reacción “Microactivity Reference (PID Eng & Tech)” que consta de dos etapas. La primera, la cual no se ha llevado a cabo en este Trabajo, consiste en un tratamiento térmico y/o etapa de pre-reformado; la segunda, consiste en un reactor de reformado. Además del reactor de lecho fluidizado isoterma, se dispone de un micro cromatógrafo de gases MicroGC Agilent 3000, en línea con el reactor, como se muestra en la Figura 4. El equipo puede operar tanto con alimentaciones en fase gas como con alimentaciones en fase líquida, y hasta temperaturas de 800 - 900 °C.

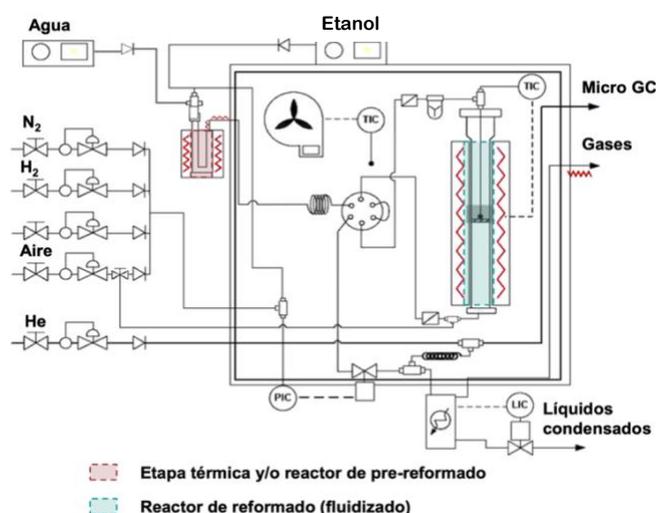


Figura 4. Esquema del equipo de reacción para el reformado con vapor de etanol.

Se distinguen cinco zonas en el equipo de reacción: zona de alimentación de reactivos, zona de precalentamiento de gases, evaporación y mezcla de reactivos, zona de reacción, zona de muestreo y por último, zona de salida de productos.

La zona de alimentación de reactivos se divide en dos secciones: la alimentación de gases para el nitrógeno, hidrógeno aire y helio, y la alimentación de líquidos para el etanol y el agua. Mientras que el nitrógeno se utiliza como gas inerte, el helio es el gas auxiliar, el aire es un agente oxidante (no se ha utilizado en este Trabajo) y el hidrógeno el agente reductor. Las corrientes de alimentación de los gases se juntan tras pasar sus respectivas válvulas, a excepción del gas auxiliar, que entra directamente al horno y arrastra una muestra de la corriente de productos hacia el cromatógrafo de gases. Como se ha mencionado previamente, el agua y el etanol se alimentan por separado mediante una bomba para establecer diferentes relaciones molares S/E. Esta distribución de líneas de alimentación se observa en la Figura 4.

En la zona de precalentamiento de gases, evaporación y mezcla de reactivos, las corrientes gaseosas y la mezcla de alimentación agua-etanol entran a un horno para su calentamiento. Una vez calientes y homogeneizados, los gases se juntan con la alimentación líquida, la cual se evapora prácticamente por completo.

El reactor de lecho fluidizado se sitúa en la zona de reacción: un horno cilíndrico compuesto por una resistencia eléctrica y una carcasa de acero inoxidable. En el interior del lecho catalítico se introduce lana de cuarzo, cuya función es soportar el catalizador e impedir pérdidas. Mientras que los reactantes son introducidos por la parte inferior, la carga y descarga del catalizador se realiza por la parte de arriba.

Los compuestos que salen del reactor pasan por dos filtros en serie, cuya finalidad es evitar el arrastre de restos de catalizador. Tras esto, los gases se diluyen en la corriente de helio y se analizan en el cromatógrafo de gases. El muestreo se lleva a cabo en modo continuo, de forma que la muestra sea más representativa y estable.

En último lugar, la zona de salida de productos. Los productos de reacción son enfriados para poder llevar a cabo la separación entre los compuestos menos volátiles mediante condensación. La recogida de estos líquidos se hace en un depósito y para los gases no condensados se usa la tecnología de venteo.

Como se ha comentado previamente, el análisis de la corriente de los productos de reacción se ha realizado mediante un cromatógrafo de gases. Está compuesto de un filtro, un sistema de control de temperatura de entrada, un sistema de inyección y cuatro módulos analíticos con termostato.

2.2.2. Condiciones de operación

Las reacciones se han llevado a cabo en ausencia de limitaciones a la difusión y manteniendo constantes las condiciones fluidodinámicas. Las condiciones de operación del reformado con vapor de etanol se muestran en la Tabla 1. Entre ellas destaca la presión ya que la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica pero la unidad de reacción genera una sobrepresión, cuyo valor es de 0,39 atm.

Tabla 1. Condiciones de operación para el proceso ESR.

Variable de operación	Valor de la variable de operación
Temperatura (°C)	450 - 650
Presión (atm)	1,38
Presión parcial del etanol (atm)	0,08
Relación molar agua/vapor de etanol	3, 6 y 9
Tiempo espacial (h)	0,010 - 0,20
Caudal de nitrógeno (ml/min)	211

Con la finalidad de determinar el límite de temperatura a partir del cual es importante la consideración de las rutas térmicas en el mecanismo de reacción, Montero (2015) realizó diversos ensayos del proceso en un reactor de lecho fijo sin catalizador pero con sólido inerte (carburo de silicio, SiC, también conocido como carburindón). Las conclusiones establecidas en dicha Tesis Doctoral, cuyas condiciones de operación vienen enunciadas en la Tabla 2, han servido como referencia para el proceso que se ha llevado a cabo en este Trabajo.

Tabla 2. Condiciones de operación para el proceso ESR sin catalizador para determinar la contribución de las rutas térmicas.

Variable de operación	Valor de la variable de operación
Temperatura (°C)	500 - 700
Relación molar agua/vapor de etanol	3, 6 y 9

Las conclusiones de Montero (2015) en relación a la relevancia de las rutas térmicas en ausencia de catalizador se establecen a continuación. A 500 °C, la relación molar S/E no tiene prácticamente ningún efecto en la composición de la corriente de productos, la cual está constituida casi exclusivamente por etanol. Por lo tanto, la contribución de las rutas térmicas es despreciable a esta temperatura.

Sin embargo, cuando la temperatura supera los 600 °C, la fracción molar del etanol disminuye apreciablemente, y en mayor medida al aumentar la relación molar S/E, y aumenta la fracción molar del hidrógeno, acetaldehído y etileno. Es decir, a partir de los 600 °C predominan las reacciones térmicas de deshidrogenación a acetaldehído y en menor medida, la deshidratación de etanol a etileno. Con respecto a la formación de productos compuestos de carbono, se establece que a partir de 700 °C es apreciable la descomposición térmica del acetaldehído para formar metano y monóxido de carbono. Las fracciones de estos compuestos son iguales entre sí, lo que indica que no hay reacciones de interconversión entre ambos (metanación o SR de metano) en ausencia de catalizador. En cuanto a la reacción WGS, esta reacción es prácticamente inexistente en ausencia de catalizador dado que solo se observa una pequeña concentración de monóxido de carbono a 700 °C con elevado contenido de agua.

Por lo tanto, se concluye que a temperaturas por encima de 650 °C habría que considerar la posible contribución de las vías térmicas en el mecanismo de reacción, pero esta contribución se vuelve casi insignificante cuando se opera a menos de 600 °C. Además, se minimiza la contribución de las reacciones de origen térmico cuando la velocidad de reacción sobre el catalizador es elevada (Montero, 2015).

3. RESULTADOS

En este Apartado se muestran los resultados de los ensayos cinéticos que se han llevado a cabo con el catalizador derivado de espinela Ni/Al₂O₄ para el proceso de reformado con vapor de etanol. El objetivo principal se basa en analizar los efectos de las condiciones de operación (temperatura, tiempo espacial y relación molar S/E) en la composición de productos, tanto para una alimentación de etanol como para una alimentación de etileno (Apartado 3.1 y 3.2, respectivamente).

La propuesta del modelo cinético (Apartado 3.3) se ha llevado a cabo gracias a un análisis de los datos cinéticos disponibles; en este caso, las fracciones molares en base libre de N₂. Para ello ha sido necesario observar la evolución de la composición de productos del medio de reacción para tiempo de reacción cero y de las composiciones con el tiempo de reacción.

Finalmente, se ha considerado interesante llevar a cabo un estudio del contenido de carbono depositado al finalizar cada reacción (Apartado 3.4).

3.1. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN CON ALIMENTACIÓN DE ETANOL

En este primer Apartado, y teniendo en consideración la contribución de las rutas térmicas, se han estudiado los efectos de las condiciones de operación en un intervalo de temperatura entre 450 °C y 650 °C. Este análisis ha permitido sacar conclusiones respecto al catalizador utilizado para el proceso ESR, modificando cada una de las variables de operación mientras el resto se mantenían constantes.

Tal y como se ha comentado anteriormente, se distinguen tres variables importantes: la temperatura, el tiempo espacial y la relación molar de alimentación S/E. Para cada una de ellas se distinguen dos estudios paramétricos distintos: comportamiento cinético a tiempo cero (es decir, con el catalizador fresco) y comportamiento cinético de la desactivación por coque (para determinar la estabilidad del catalizador).

3.1.1. Temperatura

Se ha estudiado el efecto de la temperatura en un intervalo de 450 - 650 °C. Los resultados del efecto de la temperatura sobre el comportamiento cinético a tiempo cero se muestran en las Figura 5 (fracción molar de los compuestos gaseosos) y Figura 8a (rendimiento inicial de carbono), mientras que los resultados del efecto sobre la desactivación se muestran en las Figuras 6 - 7 (fracción molar de los compuestos gaseosos) y Figura 8b (rendimiento de carbono).

La evolución de las fracciones molares iniciales de los compuestos con la temperatura para un tiempo espacial de 1,15 g_{catalizador}·h/mol_{EtOH} y relación molar S/E de 3 se muestra en la Figura 5. En ella se destaca la elevada conversión que presenta el etanol al inicio de la reacción incluso a una temperatura tan baja como 450 °C, con el etanol prácticamente ausente en el medio de reacción ($y_{EtOH} < 0,05$). Por tanto, se comprueba una alta actividad del catalizador

fresco, coherente con la disponibilidad de los centros de Ni y las propiedades estructurales, que permiten la difusión de reactivos hacia los centros catalíticos. La alta actividad que presenta este catalizador ya fue encontrada por García-Gómez (2021) al utilizarlo en el proceso de reformado de bio-oil. Con respecto al hidrógeno, se observa un aumento de manera asintótica de la fracción molar hasta una temperatura de 600 °C. Por encima de 600 °C se favorece la reacción WGS reversa, lo que explica la disminución de las fracciones molares de hidrógeno y dióxido de carbono, y el notable aumento de la fracción molar de monóxido de carbono. La fracción molar de metano disminuye continuamente al aumentar la temperatura porque se favorece su reformado (Ecuación 17).

Por lo tanto, se establece que para un tiempo espacial bajo y una relación molar S/E baja, el aumento de temperatura supone un aumento tanto de la conversión de etanol como del rendimiento de hidrógeno. Éste último hasta una temperatura de 600 °C, obteniendo en su pico máximo una fracción molar del 43 %. En definitiva, se establece una conversión relativamente completa para el intervalo de temperatura estudiado.

En cuanto a la formación inicial de carbono, es máxima a 500 °C (Figura 8a). Por un lado, las constantes cinéticas de las reacciones de formación de carbono aumentan con la temperatura. Estas reacciones son la descomposición de etileno y de metano, y la reacción de Boudouard, enunciadas en las Ecuaciones 19, 20 y 21 respectivamente. Por otro lado, la constante de equilibrio de la reacción de Boudouard disminuye acusadamente con la temperatura, a partir de los 500 °C. Además, la gasificación de carbono se promueve con un aumento de la temperatura (Ecuación 22). Estos efectos contrapuestos explican el máximo rendimiento inicial de carbono que se alcanza a 500 °C. Con el aumento de la temperatura se espera que haya un cambio de mecanismo de formación de carbono ya que el tipo de coque que se está formando no es el mismo: se desfavorece la formación de nanotubos de carbono y se favorece la formación de coque encapsulante a partir del acetaldehído (Montero y cols., 2019).

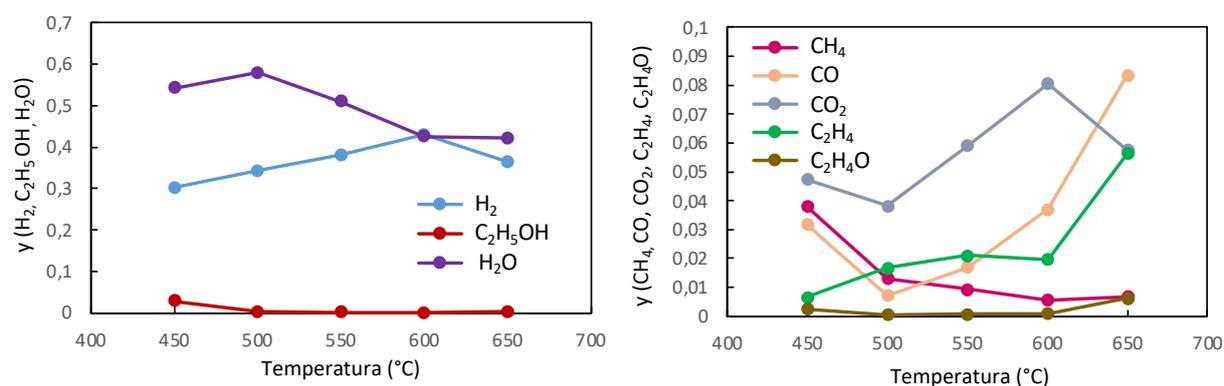


Figura 5. Efecto de la temperatura en los valores iniciales de fracción molar de los compuestos gaseosos para un tiempo espacial de $1,15 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{mol}_{\text{EtOH}}$ y una relación molar S/E de 3.

En segundo lugar, la Figura 6 muestra la evolución con el tiempo de reacción que presentan todos los compuestos gaseosos durante el transcurso de la reacción a dos temperaturas distintas, 500 y 600 °C. Para ambas temperaturas, el comportamiento que presentan los compuestos es similar. Tal y como se ha mencionado previamente, se establece un bajo rendimiento del hidrógeno cuando el tiempo espacial es bajo. Con respecto a la evolución del resto de compuestos durante el transcurso de la reacción, se aprecia el considerable aumento de la

fracción molar del etileno y la disminución de las fracciones molares del resto de compuestos. A excepción de la fracción molar del dióxido de carbono, que se incrementa ligeramente con el tiempo para una temperatura de 500 °C.

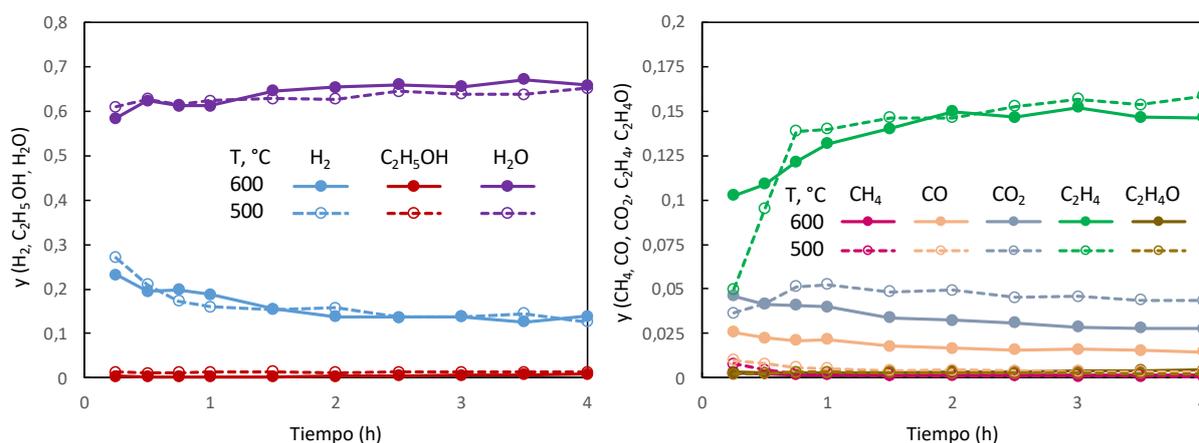


Figura 6. Efecto de la temperatura sobre la evolución con el tiempo de reacción de la fracción molar de los compuestos gaseosos a 500 °C (líneas discontinuas) y 600 °C (líneas continuas), para un tiempo espacial de 0,46 $g_{catalizador} \cdot h/mol_{EtOH}$ y una relación molar S/E de 3.

Para una mejor visualización de la evolución de cada compuesto del medio de reacción durante el transcurso del tiempo, se muestra la Figura 7. En esta Figura se observa que la temperatura no afecta a la velocidad de desactivación para las reacciones de formación de hidrógeno; excepto a una temperatura de 650 °C, donde la velocidad de caída de la concentración de hidrógeno es bastante más lenta. Sin embargo, a esta temperatura hay un rápido aumento de la fracción molar del acetaldehído (producto intermedio primario) y del etanol, indicando que la velocidad de desactivación de la descomposición del acetaldehído (Ecuación 13) y de la deshidratación del etanol (Ecuación 7) son rápidas.

Por otro lado, es interesante comparar la evolución de la composición de etileno mostrada en la Figura 7e con la evolución del rendimiento de carbono mostrada en la Figura 8b para unas mismas condiciones de operación. Se observa un descenso del rendimiento de carbono (en mol carbono/mol reactivo) a lo largo de la reacción, en paralelo con al aumento de la composición de etileno que pone de manifiesto la rápida desactivación del catalizador para la descomposición del etileno (Ecuación 19). Ésta es claramente la reacción más afectada por la desactivación del catalizador, cuya velocidad de desactivación se incrementa notablemente con la temperatura.

En definitiva, a estas condiciones no se ve un efecto claro de la temperatura sobre la desactivación, excepto en algunas etapas de reacción, sobre todo las relacionadas con la formación de etileno (por deshidratación del etanol, Ecuación 7) y con su desaparición especialmente por descomposición a carbono (Ecuación 19).

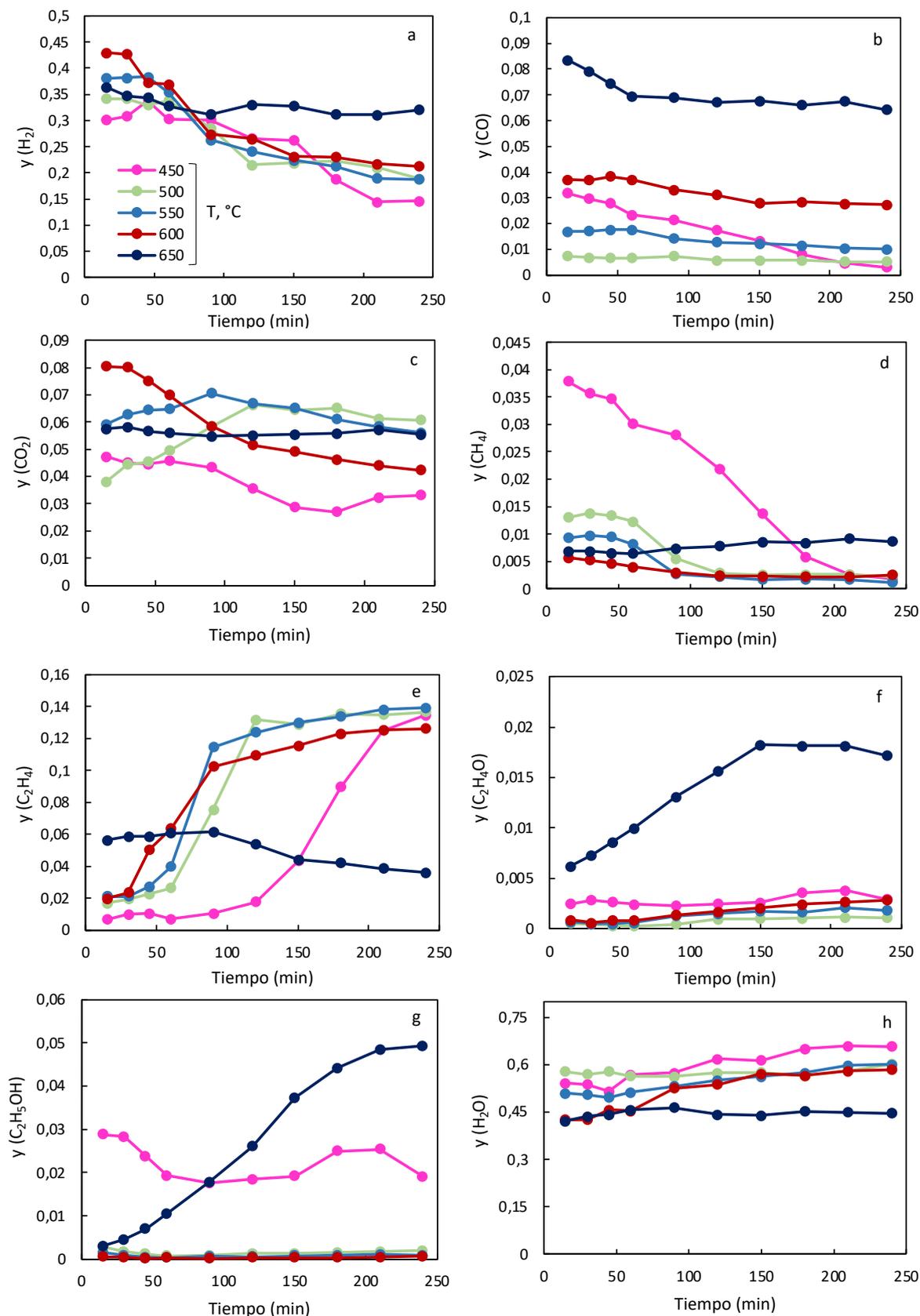


Figura 7. Efecto de la temperatura sobre la evolución con el tiempo de reacción de la fracción molar de los compuestos gaseosos, para un tiempo espacial de $1,15 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h} / \text{mol}_{\text{EtOH}}$ y una relación molar S/E de 3.

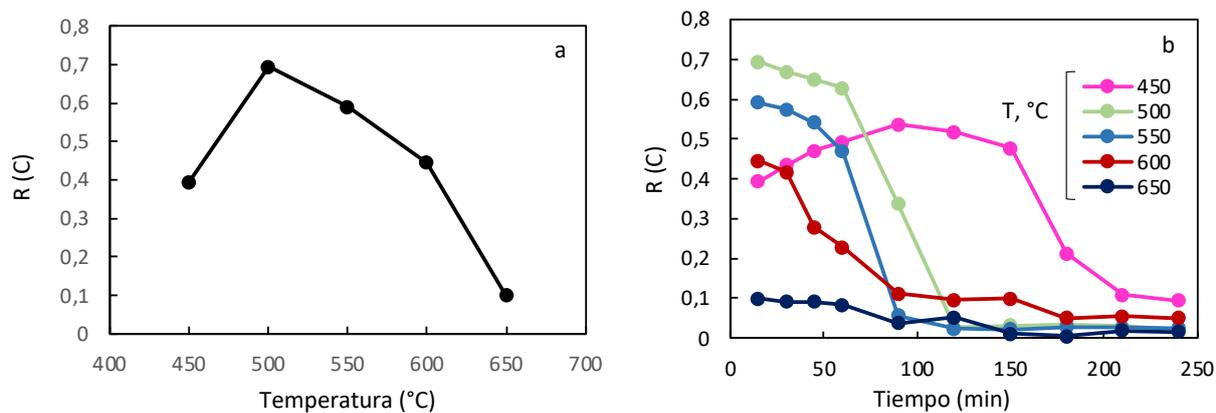


Figura 8. Efecto de la temperatura a) en los valores iniciales rendimiento de carbono a tiempo cero y b) sobre la evolución con el tiempo de reacción del rendimiento del carbono, para un tiempo espacial de $1,15 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h} / \text{mol}_{\text{EtOH}}$ y una relación molar S/E de 3.

3.1.2. Tiempo espacial

Se ha estudiado el efecto del tiempo espacial en un intervalo de 500 - 600 $^{\circ}C$. Los resultados del efecto del tiempo espacial sobre el comportamiento cinético a tiempo cero se muestran en la Figura 9 - 10, mientras que los resultados sobre el comportamiento cinético de la desactivación se muestran en las Figuras 11 - 12.

Tal y como se observa en la Figura 9, en condiciones alejadas del equilibrio (régimen cinético a muy bajo tiempo espacial), todas las reacciones tienen una velocidad de reacción rápida. Es decir, el etanol desaparece rápidamente del medio de reacción por deshidratación para dar etileno (Ecuación 7), deshidrogenación para dar acetaldehído (Ecuación 6) y reformado para dar hidrógeno (Ecuación 4). Igualmente, la velocidad de reacción de los productos primarios (etileno y acetaldehído) es muy rápida ya que desaparecen muy rápido del medio (Figuras 9e - 9f, respectivamente). Estas tendencias se observan para todas las relaciones S/E y temperaturas a las que se ha operado.

La principal ruta de reacción del etileno podría ser su descomposición a carbono (Ecuación 19), cuyo rendimiento aumenta muy rápidamente desde tiempos espaciales bajos, tal y como se muestra en la Figura 10. A menor temperatura y relación molar S/E, se favorece la formación de carbono. Por lo tanto, la cantidad de carbono que se obtiene es menor a medida que la temperatura se incrementa a una relación molar estequiométrica.

Respecto al acetaldehído, la Figura 9 indica que bien su descomposición a metano y monóxido de carbono (Ecuación 13) y/o su reformado a monóxido de carbono e hidrógeno (Ecuación 14) son ambas muy rápidas. Otras reacciones de descomposición de productos, como el reformado con vapor de metano (Ecuación 17) o su reacción inversa y la reacción WGS (Ecuación 2), pueden evolucionar más lentamente.

Cabe destacar que a pesar de que las tendencias de la evolución de las fracciones molares (Figura 9) demuestren una cinética muy rápida y parezcan que se mantienen constantes a alto tiempo espacial, se encuentran aún algo alejadas del equilibrio calculado para el SR de etanol (Montero y cols., 2015b).

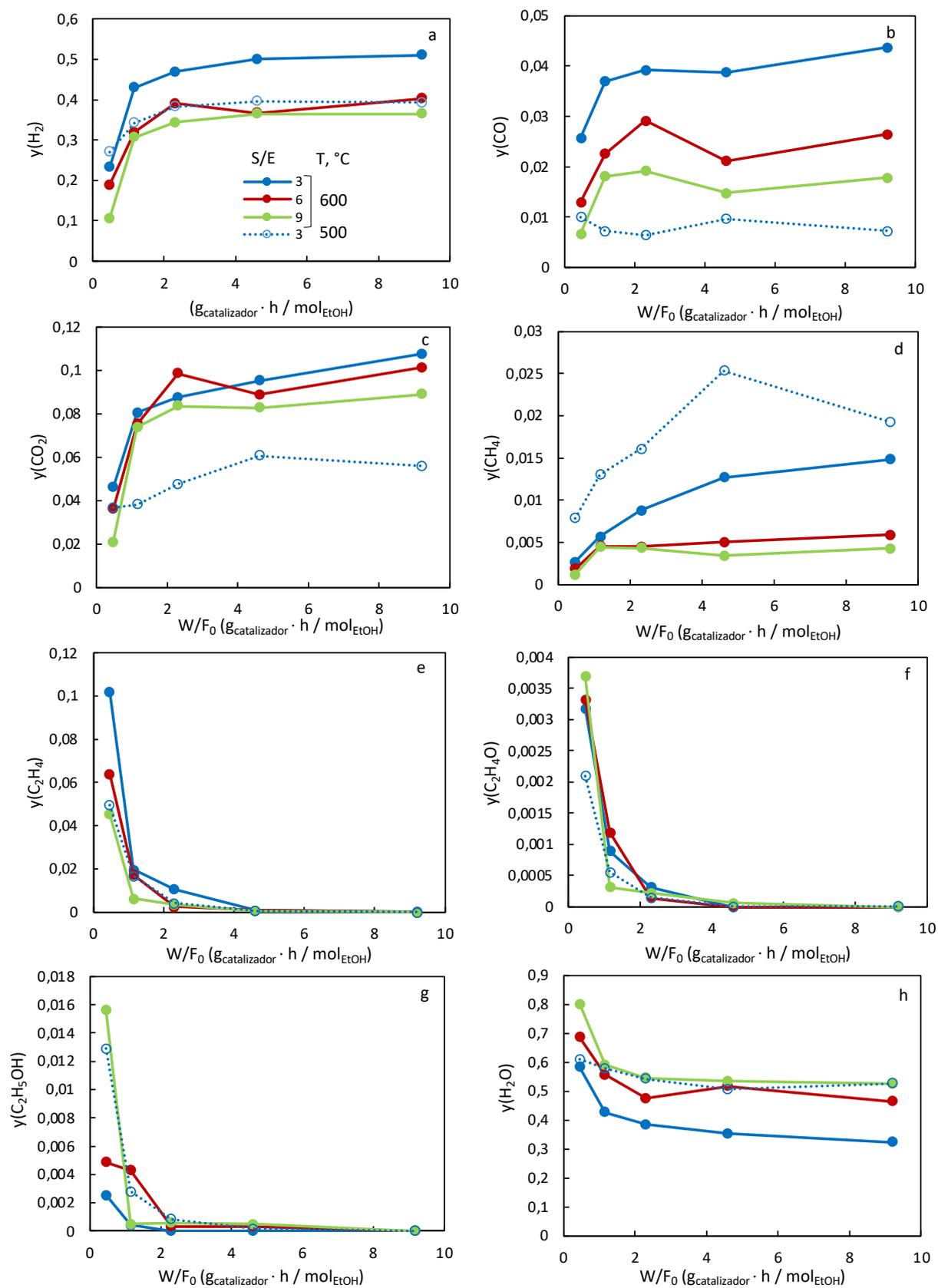


Figura 9. Efecto del tiempo espacial en los valores iniciales de fracción molar de los compuestos gaseosos, para diferentes relaciones molares S/E a 500 y 600 °C.

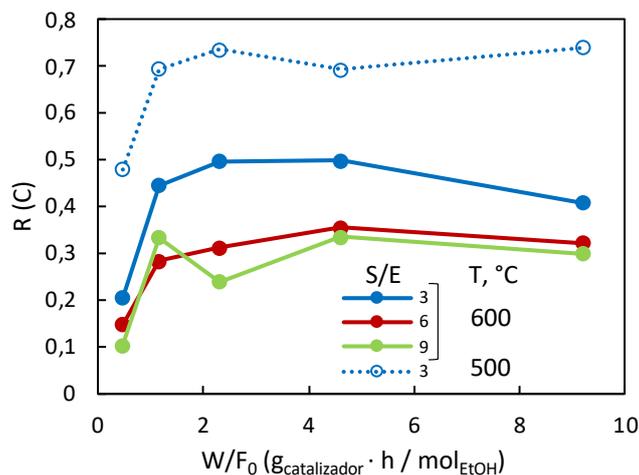


Figura 10. Efecto del tiempo espacial en los valores iniciales de rendimiento del carbono para diferentes relaciones S/E y diferentes temperaturas.

Con el objetivo de analizar el efecto de esta variable sobre la velocidad de desactivación, la Figura 11 muestra la evolución de la concentración de todos los compuestos gaseosos en función del tiempo a una temperatura de 500 °C a diferentes tiempos espaciales.

El tiempo espacial no parece que tenga un efecto muy relevante sobre gran parte de las reacciones del esquema cinético. Solamente para el hidrógeno y el etileno se observa una variación de la composición con el tiempo ya que el aumento de la concentración de etileno y la disminución de la concentración de hidrógeno se atenúan con el aumento del tiempo espacial.

En la Figura 12 se muestra el efecto del tiempo espacial sobre la evolución del rendimiento de carbono con el tiempo de reacción. Cuando el tiempo espacial es muy bajo, el catalizador se desactiva de manera más rápida para las reacciones de formación de carbono, fundamentalmente para la descomposición de etileno (Ecuación 19), dado que la evolución mostrada en la Figura 12 para el carbono es paralela a la de la Figura 11a para el hidrógeno e inversa a la que se muestra para el etileno en la Figura 11e.

Por lo tanto, se puede concluir que el tiempo espacial afecta principalmente a la velocidad de desactivación de la reacción de descomposición de etileno.

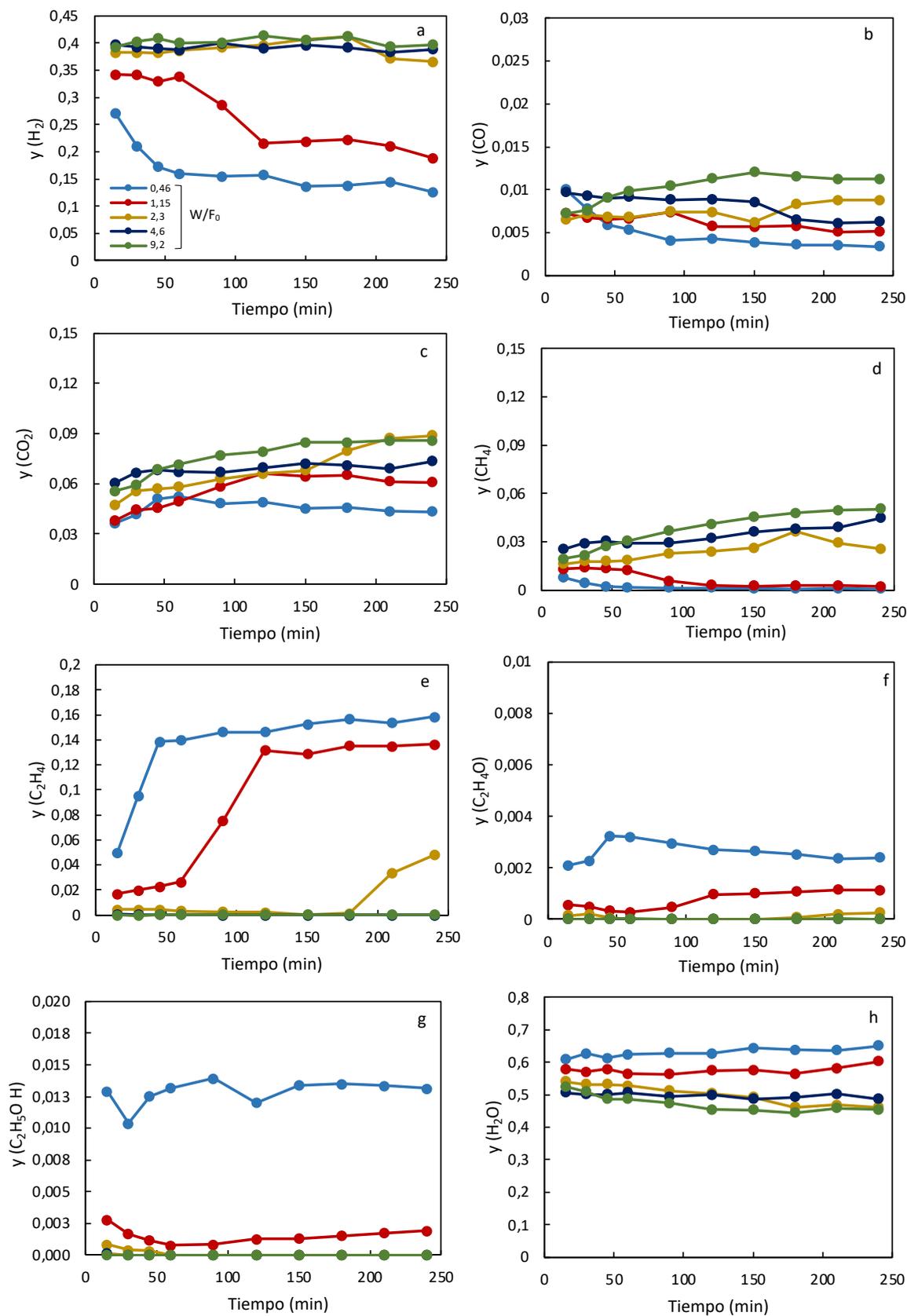


Figura 11. Efecto del tiempo espacial (W/F_0 en $g_{\text{catalizador}} \cdot h / \text{mol}_{\text{EtOH}}$) sobre la evolución con el tiempo de reacción de la fracción molar de los compuestos gaseosos a 500°C para una relación molar S/E de 3.

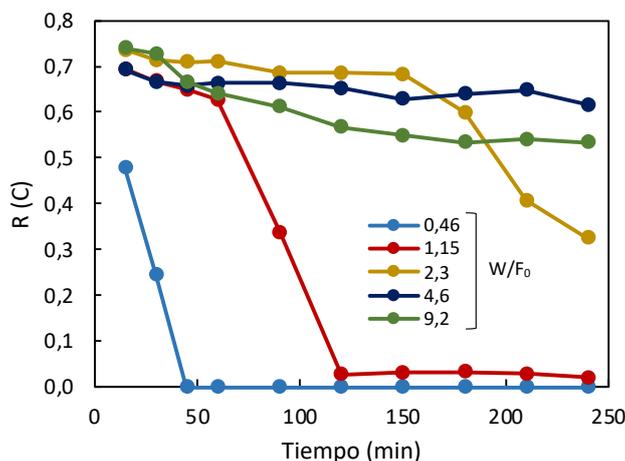


Figura 12. Efecto del tiempo espacial (W/F_0 en $g_{catalizador} \cdot h/mol_{EtOH}$) sobre la evolución con el tiempo de reacción del rendimiento del carbono para una relación molar S/E de 3 a $500^\circ C$.

3.1.3. Relación molar S/E

Se ha estudiado el efecto de la relación molar de alimentación agua-etanol, en un intervalo de $500 - 600^\circ C$. Los resultados del efecto de S/E sobre el comportamiento cinético a tiempo cero se muestran en la Figura 13 (fracción molar de los compuestos gaseosos) y Figura 15a (rendimiento de carbono), mientras que los resultados para analizar el efecto sobre la desactivación se muestran en las Figura 14 (fracción molar de los compuestos gaseosos) y Figura 15b (rendimiento de carbono).

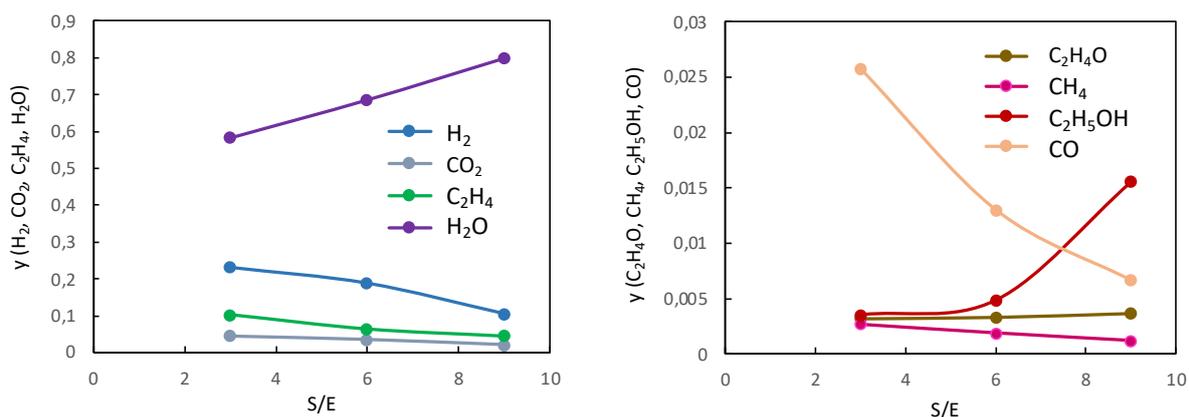


Figura 13. Efecto de la relación molar S/E en los valores iniciales de fracción molar de los compuestos gaseosos para un tiempo espacial W/F_0 de $0,46 g_{catalizador} \cdot h/mol_{EtOH}$ a $600^\circ C$.

Con respecto al hidrógeno, se muestra una disminución de la fracción molar a medida que aumenta la relación molar S/E. Esto es debido a la dilución del medio de reacción al aumentar el contenido de agua en la alimentación, ya que según indica la bibliografía (Montero y cols., 2015a) es de esperar que el rendimiento de hidrógeno (referido al reactivo alimentado) debe aumentar con la relación molar S/E ya que se favorece la reacción WGS. Esta dilución debida al agua conlleva una disminución de la fracción molar de los compuestos, a excepción de la fracción molar del etanol. Este ligero aumento se debe a la inhibición de la reacción de deshidratación de etanol cuando el contenido de agua en el medio de reacción es muy grande.

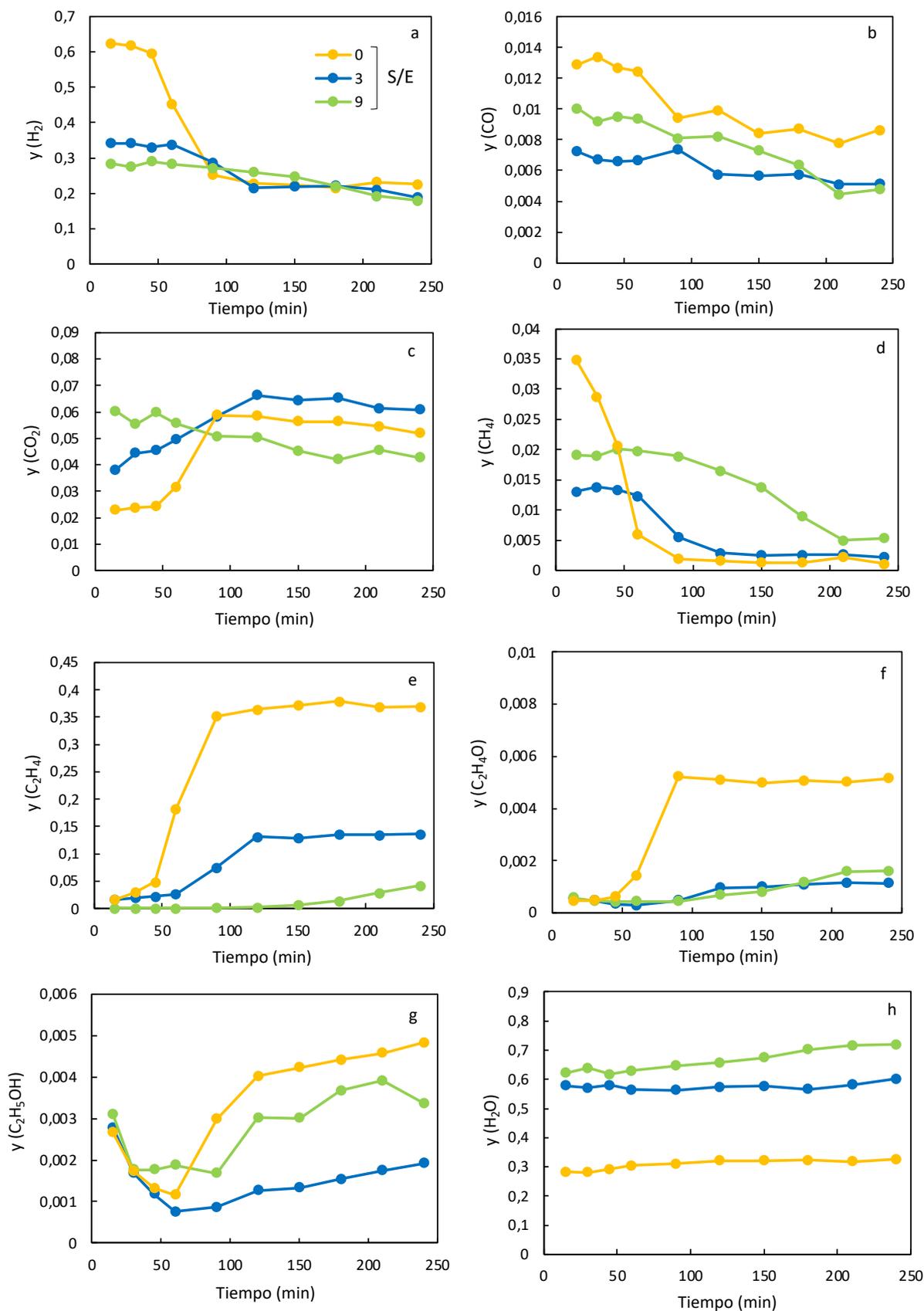


Figura 14. Efecto de la relación molar S/E sobre la evolución con el tiempo de reacción de la fracción molar de los compuestos en gaseosos a 500 °C para un tiempo espacial W/Fo de 1,15 $\text{g}_{\text{catalizador}}\cdot\text{h}/\text{mol}_{\text{EtOH}}$.

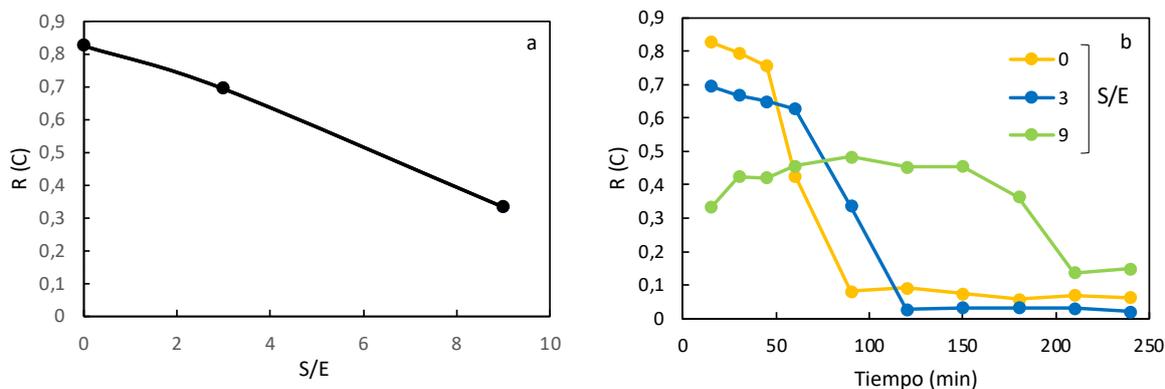


Figura 15. Efecto de la relación molar S/E a) en los valores iniciales del rendimiento de carbono y b) sobre la evolución con el tiempo de reacción del rendimiento del carbono, ambos a 500 °C y para un tiempo espacial W/F_0 de 1,15 $g_{catalizador} \cdot h/mol_{EtOH}$.

En la Figura 15a se observa una continua bajada del rendimiento inicial de carbono a medida que aumenta la relación molar S/E . Es decir, el aumento del contenido de agua promueve las reacciones de reformado de etileno frente a su descomposición (Ecuaciones 18 y 19, respectivamente), y también se favorece la reacción de gasificación del carbono (Ecuación 22).

Como se ha comentado previamente, la Figura 14 muestra el efecto de la relación molar S/E sobre la evolución que presentan los compuestos gaseosos durante el transcurso de la reacción a 500 °C y a un tiempo espacial de 1,15 $g_{catalizador} \cdot h/mol_{EtOH}$. En primer lugar, en ausencia de agua en la alimentación, entre 50 y 100 minutos hay una gran variación de la concentración de todos los compuestos, excepto del agua. Esto indica una rápida desactivación de todas las reacciones en las que no está involucrada el agua, fundamentalmente las reacciones de deshidrogenación del etanol (Ecuación 6) y la descomposición tanto del acetaldehído como del metano y del etileno (Ecuaciones 13 y 19, respectivamente). El aumento de la relación molar S/E desde 0 hasta 3 supone una gran atenuación de la velocidad de desactivación de las reacciones mencionadas previamente, pero un posterior aumento hasta una relación molar S/E de 9 no supone una atenuación mucho más notable de la desactivación de las reacciones, excepto la desactivación de la descomposición de etileno. Este hecho pone de manifiesto en la Figura 15b, mostrando la evolución del rendimiento de carbono con el tiempo. A medida que aumenta el contenido de agua, el tiempo en el que se produce la brusca disminución del rendimiento de carbono es más elevado. Como se ha mostrado anteriormente (Apartado 3.1.1 y Apartado 3.1.2), la evolución que se muestra en la Figura 15b para el carbono es la inversa que la evolución mostrada en la Figura 14e para el etileno.

En definitiva, las reacciones más afectadas por la relación molar S/E son las rutas de descomposición del acetaldehído y del etileno.

3.2. REACCIONES ALIMENTANDO SOLO ETILENO

En este segundo Apartado se ha estudiado el efecto del agua con una alimentación de etileno, ya que se trata de un compuesto intermedio de vital importancia. La finalidad de los ensayos de reacción realizados alimentando solo etileno ha sido conocer con claridad cuáles son las rutas de conversión del etileno y por lo tanto, realizar una propuesta de un mecanismo de reacción para este compuesto. Para dos valores distintos de relación molar S/E (0 y 3), se ha

analizado el efecto de la temperatura sobre la evolución con el tiempo de reacción de la fracción molar de los compuestos gaseosos del medio de reacción y del rendimiento de formación del carbono. Todos los ensayos se han llevado a cabo a un tiempo espacial de $1,15 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}/\text{mol}_{\text{etileno}}$.

En primer lugar, y para una alimentación libre de agua (S/E de 0), la evolución con el tiempo de las fracciones molares de los productos gaseosos (H_2 , C_2H_4 , CH_4) se muestra en la Figura 18 y del rendimiento de carbono en la Figura 19.

Comparando la Figura 18a con la Figura 19, se establece una gran relación entre el etileno, el hidrógeno y el carbono. A medida que el hidrógeno y el carbono van desapareciendo, el etileno se va formando. Esto evidencia la desactivación de la reacción de descomposición del etileno (Ecuación 19), poniendo de manifiesto que el etileno se convierte principalmente por reacción de descomposición. Además, se observa que esta reacción se desactiva más rápidamente a mayor temperatura; en este caso a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

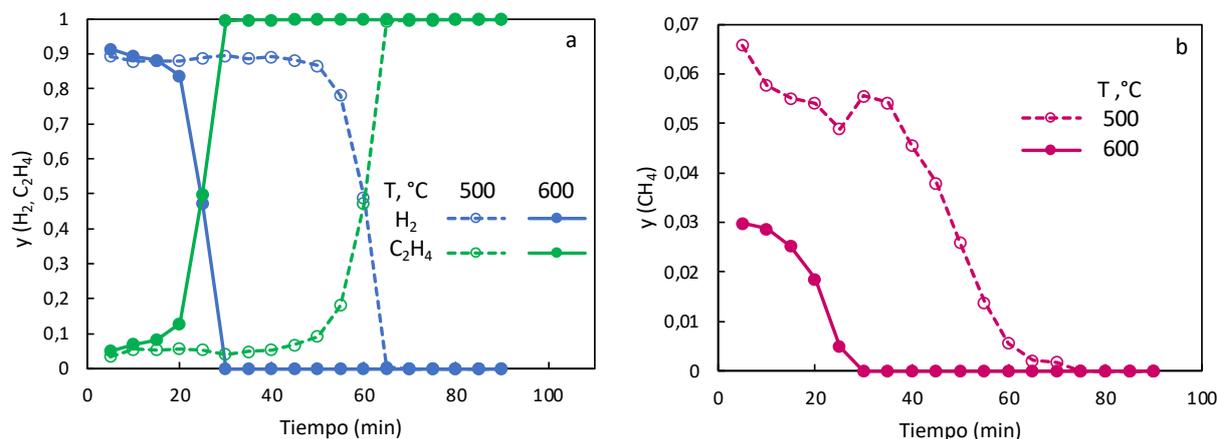


Figura 18. Efecto de la temperatura sobre la evolución con el tiempo de reacción de la fracción molar de los compuestos gaseosos (H_2 , C_2H_4 , CH_4) para relación molar S/E de 0 y un tiempo espacial W/F_0 de $1,15 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}/\text{mol}_{\text{etileno}}$.

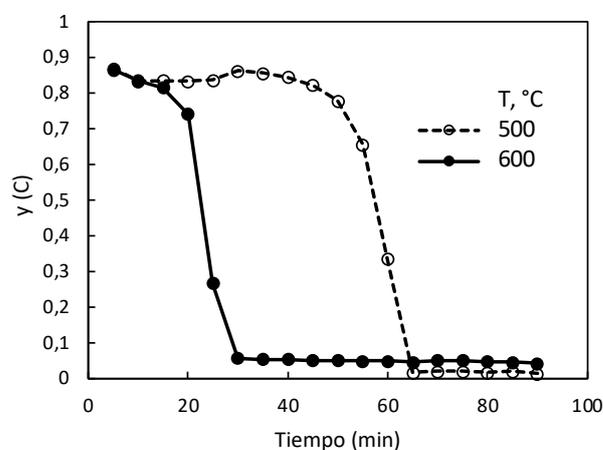


Figura 19. Efecto de la temperatura sobre la evolución con el tiempo de reacción del rendimiento de carbono para una relación molar S/E de 0 y un tiempo espacial W/F_0 de $1,15 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}/\text{mol}_{\text{etileno}}$.

En la Figura 18b, además del producto de la descomposición del etileno (H_2) (Ecuación 19), se observa una cantidad significativa de metano. Por lo tanto, se deben considerar posibles rutas de formación de metano desde etileno. Tanto Heracleous y Lemonidou (2004) como Malaika y Kozłowski (2009) propusieron la descomposición parcial del etileno según la Ecuación 23. También es posible plantear la hidrogenólisis de etileno a metano como una ruta de reacción adicional de formación de metano (Ecuación 24).



Además, un aumento de la temperatura conlleva una menor formación a tiempo cero de metano. Esto demuestra la existencia no solo de una ruta de formación de metano, sino también de una ruta de desaparición de metano, la cual está favorecida por la temperatura. En concreto la descomposición de metano a hidrógeno y carbono (Ecuación 20). Se concluye, por tanto, que el metano es un intermedio de reacción cuya reacción de desaparición posee una alta energía de activación.

En segundo lugar, y para una alimentación con relación molar S/E de 3, la evolución con el tiempo de las fracciones molares de los productos gaseosos (H_2 , C_2H_4 , H_2O , CH_4 , CO y CO_2) y del rendimiento de carbono se muestra en las Figuras 20 y 21, respectivamente.

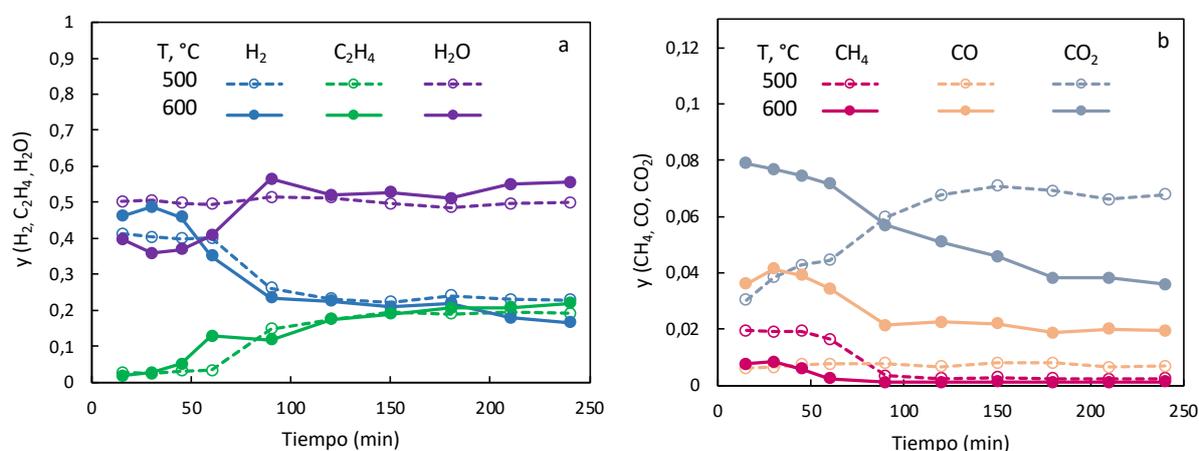


Figura 20. Efecto de la temperatura sobre la evolución con el tiempo de reacción de la fracción molar de los compuestos gaseosos (H_2 , C_2H_4 , H_2O , CH_4 , CO , CO_2) para relación molar S/E de 3 y un tiempo espacial W/F_0 de $1,15 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h} / \text{mol}_{\text{etileno}}$.

La presencia de agua en el medio de reacción hace que el etileno reaccione, además de por las rutas de descomposición e hidrogenólisis de etileno, por la ruta del reformado de etileno (Ecuación 18). Además, la presencia de cantidades importantes de dióxido de carbono indica que tiene lugar la reacción directa de WGS (Ecuación 5).

El bajo valor de la fracción molar del monóxido de carbono a tiempo cero, a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en comparación con $600 \text{ }^\circ\text{C}$, indica que el SR de etileno está poco favorecido a baja temperatura. Este resultado se explica también por la metanación del monóxido de carbono (inversa de la Ecuación 17) y la reacción de Boudouard (Ecuación 21), ambas favorecidas a bajas temperaturas.

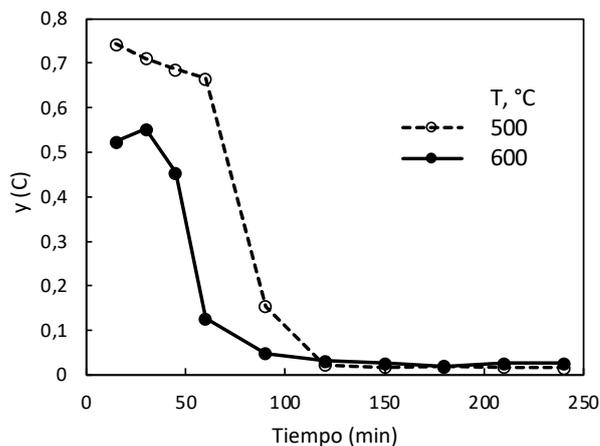


Figura 21. Efecto de la temperatura sobre la evolución con el tiempo de reacción del rendimiento de carbono para una relación molar S/E de 3 y un tiempo espacial W/F_0 de 1,15 $g_{catalizador} \cdot h / mol_{etileno}$.

Respecto al rendimiento de carbono (Figura 21), se observa que el rendimiento inicial de carbono disminuye con la temperatura. Esto indica que a temperatura alta se favorece más el reformado de etileno frente a la descomposición del etileno. Por este motivo, el contenido inicial de carbono disminuye.

Para ambas temperaturas, la fracción molar del etileno aumenta bruscamente con el tiempo entre 60 y 90 minutos a 500 °C y entre 40 y 60 minutos a 600 °C (Figura 20a). En cambio, a partir de 90 minutos de reacción, aumenta paulatinamente a 600 °C y permanece prácticamente estable a 500 °C. La evolución de la fracción molar de metano a lo largo de la reacción es opuesta, ya que disminuye rápidamente a partir de cierto tiempo (30 minutos a 600 °C y 60 minutos a 500 °C) y es insignificante a partir de 2 h de reacción. El hidrógeno y el monóxido de carbono evolucionan de manera paralela entre sí y opuesta al etileno, disminuyendo rápidamente entre 50 y 90 minutos, y después permanecen bastante estables sobre todo a 500 °C. Respecto al carbono, disminuye más rápidamente a 600 °C que a 500 °C, lo que demuestra una mayor rapidez de desactivación de la formación de carbono a alta temperatura; de igual manera que se ha visto en ausencia de agua en el medio de reacción (Figura 19).

Comparando las Figuras 20 y 21 con las Figuras 18 y 19, se observa que no hay una relación tan directa del etileno y el hidrógeno con el carbono cuando se alimenta agua. Esto se debe precisamente a la reacción de SR de etileno (Ecuación 18). El rendimiento de carbono es nulo a partir de un determinado tiempo de reacción (más corto cuanto mayor es la temperatura), pero sigue habiendo un rendimiento apreciable de hidrógeno en el medio de reacción.

Todos estos resultados indican que las rutas de descomposición e hidrogenólisis de etileno (Ecuaciones 19 y 24) se desactivan rápidamente pero el catalizador permanece activo para la reacción SR de etileno (Ecuación 18) y WGS (Ecuación 5), las cuales se desactivan lentamente.

Es interesante destacar que la disminución del rendimiento de carbono es mucho más lenta en presencia de agua (Figura 21) que en ausencia de ella (Figura 19). Es decir, la formación de carbono se desactiva más lentamente en presencia de agua y por tanto se obtiene una mayor cantidad de carbono al final de la reacción. Este resultado coincide con lo previamente visto en el Apartado 3.1.3.

3.3. PROPUESTA DE UN ESQUEMA CINÉTICO PARA EL ESR SOBRE CATALIZADOR DERIVADO DE ESPINELA NiAl_2O_4

La reacción global del reformado con vapor de etanol se rige por la Ecuación 4, establecida en el Apartado 1. No obstante, este proceso catalítico forma subproductos que evidencian otras rutas de reacción en paralelo. El mecanismo de reacción propuesto para el proceso ESR, considerado prácticamente por completo según Valecillos y cols. (2021), se presenta en la Tabla 3. En él se han considerado las principales rutas químicas que explican la presencia (formación y desaparición) de los compuestos cuantificados de forma significativa en el medio de reacción. Se excluyen, por tanto, las rutas de reacción que conducen a la formación de compuestos como la acetona o el ácido acético debido a su total ausencia o insignificante concentración en las condiciones estudiadas.

Tabla 3. Rutas de reacción propuestas para el esquema cinético del Ethanol Steam Reforming.

Nombre de la ruta de reacción	Reacción química
Reformado con vapor de etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$
Reacción Water-Gas Shift (WGS)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Reacción global	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$
Deshidrogenación del etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2$
Deshidratación del etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Descomposición del etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$
Reformado con vapor de acetaldehído	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 3\text{H}_2$
Descomposición del acetaldehído	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$
Metanación del monóxido de carbono	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Reformado con vapor de etileno	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$
Descomposición del etileno	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2$
Descomposición parcial del etileno	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C} + \text{CH}_4$
Hidrogenólisis del etileno	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$
Descomposición del metano	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$
Reacción de Boudouard	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$
Gasificación del carbono	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$

Mientras que la reacción ESR produce H_2 y CO (Ecuación 4), la reacción WGS produce H_2 y CO_2 en condiciones de reformado de vapor (Ecuación 2). La combinación de ambas reacciones da la estequiometría de la reacción global (Ecuación 5). Sin embargo, la elevada reactividad del etanol da lugar a un mecanismo de reacción complejo que implica otras reacciones paralelas, como su deshidrogenación (Ecuación 6), deshidratación (Ecuación 7) y descomposición (Ecuación 8). Posteriormente, los productos de estas reacciones también son reactivos dando paso a las siguientes rutas de reacción: descomposición y reformado del acetaldehído (Ecuaciones 13 y 14, respectivamente), reformado, hidrogenólisis, descomposición (total y parcial) del etileno (Ecuaciones 18, 24, 19 y 23, respectivamente), descomposición del metano (Ecuación 20), reacción de Boudouard (Ecuación 21), metanación del monóxido de carbono (reacción inversa de la Ecuación 17) y/o reformado de metano (Ecuación 17). Esta última está muy potenciada a altas temperaturas, al igual que la

descomposición del metano. Además, a alta temperatura y alto contenido de agua hay que considerar la gasificación del carbono (Ecuación 22).

3.4. ESTUDIO DEL CONTENIDO DE COQUE

En este último Apartado se estudia el efecto del tiempo espacial, de la relación molar S/E y de la temperatura en los valores de contenido de carbono (en g de carbono/g de catalizador) depositado al cabo de 4 horas de reacción. Estos valores se han calculado por integración de las curvas de rendimiento de carbono en función del tiempo. Los resultados del efecto del tiempo espacial y de la relación molar S/E se muestran en la Figura 22, mientras que los resultados del efecto de la temperatura se muestran en la Figura 23.

En primer lugar, en la Figura 22 se observa que a temperatura alta el contenido de carbono disminuye a medida que aumenta el tiempo espacial. En concreto, más rápidamente para una relación molar S/E alta. Esto se explica porque se favorece la reacción de SR de etanol y etileno (Ecuaciones 4 y 18, respectivamente) para tiempos espaciales elevados, respecto a la descomposición e hidrogenólisis de etileno (Ecuaciones 19 o 23 y 24, respectivamente). Sin embargo, a 500 °C el contenido de coque pasa por un máximo para un tiempo espacial intermedio (2,3 g_{catalizador}·h/mol_{EtOH}).

También se observa que a 600 °C, el aumento de la relación molar S/E de 3 a 6 disminuye el contenido neto de carbono. Pero un aumento posterior de la relación molar S/E no disminuye el contenido de carbono total, sino que incluso lo aumenta para bajo tiempo espacial. Esto se explica porque un aumento del contenido de agua favorece la reacción de SR de etanol y etileno frente a la descomposición para formar carbono, además de favorecer la gasificación de carbono. Sin embargo, se ha observado previamente que un aumento del contenido de agua atenúa la desactivación de la formación de carbono, lo que puede explicar que el contenido depositado de carbono sea mayor para una relación molar S/E muy alta.

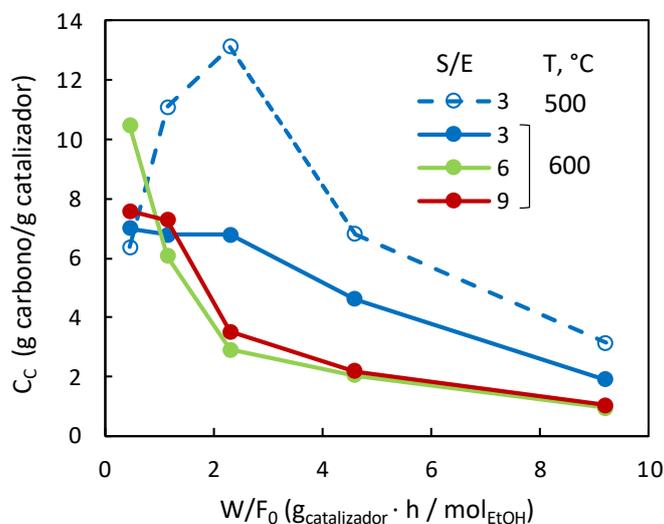


Figura 22. Efecto del tiempo espacial en los valores de contenido de carbono para diferentes relaciones molares S/E (3 - 9) y temperaturas (500 - 600 °C).

La Figura 23 se incluye con el objetivo de visualizar mejor dicho efecto, graficando el contenido de carbono en función de la temperatura para una baja relación molar S/E y un bajo tiempo espacial (condiciones que maximizan la formación de carbono), deducidos a partir de los datos mostrados en la Figura 8b. En ella se observa una disminución continua del contenido de carbono con la temperatura, atenuándose la deposición de carbono en el intervalo de temperatura 500 - 600 °C y obteniéndose a 650 °C un valor de contenido muy bajo. Si bien la deposición inicial de carbono alcanza un máximo con la temperatura a 500 °C (Figura 8a), se observa en la Figura 8b una desactivación de la(s) reacción(es) de formación de carbono mucho más lenta a 450 °C que a 500 °C. La velocidad de desactivación de la formación de carbono disminuye con la temperatura, lo que disminuye el contenido de carbono total depositado al cabo de 4 h.

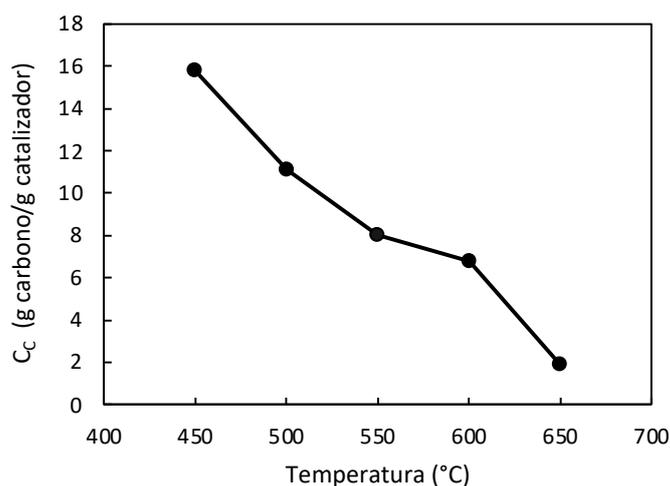


Figura 23. Efecto de temperatura en los valores de contenido de carbono para un tiempo espacial W/F_0 de $1,15 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h} / \text{mol}_{\text{EtOH}}$ y relación molar S/E de 3.

4. CONCLUSIONES

El estudio del comportamiento cinético del catalizador derivado de espinela Ni-Al ha permitido extraer conclusiones sobre el efecto de las variables de operación sobre la evolución de la composición de los productos de reacción a tiempo cero y durante el transcurso de la reacción.

El catalizador derivado de NiAl_2O_4 es muy activo para el ESR (intervalo de temperatura 450 - 650 °C), ya que la conversión del etanol es completa al inicio de la reacción a partir de 500 °C, para un tiempo espacial bajo y una relación molar S/E baja. Para estas condiciones, el aumento de la temperatura supone un aumento de la formación de hidrógeno hasta 600 °C, pero por encima de esta temperatura se favorece la WGS reversa y por tanto disminuye la formación de hidrógeno. La formación inicial de carbono es máxima a 500 °C, debido al efecto contrapuesto de la temperatura sobre las constantes cinéticas de las reacciones de formación de carbono (descomposiciones de etileno y de metano y reacción de Boudouard) y sobre la constante de equilibrio de la reacción de Boudouard. El aumento de la temperatura favorece las reacciones de SR de etanol y de etileno frente a la descomposición de etileno, lo que conlleva una notable disminución del rendimiento de carbono.

No se ve un efecto claro de la temperatura sobre la desactivación, excepto en las reacciones relacionadas con la formación de etileno mediante deshidratación de etanol y con su desaparición mediante descomposición e hidrogenólisis, cuya velocidad de desactivación aumenta notablemente con la temperatura. A 650 °C también es elevada la velocidad de desactivación de la descomposición del acetaldehído.

Con respecto al tiempo espacial, se puede concluir que afecta principalmente a la velocidad de desactivación de la reacción de descomposición de etileno, la cual se desactiva más rápidamente a bajo tiempo espacial.

Con respecto a la relación molar de alimentación S/E, su aumento favorece la reacción WGS, originando un notable descenso de la fracción molar de monóxido de carbono, e inhibe la deshidratación de etanol, cuya fracción molar aumenta cuando el S/E es alto. El rendimiento inicial de carbono disminuye a medida que la relación molar S/E aumenta porque se promueve la reacción de reformado de etileno frente a su descomposición, y también se favorece la gasificación del carbono. La ausencia de agua en la alimentación supone una rápida desactivación de todas las reacciones en las que no está involucrada el agua; fundamentalmente, la deshidrogenación de etanol y la descomposición del acetaldehído, del metano y del etileno.

En ausencia de agua en el medio de reacción, el etileno se convierte principalmente por reacción de descomposición. Además, el metano es un intermedio de reacción, cuyas rutas de formación y desaparición son: la descomposición parcial y total del etileno, la hidrogenólisis de etileno y la descomposición de metano, favorecida ésta última por la temperatura.

En presencia de agua en el medio de reacción, el etileno reacciona, además de por descomposición e hidrogenólisis, mediante reformado con vapor (SR), que está poco favorecido a 500 °C, mientras la reacción de metanación del monóxido de carbono y la reacción de Boudouard están favorecidas a esa temperatura. El catalizador permanece activo para la reacción SR de etileno y WGS, las cuales se van desactivando muy lentamente.

La deposición total de carbono al cabo de 4 horas de reacción disminuye al aumentar la temperatura, dado que disminuye el rendimiento inicial de carbono y aumenta la velocidad de desactivación de la descomposición de etileno. El contenido total de carbono también disminuye al aumentar la relación molar S/E cuando se trabaja con alto tiempo espacial, porque se promueve el reformado y se atenúa mucho la formación inicial de carbono. Sin embargo, para bajo tiempo espacial el contenido de carbono aumenta ligeramente con la relación molar S/E. Por un lado, disminuye la formación inicial de carbono por descomposición de etileno; pero por otro lado, se atenúa la velocidad de desactivación de la descomposición.

En el mecanismo de reacción para el SR de etanol sobre catalizador derivado de NiAl_2O_4 , el etileno formado por la deshidratación tiene un rol importante como producto intermedio primario. El mecanismo de reacción propuesto comprende en total 15 etapas. El etanol se convierte mediante cuatro posibles reacciones: SR, deshidratación, deshidrogenación y descomposición; el etileno formado reacciona mediante SR, descomposición a carbono (total o parcial) e hidrogenólisis; el acetaldehído formado en la deshidrogenación puede reaccionar a su vez por SR y descomposición; el metano formado puede descomponerse a carbono o reaccionar mediante SR; el monóxido de carbono formado reacciona mediante WGS, reacción de Boudouard y metanación (reacción inversa al reformado de metano); y, a alta temperatura y alto contenido de agua tiene lugar la desaparición del carbono por gasificación.

Finalmente, es interesante destacar que, para evitar la formación de etileno, y en consecuencia evitar también la formación de carbono, el proceso ESR debe evitar hacer uso de catalizadores con soportes ácidos. Este Trabajo destaca por su particularidad de formar etileno, pero el catalizador utilizado promueve la deposición de carbono en forma de filamentos de carbono, junto con una gran formación de hidrógeno, mediante descomposición. Estos filamentos no conllevan la desactivación del catalizador para las reacciones de SR y WGS, pero si la desactivación de la propia descomposición del etileno para formar carbono e hidrógeno. Por tanto, los nanotubos de carbono obtenidos podrían ser considerados un producto de interés, obteniéndose a $500\text{ }^\circ\text{C}$ un contenido de carbono máximo para un tiempo espacial intermedio.

4.1. PROYECCIÓN A FUTURO

Finalmente, podría plantearse como una futura línea de investigación la realización del modelado cinético del proceso de producción de hidrógeno, utilizando los datos cinéticos obtenidos con el catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Consistiría en desarrollar un programa de cálculo en Matlab para realizar un ajuste por regresión no lineal, que permitiese discriminar entre diferentes modelos cinéticos (considerando la desactivación del catalizador) y determinar los parámetros de mejor ajuste. Para la propuesta de los posibles modelos cinéticos se tendrían en cuenta los perfiles de evolución de la composición de los productos de reacción en función del tiempo espacial y del tiempo de reacción observados en los Apartados previos. En definitiva, los objetivos a establecer son los siguientes:

- Determinar el modelo cinético de la reacción principal (cinética a tiempo cero) para el ESR sobre catalizador derivado de NiAl_2O_4 .
- Determinar el modelo cinético de la desactivación del catalizador derivado de NiAl_2O_4 en el proceso ESR.

5. NOMENCLATURA

C_c	Contenido depositado de carbono ($g_{\text{carbono}}/g_{\text{catalizador}}$)
k	Número de átomos de oxígeno
m	Número de átomos de hidrógeno
n	Número de átomos de carbono
R	Rendimiento
S/E	Relación molar agua-etanol
T	Temperatura (K)
W/F_0	Tiempo espacial ($g_{\text{catalizador}} \cdot h / \text{mol}_{\text{reactivo alimentado}}$)
y	Fracción molar

Símbolos griegos

ΔH_r^0 Entalpía de reacción en condiciones estándar (kcal/mol)

Acrónimos

AIE	Agencia Internacional de la Energía
ESR	Ethanol Steam Reforming
GEI	Gases de efecto invernadero
IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático
ktoe	Kilo tonelada equivalente de petróleo
Mtoe	Mega tonelada equivalente de petróleo
ONU	Organización de las Naciones Unidas
OPEP	Organización de Países Exportadores de Petróleo
OSE	Observatorio de Sostenibilidad en España
tdm	Toneladas de materia seca
UE	Unión Europea
WGS	Water-Gas Shift
WWF	Fondo Mundial para la Naturaleza (del inglés, World Wildlife Fund)

6. BIBLIOGRAFÍA

Anil, S., Indrajaya, S., Singh, R., Appari, S., Roy, B. (2022). A review on ethanol steam reforming for hydrogen production over Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂ based catalyst powders. *Int. J. Hydrog. Energy*, 47(13), 8177-8213.

Aramburu, B. (2016). Reformado con vapor de bio-oil: condiciones para el proceso en dos etapas y modelo cinético. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco.

Ares, J. R., Leardini, F., Sánchez, C., Fernández, J. F., Ferrer, I. J. (2019). El hidrógeno como vector energético: Mucho hecho pero casi todo por hacer. Encuentros multidisciplinares. http://www.encuentros-multidisciplinares.org/revista-62/jose-ares_y_otros.pdf

Auprêtre, F., Descorme, C., Duprez, D. (2002). Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. *Catal. Comm.*, 3(6), 263-267.

Bilal, M., Jackson, S. D. (2013). Ethanol steam reforming over Rh and Pt catalysts: effect of temperature and catalyst deactivation. *Catal. Sci. Technol.*, 3(3), 754-766.

Chen MN, Zhang DY, Thompson LT, Ma ZF. (2011). Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Pd promoted ZnO/Al₂O₃ catalysts. *Acta Phys.-Chim. Sin.* 27(9), 2185-2190.

Consejo de la Unión Europea (2023). Objetivo 55. <https://www.consilium.europa.eu/es/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/#:~:text=La%20Legislación%20Europea%20sobre%20el,a%202030%20una%20obligación%20jur%C3%ADdica>

Contreras, J. L., Salmones, J., Colín-Luna, J. A., Nuño, L., Quintana, B., Córdova, I., Fuentes, G. A. (2014). Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). *Int. J. Hydrog. Energy*, 39(33), 18835-18853.

Enerdata (2023). Estadísticas de consumo energético mundial. <https://datos.enerdata.net/energia-total/datos-consumo-internacional.html>

García-Gómez, N. (2021). Estrategias para mejorar la estabilidad de un catalizador de NiAl₂O₄ en la producción de H₂ mediante reformado con vapor del bio-oil. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco.

Heracleous, E., Lemonidou, A. A. (2004). Homogeneous and heterogeneous pathways of ethane oxidative and non-oxidative dehydrogenation studied by temperature-programmed reaction. *Appl. Catal. A-Gen.*, 269(1-2), 123-135.

IEA (2022), World Energy Outlook 2022, IEA, Paris. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022?language=es>.

IPCC (2014). Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.

Malaika, A., Kozłowski, M. (2009). Influence of ethylene on carbon-catalysed decomposition of methane. *Int. J. Hydrog. Energy*, 34(6), 2600-2605.

Martínez Abarca, M. B. (2013). Estudio: cantidad y costes de aprovechamiento de la biomasa existente en el TM de Carcaixent y el estudio de viabilidad para la ejecución de una Planta de Biomasa. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (2023). Qué es el cambio climático. <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/que-es-el-cambio-climatico-y-como-nos-afecta/>

Montero, C. (2015). Condiciones de proceso y modelado cinético del reformado con vapor de etanol sobre catalizador Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco.

Montero, C., Bilbao, J., Gayubo, A. (2015a). Reformado con vapor de etanol sobre catalizador Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ para obtención de hidrógeno: efecto de las variables de operación. Congreso de Ciencia y Tecnología ESPE (Vol. 10, No. 1, pp. 262-266).

Montero, C., Oar-Arteta, L., Remiro, A., Arandia, A., Bilbao, J., Gayubo, A. G. (2015b). Thermodynamic comparison between bio-oil and ethanol steam reforming. *Int. J. Hydrog. Energy*, 40(46), 15963-15971.

Montero, C., Remiro, A., Valle, B., Oar-Arteta, L., Bilbao, J., Gayubo, A. G. (2019). Origin and nature of coke in ethanol steam reforming and its role in deactivation of Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58(32), 14736-14751.

Moura, J. S., Souza, M. O., Bellido, J. D. A., Assaf, E. M., Opportus, M., Reyes, P., do Carmo Rangel, M. (2012). Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt-based catalysts: Effect of the support. *Int. J. Hydrog. Energy*, 37(4), 3213-3224.

Nunez, C. (2023). Explicación de qué son los combustibles fósiles. National Geographic. <https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/explicacion-que-son-combustibles-fosiles>

Ochoa, A., Bilbao, J., Gayubo, A. G., Castaño, P. (2020). Coke formation and deactivation during catalytic reforming of biomass and waste pyrolysis products: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 119, 109600.

ONU, Organización de las Naciones Unidas. (2020). Gobiernos del mundo deben reducir la producción de combustibles fósiles 6% anual para evitar un calentamiento catastrófico. <https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/comunicado-de-prensa/gobiernos-del-mundo-deben-reducir-la-produccion-de#:~:text=Los%20principales%20hallazgos%20del%20informe>

ONU, Organización de las Naciones Unidas. (2023). Datos sobre la acción climática. Naciones Unidas. <https://www.un.org/es/climatechange/science/key-findings>

Ozcáriz, J., Prats, F. (2009). Cambio global España 2020/50: programa Ciudades: hacia un pacto de las ciudades españolas ante el cambio global. Centro Complutense de Estudios e Información Medioambiental.

Pérez, G., Brijaldo, M.H., Castillo, C. (2021). Principales Rutas en la Producción de Hidrógeno. Ingeniería y Competitividad, 23(2), 1-41.

San José Alonso, D. (2015). Catalizadores basados en Ni y en Co para la reacción de reformado de metano con CO₂. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.

Selectra (2023). Efecto invernadero: causas y consecuencias en el clima. <https://climate.selectra.com/es/que-es/efecto-invernadero>

Sharma, Y. C., Kumar, A., Prasad, R., Upadhyay, S. N. (2017). Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. Renew. Sust. Energ. Rev., 74, 89-103.

Trigueros, A. O. (2022). Desarrollo de nuevos materiales basados en carburo de Molibdeno y Silicio (Mo₂C y SiC) para su aplicación en catálisis. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.

Unión Europea (2018). El Parlamento Europeo y El consejo de la Unión Europea. Directiva (UE) 2018/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo. <https://www.boe.es/doue/2018/328/L00082-00209.pdf>

Valecillos, J., Iglesias-Vázquez, S., Landa, L., Remiro, A., Bilbao, J., Gayubo, A. G. (2021). Insights into the reaction routes for H₂ formation in the ethanol steam reforming on a catalyst derived from NiAl₂O₄ spinel. Energy Fuels, 35(21), 17197-17211.

Vicente, J., Montero, C., Ereña, J., Azkoiti, M. J., Bilbao, J., Gayubo, A. G. (2014). Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor. International journal of hydrogen energy, 39(24), 12586-12596.

WWF. (2023). ¿Qué es la huella ecológica? ¿Cómo se produce? ¿Cómo la podemos reducir? https://www.wwf.es/nuestro_trabajo/informe_planeta_vivo_ipv/huella_ecologica/

Zakari Yusuf, A., Mandafiya John, Y., Olufemi Aderemi, B., Patel, R., Mujtaba, I. M. (2019). Modelling, simulation and sensitivity analysis of naphtha catalytic reforming reactions. Comput. Chem. Eng., 130: 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.106531>