

**EVALUACIÓN DE UN CATALIZADOR DE NÍQUEL-COBALTO EN PELLET PARA
EL REFORMADO CON VAPOR OXIDATIVO DE ETANOL (OSRE) EN UN
REACTOR DE LECHO FIJO**

**CRISTIAN LEONARDO BURGOS SUESCÚN
NICOLÁS MAURICIO GALINDO LÓPEZ**

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

Director

Ph. D RAFAEL MOLINA GALLEGO

Químico

**Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA). Departamento de Química.
Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.**

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

2021

Nota de aceptación

Nombre

Firma del Director

Nombre

Firma del Presidente Jurado

Nombre

Firma del Jurado

Nombre

Firma del Jurado

Bogotá D.C., Julio de 2021

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. Mario Posada García-Peña

Consejero Institucional

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectora Académica y de Investigaciones

Dra. Alexandra Mejía Guzmán

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. Ricardo Alfonso Peñaranda Castro

Secretario General

Dr. José Luis Macías Rodríguez

Decano de la Facultad de Ingenierías

Dr. Julio César Fuentes Arismendi

Director Programa de Ingeniería Química y Ambiental

Dra. Nubia Liliana Becerra Ospina

DEDICATORIA

Dedico el presente Trabajo de Grado, en primer lugar, a mi familia, por el amor y el apoyo recibido a lo largo de mi formación como persona y como profesional. Gracias madrecita por ser mi refugio, al cual siempre recurrí para recibir apoyo, allí renové mis fuerzas para seguir adelante. Esto lo complementé con los consejos y la disciplina que pregonaba el Jojito (quien está muy emocionado de tener un hijo al cual puede llamar “Inge”). Del mismo modo, dedico este título a mis hermanos, por ser un patrón a seguir desde que era un niño, destacando que muchas de las cosas que me apasionan las adopté mientras fui creciendo con ustedes. ¡Quiero hacer una mención especial a mi Tía Stella!, ¿qué hubiera hecho sin usted, ah?, su incondicionalidad conmigo ha sido fundamental, su visión de la vida me mantiene motivado a luchar por mis sueños, gracias por depositar su confianza en mi potencial.

De igual manera, dedico este título a mis amigos, aquellos que me acompañaron durante mi formación como ingeniero químico, personas sencillamente increíbles! Fue realmente cautivador atravesar este laberinto de luz y sombras (la esencia de la vida misma) en su compañía, sin embargo, en mi baúl de recuerdos sobresalen más aquellos momentos de regocije, donde me divertí mucho junto a ustedes, destacando a: Steven Monroy, Iván Mahecha, Cindy Gavilán, Andrés Prada, Fabián Mendoza, Nicolás Galindo y Paola Castro (seguramente se me pasó más de un nombre por alto). ¡Espero que nuestra amistad no termine aquí y que perdure por muchos años más!

Hago mención especial a dos investigadores con una excelente calidad humana, tal es el caso de mi director, el profesor Rafael Molina y el crack Cesar Rodríguez, el cual siempre mostró la mejor disposición para asesorarme en el mundo del estado sólido y la catálisis, un área muy hermosa de la química, en la cual aspiro seguir instruyéndome a lo largo de mi formación como químico de la UN.

Cristian Leonardo Burgos Suescún

Un segundo viene con nuevas experiencias y nuevos compañeros, pero quienes me apoyaron incondicionalmente no cambiaron desde mi primer Trabajo de Grado, así que, igual que con el título de ingeniero de petróleos empiezo dedicando este proyecto a las dos personas que fueron mis primeros maestros (y aún lo son), que nunca me negaron nada y siempre buscaron lo mejor para mí sin importar lo demás. Mis padres Carolina López y Mauricio Galindo, esta vez más impacientes que antes pero igual de motivadores, además, entiendo las razones... También estoy impaciente yo.

De igual manera, lo dedico a mi tío Juan, mi tía Cynthia y mi abuelita, así como a toda la familia que me ha apoyado, quienes siempre me han impulsado a seguir mis sueños y no rendirme nunca. A todos mis compañeros con quienes compartí y disfruté de esta travesía. Especialmente a Cristian, mi compañero en este trabajo y quien, aun cuando nos conocimos tarde, demostró ser el mejor; a Nicolás, con quien empecé la segunda carrera; y a Daniela, esta vez más un apoyo moral, pero siempre ofreciéndome su mano aun en la adversidad.

Quiero dedicarle este trabajo a nuestro director Rafael Molina, quien nos aceptó en su grupo de investigación y se esforzó por resolver los problemas teóricos, así como todos los procesos “macondianos” que nos surgieron; y a el crack Cesar Rodríguez, que fue nuestro guía en los laboratorios, tanto antes de llegar como en todo el proceso experimental, y nunca tuvo problema por resolver todas nuestras inquietudes. Asimismo, a todo grupo ESCA, por demostrarme que la calidad de un grupo radica en la calidad de sus personas.

Nicolás Mauricio Galindo López

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecemos a Dios y a nuestras familias por ser la luz que iluminó nuestro camino para seguir adelante en este proyecto, animándonos cuando la incertidumbre nos agobiaba.

Agradecemos especialmente a las siguientes personas:

Al grupo ESCA de la Universidad Nacional de Colombia, por abrirnos las puertas de sus instalaciones, en donde logramos completar este proyecto de grado, y con el valor agregado de haber conocido investigadores con una gran calidad humana.

A nuestro director de proyecto, el profesor Rafael Molina, del cual destacamos su paciencia, preocupación y entrega durante el desarrollo de nuestro trabajo de grado.

Al Doctorando César Rodríguez, nuestro maestro, quien nos acompañó en todo este proceso, siendo nuestro constante apoyo durante las largas jornadas en el laboratorio, sin él, esto hubiese sido solo una ilusión.

A la planta docente de la Universidad de América y en general a todo el personal que contribuyó en nuestra formación como ingenieros químicos. ...

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

TABLA DE CONTENIDO

	pag.
RESUMEN	14
INTRODUCCIÓN	15
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	17
1.1 Justificación	18
1.2 Objetivos	21
<i>1.2.1 Objetivo general</i>	<i>21</i>
<i>1.2.2 Objetivos específicos</i>	<i>21</i>
2. MARCO TEÓRICO	22
2.1 Hidrógeno como vector energético	22
2.2 Producción de hidrógeno	23
<i>2.2.1 Reformado con vapor de etanol (SRE)</i>	<i>25</i>
<i>2.2.2 Oxidación parcial de etanol (POE)</i>	<i>25</i>
<i>2.2.3 Reformado con vapor oxidativo de etanol (OSRE)</i>	<i>26</i>
2.3 Reactor catalítico	27
<i>2.3.1 Reactor de lecho fijo</i>	<i>28</i>
2.4 Extrusado de catalizadores	31
<i>2.4.1 Peletización</i>	<i>32</i>
3 METODOLOGÍA	33
3.1 Síntesis y conformado del catalizador	33
<i>3.1.1 Método 1</i>	<i>38</i>
<i>3.1.2 Método 2</i>	<i>41</i>
3.2 Caracterización del catalizador	44
<i>3.2.1 Fisisorción de N₂</i>	<i>44</i>
<i>3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)</i>	<i>44</i>

3.2.3	<i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	44
3.2.4	<i>Prueba de caída libre</i>	45
3.2.5	<i>Prueba de abrasión</i>	45
3.2.6	<i>Prueba de lavado a solventes (H₂O)</i>	45
3.3	Evaluación catalítica	45
4	SÍNTESIS DEL CATALIZADOR	49
5	CARACTERIZACIÓN	51
5.1	Fisisorción de N ₂	51
5.2	Difracción de rayos X (DRX)	54
5.3	Prueba de caída libre	55
5.4	Prueba de abrasión	57
5.5	Prueba de lavado a solventes (H ₂ O)	58
6	DESEMPEÑO CATALÍTICO	59
6.1	Catalizador sin aglutinante (M1) tamaño D5	59
6.2	Catalizador sin aglutinante (M1) tamaño D4	60
6.3	Catalizador sin aglutinante (M1) tamaño D2	62
6.4	Catalizador con proporción de aglutinante 1:1 usando el método 2	63
6.5	Catalizador con aglutinante (M2) proporción 5:4	64
6.6	Catalizador con proporción de aglutinante 15:85 usando el método 2	66
6.7	Catalizador en polvo	67
6.8	Comparación de los catalizadores	68
7	DETERMINACIÓN DE ESPECIES POST-REACCIÓN	72
7.1	Análisis termogravimétrico (TGA)	72
7.1.1	<i>Catalizador sin aglutinante (M1) tamaño D5</i>	72
7.1.2	<i>Catalizador sin aglutinante (M1) tamaño D4</i>	73
7.1.3	<i>Catalizador sin aglutinante (M1) tamaño D2</i>	74
7.1.4	<i>Catalizador con aglutinante (M2) en proporción 1:1</i>	75
7.1.5	<i>Catalizador con aglutinante en proporción 5:4 usando método 2</i>	76
7.1.6	<i>Catalizador con aglutinante en proporción 15:85 usando método 2</i>	78

7.1.7 <i>Catalizador en polvo</i>	79
8. CONCLUSIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	82
ANEXOS	88

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Contenido de energía específico de algunos combustibles.	23
Figura 2. Tecnologías actuales más empleadas para producir hidrógeno.	24
Figura 3. Esquema de un reactor de lecho fijo.	28
Figura 4. Pasos en una reacción catalítica heterogénea.	30
Figura 5. Síntesis del catalizador.	36
Figura 6. Coprecipitación asistida con microondas (MW).	37
Figura 7. Diagrama de bloques general del primer método de la preparación del catalizador extrusado.	38
Figura 8. Proceso de extrusado con jeringa.	39
Figura 9. Variables del conformado (extrusado) del primer método.	40
Figura 10. Diagrama de bloques general del segundo método de preparación del catalizador extrusado.	42
Figura 11. Proporciones entre Catalizador, Hidrotalcita, agua y aglutinante (segundo método).	43
Figura 12. Esquema del montaje del reactor.	46
Figura 13. Pellets del Método 1.	49
Figura 14. Isotermas de los catalizadores.	51
Figura 15. Distribución de los tamaños de los mezo-poros de los catalizadores.	53
Figura 16. Perfiles de difracción de los óxidos mixtos reducidos.	55
Figura 17. Ensayo de caída libre.	56
Figura 18. Ensayo de caída libre para los catalizadores estudiados.	57
Figura 19. Prueba de lavado a solventes.	58
Figura 20. Prueba catalítica de M1D5.	60
Figura 21. Prueba catalítica de M1D4.	61
Figura 22. Prueba catalítica de M1D2.	62
Figura 23. Prueba catalítica de M2-1:1.	64
Figura 24. Prueba catalítica de M2-5:4.	65

Figura 25. Prueba catalítica de M2-15:85.	66
Figura 26. Prueba catalítica del catalizador en polvo.	67
Figura 27. Comparación de la conversión y las selectividades de los catalizadores.	70
Figura 28. TGA de M1D5.	73
Figura 29. TGA de M1D4.	74
Figura 30. TGA de M1D2.	75
Figura 31. TGA de M2-1:1.	76
Figura 32. TGA M2-5:4.	77
Figura 33. TGA M2-15:85.	78
Figura 34. TGA del catalizador en polvo.	79

LISTA DE ABREVIATURAS

D	Diámetro
DRX:	Difracción de rayos X
ESCA:	Estado Sólido y Catálisis Ambiental
FID	Flame Ionization Detector (siglas en inglés)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (siglas en inglés)
HT	Hidrotalcita
M1	Método 1
M2	Método 2
MW	Microwave (siglas en inglés)
OSRE:	Oxidation Steam Reforming of Ehanol (siglas en inglés)
POE:	Partial Oxidation of Ethanol (siglas en inglés)
SRE:	Steam Reforming of Ethanol (siglas en inglés)
TCD	Termal Conductivity Detector (siglas en inglés)
TGA:	Termo-gravimetric Analisis (siglas en inglés)
Total Cat	Catalizador Total

RESUMEN

El hidrogeno representa una gran alternativa como vector energético, debido a sus propiedades fisicoquímicas, sus facilidades técnicas y su viabilidad ambiental. Aunque cuenta con varias rutas de obtención, la reacción OSRE resulta llamativa puesto que su materia prima (etanol) cuenta con una gran disponibilidad y facilidades operativas, además de integrar las cualidades de las reacciones SRE y POE.

El grupo de investigación ESCA ha venido trabajando con catalizadores de metales de transición con precursor de hidrotalcita. Sin embargo, no se cuenta con estudios previos enfocados hacia su extrusado (presentación comercial más común para estos catalizadores heterogéneos). El presente trabajo busca realizar una evaluación preliminar del extrusado de un catalizador de Ni-Co con precursor de hidrotalcita para la reacción OSRE.

Se describe dos métodos para sintetizar un catalizador extrusado desde su presentación en polvo. El primero con la hipótesis de obtener un pellet 100% catalizador, que asemeje su desempeño catalítico a su presentación en polvo; mientras que el segundo, con la adición de aglutinante, pretende mejorar sus propiedades mecánicas.

Mediante pruebas de caracterización como la fisorción de N₂, DRX y TGA se estudia algunas de las propiedades fisicoquímicas, además de implementar pruebas de estabilidad mecánica para contemplar un posible escalamiento industrial.

La evaluación del desempeño catalítico fue desarrollada en un reactor tubular de lecho fijo donde se compararon resultados de conversión de etanol y selectividad a hidrogeno entre los catalizadores. El mejor pellet obtenido tuvo una relación 15:85 aglutinante/catalizador en vista de su desempeño catalítico y estabilidad mecánica presentada.

Palabras clave: Catálisis Heterogénea, Reacción OSRE, Hidrógeno, Extrusado, Pellet, Aglutinante, Desempeño Catalítico, Estabilidad Mecánica.

INTRODUCCIÓN

Entre los grandes retos que impone el actual y el futuro desarrollo de la humanidad se identifican dos íntimamente relacionados. De un lado, el continuo incremento por la demanda de energía y, de otra parte, la urgente necesidad de afrontar el cambio climático. Lo segundo impone fuertes condiciones a lo primero. En efecto, la actual canasta energética mundial señala claramente la dependencia de fuentes fósiles en más del 85% del consumo total, mientras que la proyección indica que dicha dependencia seguiría por lo menos entre dos a tres décadas más, con el agravante de que esta opción contempla ya limitadas reservas y que en un relativo corto tiempo podrían ser insuficientes frente a la demanda. Este escenario ha provocado, particularmente desde hace un par de décadas, políticas a nivel mundial orientadas al desarrollo de fuentes alternativas que no solamente contribuyan a suplir energía, sino que sean al máximo limpias y eficientes conforme a normas ambientales estrictas enmarcadas en mitigar los efectos del cambio climático. [1]

Está claro que la solución, al menos a corto plazo, es poder contar con una gama de opciones simultáneas de fuentes energéticas. Entre ellas se destaca el hidrógeno que ha sido postulado como un vector energético esencial en el futuro dada la alta eficiencia que puede llegar a tener y las emisiones libres de contaminantes atmosféricos.

La producción de hidrógeno no es nueva. Por el contrario, dados sus múltiples usos en distintos sectores industriales, desde hace buen tiempo se han desarrollado varios procesos tanto desde fuentes fósiles como renovables para su obtención. Dentro de estos últimos, la obtención de hidrógeno a partir de procesos de conversión de alcoholes provenientes de biomasa ha llamado mucho la atención y entre ellos se destacan procesos catalíticos como el reformado de etanol, la oxidación parcial de etanol y, más recientemente, el reformado oxidativo de etanol (OSRE por sus siglas en inglés) que combina los dos procesos anteriores.

El grupo de investigación Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA)* ha venido trabajando, en una de sus líneas de investigación, el proceso OSRE para el cual ha desarrollado, entre otros, catalizadores de níquel y de níquel-cobalto a partir de hidrotalcita (HT) como precursor. Esto ha

derivado en distintas publicaciones que reportan catalizadores muy promisorios con interesante desempeño catalítico.

*Adscrito al Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Clasificado en categoría A1 en ScienTi – Minciencias (COL0071131). El grupo centra su atención en temas de investigación relacionados con la química del estado sólido aplicada al diseño y transformación a nivel atómico y molecular de estructuras sólidas con potencial catalítico en procesos que involucren impacto ambiental.

Los catalizadores hasta ahora reportados son esencialmente en forma de polvo y evaluados a escala laboratorio, donde su tamaño de partícula le otorga una gran área superficial y una buena transferencia de masa. No obstante, con miras a ir estudiando posibles escalados, es necesario pasar a catalizadores con presentaciones de interés industrial como el peletizado. En consecuencia, esto conlleva a evaluar factores asociados a los fenómenos de transporte, como las caídas de presión que cobran mayor relevancia debido al manejo de flujos considerablemente mayores. La peletización de catalizadores puede contribuir a disminuir las caídas de presión y a mejorar la disipación de calor en el sistema y promueve una mayor estabilidad que respalda la viabilidad del proceso y las facilidades operativas.

El presente trabajo de grado orientó esfuerzos en el estudio de bases preliminares para el diseño, síntesis y caracterización de catalizadores Ni-Co extrusados y su evaluación catalítica en el proceso OSRE para la obtención de H₂.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La creciente demanda energética y la constante búsqueda por energías limpias para solventar el impacto ambiental ocasionado por la dependencia de combustibles fósiles ha generado distintas e interesantes opciones para la transición energética que se está empezando a implementar en el mundo.

Recurrentes investigaciones han postulado el H₂ como un vector energético central en el futuro cercano, de mediano y de largo plazo en la dupla energía - cambio climático. En este contexto, las distintas vías de obtención de hidrógeno más prometedoras son aquellas derivadas de la biomasa, particularmente de bio alcoholes.

Entre dichas vías, la obtención de H₂ a partir de la reacción de reformado con vapor oxidativo de etanol (OSRE) ha llamado bastante la atención y ha sido ampliamente reportada en la literatura especializada. Esto permite contar con buena parte del conocimiento fundamental como la termodinámica, la cinética y el mecanismo de reacción. De otro lado, aunque se cuenta con un abanico de condiciones experimentales de la reacción y de aproximaciones a las principales propiedades que deben caracterizar al catalizador para este proceso, aún hay controversia frente al papel específico de los sitios activos implicados y sus posibles correlaciones. La presentación de los catalizadores reportados hasta el momento es en forma de polvo, con lo cual se han generado los estudios fundamentales mencionados y han sentado las bases esenciales para explorar opciones de escalados, que contribuirá también a la comprensión del papel de los sitios activos referidos antes.

En dicho contexto, el grupo ESCA ha venido implementando, entre otros, catalizadores en polvo de Níquel-Cobalto obtenidos a partir de hidrotalcitas. Su exhaustiva caracterización físico-química y su potencial catalítico para la obtención de hidrógeno ha sido reportada. [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9]

A nuestro conocimiento, no existen reportes de catalizadores extrusados evaluados en el proceso OSRE para la obtención de hidrógeno, lo cual debe ser considerado como etapa de un posible futuro proceso de escalado del sistema catalítico.

Este trabajo pretende dar inicio a la exploración de condiciones que permitan desarrollar a futuro catalizadores extrusados para el proceso OSRE. Para ello, se ha tenido en cuenta catalizadores en polvo reportados por el grupo ESCA el punto de partida en el diseño experimental y la obtención de catalizadores Ni-Co extrusados para su evaluación en el desempeño catalítico de la reacción OSRE.

En consecuencia, el problema que aborda el presente trabajo centrará su atención en la pregunta:

¿Cuáles son los efectos que genera implementar un extrusado en forma de pellet de un catalizador de níquel-cobalto en matriz tipo hidrotalcita que opera en un reactor de lecho fijo para la reacción de reformado con vapor oxidativo de etanol, en cuanto a su desempeño catalítico?

Para solucionar el problema principal de este trabajo es necesario responder las siguientes preguntas secundarias:

- ¿Qué proceso se debe llevar a cabo para desarrollar un extrusado de peletización a partir de un catalizador en polvo?
- ¿Cuáles características fisicoquímicas tiene un catalizador extrusado con fase activa de níquel-cobalto en matriz tipo hidrotalcita?
- ¿Qué diferencias conlleva implementar catalizadores con forma definida mediante extrusado respecto a su presentación en polvo?

1.1 Justificación

La influencia del cambio climático sobre la salud humana se hace cada vez más notoria, desencadenando diversas complicaciones originadas por drásticas variaciones en la temperatura media, presencia de material particulado, sequías, incendios e inundaciones, entre otras. [10] Son

múltiples estrategias las que se han planteado para amortiguar el impacto del cambio climático; entre ellas está el uso de fuentes de energías renovables que contribuyan a la transición que busca eliminar una dependencia tan arraigada sobre los combustibles fósiles, los cuales aportan la mayor cantidad de contaminantes. [11]

El uso de H₂ como vector energético tiene una gran proyección para suplir parte de la demanda energética global. [12] [13] Además de su evidente viabilidad con el medio ambiente, sus propiedades fisicoquímicas y su valor energético específico lo hace destacar sobre otros tipos de combustible convencionales.

Existe una amplia gama de métodos para la obtención de hidrógeno [11] [14] [15] destacándose el reformado de gas natural y la electrólisis. Sin embargo, para el primer método se sigue trabajando con un combustible fósil que presenta dificultades técnicas en su almacenamiento, distribución y transporte; mientras que la electrólisis aun siendo un método limpio resulta ser costoso.

Esto ha llevado a implementar alternativas con otras materias primas como el etanol. La primera reacción implementada fue el reformado de etanol (SRE) que permite obtener hidrógeno en gran proporción, pero sus condiciones de reacción que requieren altas temperaturas, promueven la deposición de carbono sobre la superficie del sólido provocando la desactivación del catalizador. Para mitigar este efecto de la temperatura, se propuso la oxidación parcial de etanol (POE) en donde se inhibe en gran medida la deposición de carbono sobre el catalizador, pero no se produce la misma cantidad de hidrógeno en la SRE. Como consecuencia, reuniendo los beneficios de ambas reacciones y compensando sus limitaciones, surge la reacción de reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE).

Estos procesos de reformado son gobernados fundamentalmente por el tipo de catalizador utilizado en conjunto con las condiciones termodinámicas de la reacción. Los catalizadores más reportados corresponden a sólidos compuestos por metales u óxidos metálicos soportados y su presentación es en polvo.

La modificación del catalizador utilizando técnicas como el extrusado para darle una forma más definida y viable para su implementación en la industria, resulta más llamativa que los catalizadores presentados en polvo. Para ello es necesario que los catalizadores con forma definida empleando el extrusado conserven la mayor parte de su desempeño catalítico (actividad, selectividad y estabilidad). A nuestro conocimiento, hasta la fecha no se han reportado modificaciones mediante técnicas de extrusado para catalizadores en la reacción OSRE; abordar este tipo de técnicas amplía el panorama sobre nuevos estudios enfocados a la producción de hidrógeno mediante esta vía de obtención.

Del mismo modo, la estrategia experimental en un trabajo exploratorio como el presente, invita a que las primeras formas a estudiar sean las más elementales evitando un alto grado de complejidad durante su procesamiento. Los pellets son una alternativa favorable debido a sus ventajas, tanto en la facilidad del proceso de obtención respecto a otros extrusados, como en su resistencia mecánica y la disminución de las caídas de presión en el reactor.

De los procesos catalíticos implementados en la industria, el 90% corresponden a catálisis heterogénea, es decir contemplan un catalizador sólido en contacto con una fase fluida. Las características de la corriente de alimentación con respecto a la corriente de salida cambian radicalmente, ya que los sitios activos del catalizador juegan un papel trascendental en los rendimientos y selectividad de las especies involucradas. Es necesario considerar que deben existir ajustes adicionales respecto a las condiciones de operación en el lecho de reacción para obtener resultados satisfactorios.

La ingeniería química juega un papel clave en el estudio de estas condiciones y aporta herramientas para lograr valores óptimos en el proceso, considerando los catalizadores como un material de alta complejidad tecnológica que gobierna procesos fundamentales en términos de eficiencia (conversión, selectividad y estabilidad) para la obtención del respectivo producto de interés respondiendo simultáneamente por contribuir a procesos altamente compatibles con el medio ambiente.

A nivel nacional, Minciencias y Ecopetrol se unen para desarrollar tecnologías, de cara a la transición energética, donde se ha planteado el aprovechamiento del hidrógeno como combustible limpio a partir del diseño de un piloto de hidrógeno verde a mediano plazo. [16] [17]

1.2 Objetivos

Para el trabajo de grado se plantean los siguientes objetivos:

1.2.1 Objetivo general

Evaluar el extrusado en pellet de un catalizador con fase activa de níquel-cobalto en una matriz tipo hidrotalcita para la reacción de reformado con vapor oxidativo de etanol en un reactor de lecho fijo.

1.2.2 Objetivos específicos

- Reconocer los parámetros más relevantes que determinan el extrusado de un catalizador con fase activa Ni-Co en matriz tipo hidrotalcita a partir de su presentación en polvo.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de un catalizador extrusado con fase activa de Ni-Co en matriz tipo hidrotalcita haciendo uso de las respectivas técnicas de caracterización.
- Comparar el desempeño catalítico de un catalizador extrusado con fase activa de níquel-cobalto en matriz tipo hidrotalcita respecto a su presentación en polvo, identificando sus parámetros más relevantes durante la evaluación catalítica.

2. MARCO TEÓRICO

Se debe tener en cuenta los conceptos básicos de la producción de hidrógeno y su obtención vía catalítica, así como los del extrusado o conformado del catalizador, que jugaran un papel importante en el desarrollo del proyecto.

En general, toda la energía que se utiliza en la actualidad, como la eléctrica o térmica, e incluso sus fuentes como los combustibles o el hidrógeno, son producidos a partir de tres grandes fuentes primarias de energía: los combustibles fósiles, la energía nuclear y las energías renovables; siendo los primeros recursos como el carbón, el gas natural y el petróleo; mientras que dentro de las últimas se encuentran la energía solar, gravitacional, geotérmica y eólica.

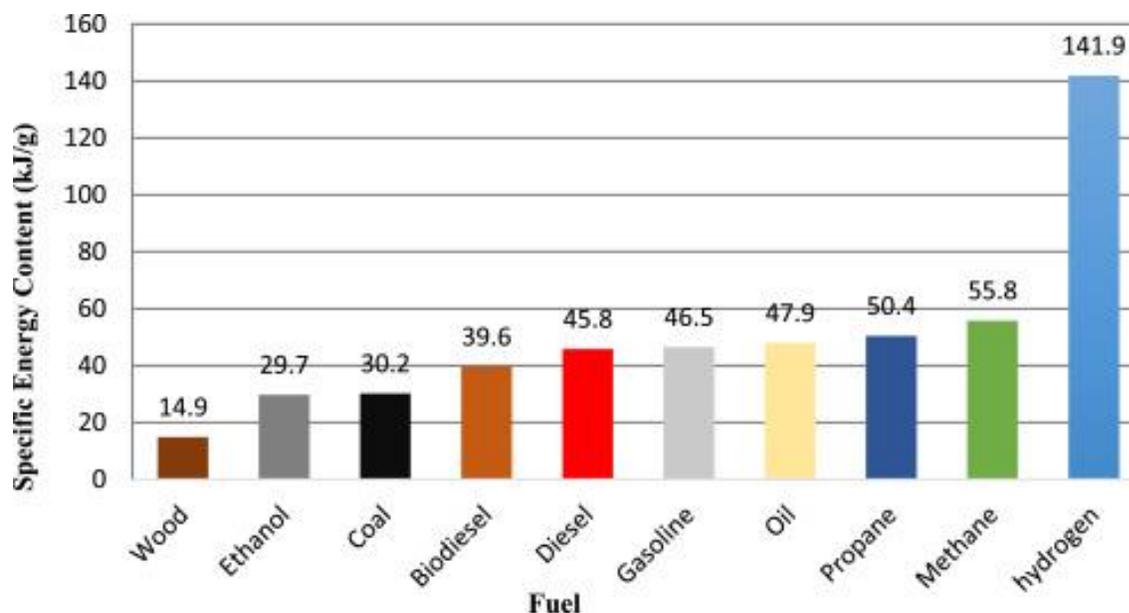
2.1 Hidrógeno como vector energético

El hidrógeno cuenta con una gran proyección a futuro, siendo catalogado por la comunidad científica como uno de “los generadores de energía del futuro”. [12] [13] El valor energético específico del hidrógeno destaca sobre otros combustibles convencionales, haciéndolo muy llamativo en cuanto a fines aplicativos (figura 1). El hidrógeno presenta un valor energético específico de 141,9KJ g⁻¹, [10] sobresaliendo en superioridad respecto a otros combustibles tradicionales como el diésel o la gasolina, llegando a triplicar su valor energético.

Una cualidad característica del hidrógeno es la alta eficiencia con la que puede ser implementado al generar pocas emisiones, permitiendo su uso en sectores como el transporte, la calefacción y la generación de energía, proyectándose a reemplazar eventualmente algunos de los combustibles tradicionales. Del mismo modo, es importante resaltar que el hidrógeno cuenta con propiedades electroquímicas destacables que le permiten ser implementado en celdas de combustible. El almacenamiento del hidrógeno viene en diferentes presentaciones: estado gaseoso cuando está sujeto en aplicaciones a gran escala, en forma licuada cuando se destina al transporte aéreo y en forma de hidruros metálicos en aplicaciones a pequeña escala. [10]

Figura 1.

Contenido de energía específico de algunos combustibles.



Nota. La gráfica muestra el contenido energético de algunos combustibles como el hidrógeno y algunos combustibles fósiles. Tomado de: F. Suleman, I. Dincer, and M. Agelin-Chaab, “Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options,” vol. 40, no. 21, pp. 6976–6987, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.123.

La mejor vía de obtención del hidrógeno y su almacenamiento más adecuado, han originado debates recurrentes en la comunidad científica, siendo el hidrógeno un campo de estudio que demanda numerosas investigaciones para el futuro. [11] [15] [12] [14]

2.2 Producción de hidrógeno

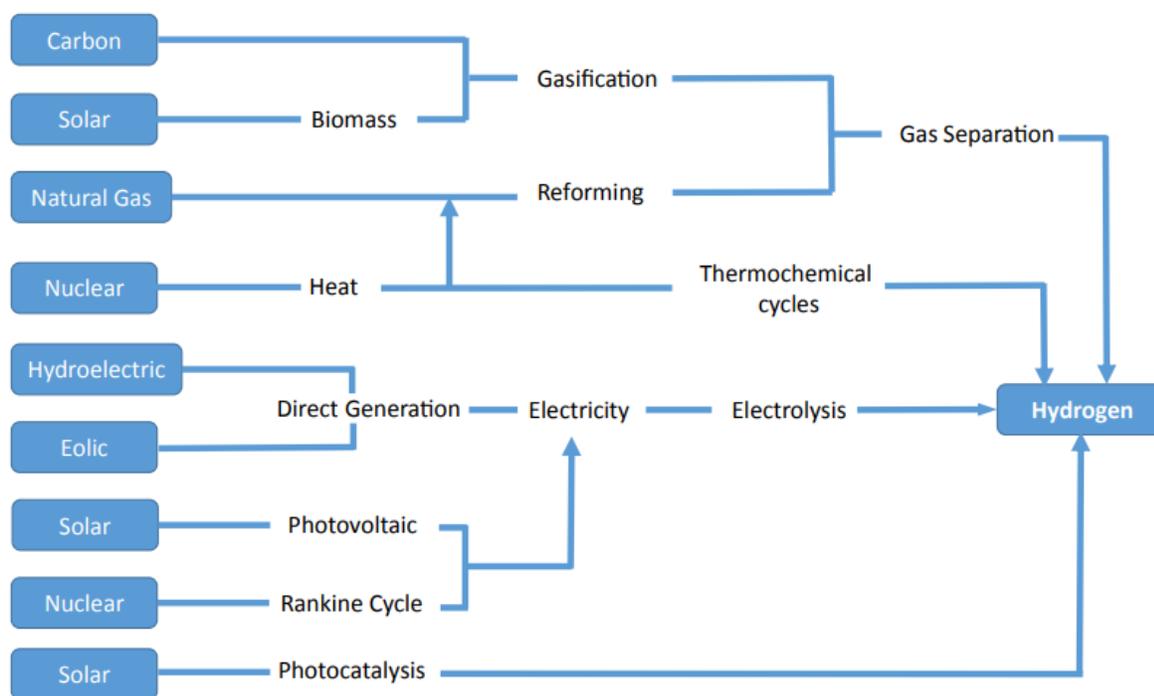
El hidrógeno no es una fuente primaria de energía, pero sí un portador de energía apto para el consumo. Esto quiere decir que, como se muestra en la figura 2, necesita ser producido mediante uno o varios procesos desde las fuentes primarias de energía.

Entre los principales sistemas están la gasificación del carbón o la biomasa, el reformado de gas natural, la energía nuclear por ciclos térmicos, la fotocatalisis, la electrólisis a partir de energía eólica, hidroeléctrica, celdas fotovoltaicas o el ciclo de Rankin, o, más recientemente con

procesos amigables con el medio ambiente que usan la biomasa como fuente primaria, a partir de la actividad metabólica bacteriana o el reformado de biocombustibles. [18]

Figura 2.

Tecnologías actuales más empleadas para producir hidrógeno.



Nota. La figura muestra diferentes tecnologías en la actualidad que se implementan para la producción de hidrógeno. Tomado de: A. López Ortiz, M. J. Meléndez Zaragoza, y V. Collins-Martinez, “Hydrogen production research in Mexico: A review,” vol. 41, no. 48, pp. 23363–23379, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.004.

En la actualidad casi la mitad del hidrógeno se obtiene del gas natural o del craqueo del petróleo, que tiene un alto costo energético en el proceso, y es llamado “hidrógeno negro”. Su contraparte, el “hidrógeno verde”, suele estar asociado a la electrólisis del agua, cuando la electricidad empleada es obtenida de energías renovables como la solar, eólica o geotérmica. [19]

2.2.1 Reformado con vapor de etanol (SRE)

El SRE fue el primer método reportado para la obtención catalítica de hidrógeno a partir de bioetanol. En este proceso el etanol reacciona a altas temperaturas con vapor para generar hidrógeno y dióxido de carbono. [20] La reacción se muestra a continuación:



El reformado con vapor de etanol es una reacción de naturaleza endotérmica en donde muchas reacciones secundarias son posibles. En los mecanismos de reacción se contemplan principalmente reacciones de deshidratación o deshidrogenación. Algunas rutas en esta reacción se pueden ver favorecidas respecto a otras dependiendo del catalizador que se emplee, generalmente se tratan de metales de transición. [21] Es importante resaltar que las aplicaciones de este proceso se llevan a cabo en reactores de lechos empacado, también conocidos como reactores de lecho fijo. [22]

La diversificación de las fuentes de producción de hidrógeno tiene enormes implicaciones energéticas y ambientales, por lo que el reformado con vapor de etanol es un proceso esencial que requiere más investigación.

2.2.2 Oxidación parcial de etanol (POE)

El POE es una reacción de naturaleza exotérmica que presenta tiempos de respuesta y arranques rápidos. Se trata de una combustión incompleta donde, en vez de reaccionar etanol con una corriente rica en oxígeno, se reacciona con un defecto de oxígeno obteniendo como producto una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. [23] La reacción se ilustra a continuación:



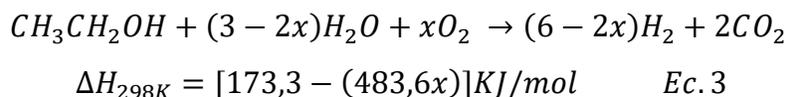
El reactor de POE es más compacto que el de un reformador de vapor ya que no se necesita la adición indirecta de calor. Entre las aplicaciones que se derivan de la oxidación parcial de etanol

se encuentran las pilas de combustible de los automóviles, ya que proporciona las características deseadas; en particular, el POE es muy atractivo para las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) porque no se requieren más pasos de purificación, lo que reduce los costos del procesador de combustible. [24]

2.2.3 *Reformado con vapor oxidativo de etanol (OSRE)*

La reacción OSRE combina las características otorgadas de los métodos reformado con vapor de etanol (SRE) y la oxidación parcial de etanol (POE) y se considera como la reacción más promisoría debido a sus óptimos resultados respecto a su actividad catalítica. Este proceso sigue el mismo mecanismo que el SRE pero con un ambiente químico propicio como el POE, combinando los dos procesos para realizar de manera auto-sostenible la reacción y maximizar la producción de hidrógeno en el proceso. [9]

La reacción depende de la mezcla del vapor con respecto al oxígeno empleado, [2] [25] tal como se muestra en la siguiente ecuación.



La adición de oxígeno a la mezcla de agua y etanol disminuye el consumo de vapor en la reacción. Para el método de OSRE se han contemplado catalizadores procedentes de los metales nobles tales como Ru, Pt, Ir, Rh. También se ha propuesto trabajar con metales de transición para amortiguar dificultades respecto a costos y disponibilidad, encontrándose el Ni y el Co entre los metales propuestos debido a su alta actividad, abundancia y bajos costos. [26]

Como se ha mencionado, la reacción OSRE se da como solución a la desactivación de catalizadores por deposición de coque que presenta la reacción SRE, pero sin recaer en una baja producción de hidrógeno presente en la reacción POE. [25] La tabla 1 muestra una comparación entre los tres métodos de producción de hidrógeno a partir de etanol.

Tabla 1.

Parámetros comparativos de las rutas de reformado de etanol.

Parámetro	SRE	POE	OSRE
Temperatura de operación (°C)	600-800	200-400	450-550
Presión de operación (atm)	1	1	1
Rendimiento de H ₂ (%)	60-70	40-50	60-70
Gases de reacción	H ₂ O	O ₂	H ₂ O+O ₂
Catalizador	PtKCo/CeO ₂ Rh/La ₂ O ₂ -SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ CuNi/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	PtNi/ CeO ₂ Rh/SiO ₂	PtKCo/CeO ₂ Pt-Ni/CeO ₂ Ni/ CeO ₂ -ZrO ₂ Ni/Al ₂ O ₃
Ventajas	Buenos rendimientos hacia H ₂	Trabaja a bajas temperaturas	Impide la desactivación por la oxidación de los depósitos carbonáceos
Desventajas	Requiere elevadas temperaturas y se desactiva fácilmente	Los productos de reacción son gases contaminantes	Requiere mayor cuidado en las cantidades estequiométricas

Nota. La tabla realiza una comparación entre las rutas de producción de hidrogeno SER, POE y OSRE. Tomado de: C. A. Rodríguez Monroy, *Relación entre la movilidad de oxígeno y la actividad catalítica en el reformado de etanol con vapor oxidativo*, monografía magistral. Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2017.

2.3 Reactor catalítico

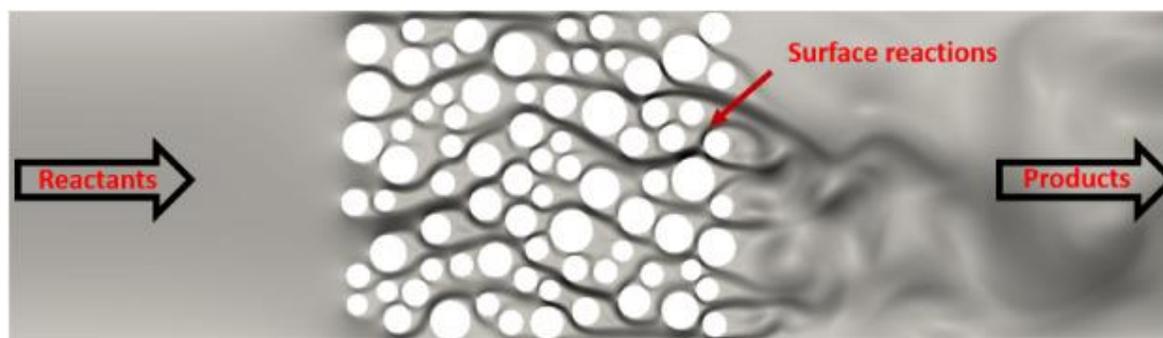
Un reactor catalítico es un equipo cuya función es poner en contacto el catalizador y los reactivos para que una reacción progrese de manera controlada.

2.3.1 Reactor de lecho fijo

Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador sólido inmovilizadas, y, por tanto, en íntimo contacto unas con otras. Esto se puede visualizar en la figura 3, donde las partículas (de color blanco) representan el catalizador donde las reacciones ocurren en su superficie, estos se hayan inamovibles en el reactor.

Figura 3.

Esquema de un reactor de lecho fijo.



Nota. La figura muestra el esquema de un reactor de lecho fijo implementado para la síntesis de etanol. Tomado de: D. Izbassarov et al., “A numerical performance study of a fixed-bed reactor for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation,” vol. 46, no. 29, pp. 15635–15648, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.031.

Características de las partículas y del lecho: las propiedades de la partícula de catalizador incluyen la composición química, que determina básicamente su actividad catalítica, y propiedades físicas como tamaño del conformado, forma, densidad y porosidad, que determinan la difusión de reactantes y productos. Son básicas para estimar la velocidad de reacción en la partícula. En general, se usan partículas originadas por extrusión o “pelletización”. Las más comunes son paralelepípedos, cilindros o esferas. En lechos fijos su tamaño es relativamente pequeño. Comúnmente, unos milímetros.

Fenómenos de transferencia de calor: el mecanismo principal de transferencia de calor en este tipo de reactores es la conducción térmica, que, debido a las bajas conductividades, se suele

trabajar con perfiles axiales y/o radiales de temperatura en el lecho. Dichos gradientes pueden presentar un problema para la estabilidad térmica del catalizador.

Con flujo axial de fluido, considerando si hay o no intercambio de calor, se distingue entre operación adiabática y no adiabática. La transferencia de calor entre un fluido caliente y un lecho fijo se realiza principalmente por conducción de calor

Fenómenos de transferencia de masa: cuando se estudian los fenómenos de difusividad en un reactor catalítico se deben tener en cuenta dos procesos de transferencia de masa: el primero es el que ocurre en la capa límite que rodea al catalizador, es decir, la zona donde la velocidad del fluido se ve perturbada por el sólido; y el segundo es el que ocurre dentro del catalizador, es decir en sus poros.

Tanto la difusión interna como la externa se explican a través de los pasos que se llevan a cabo en la reacción catalítica, [27] que se muestran en la figura 2 y son descritos a continuación:

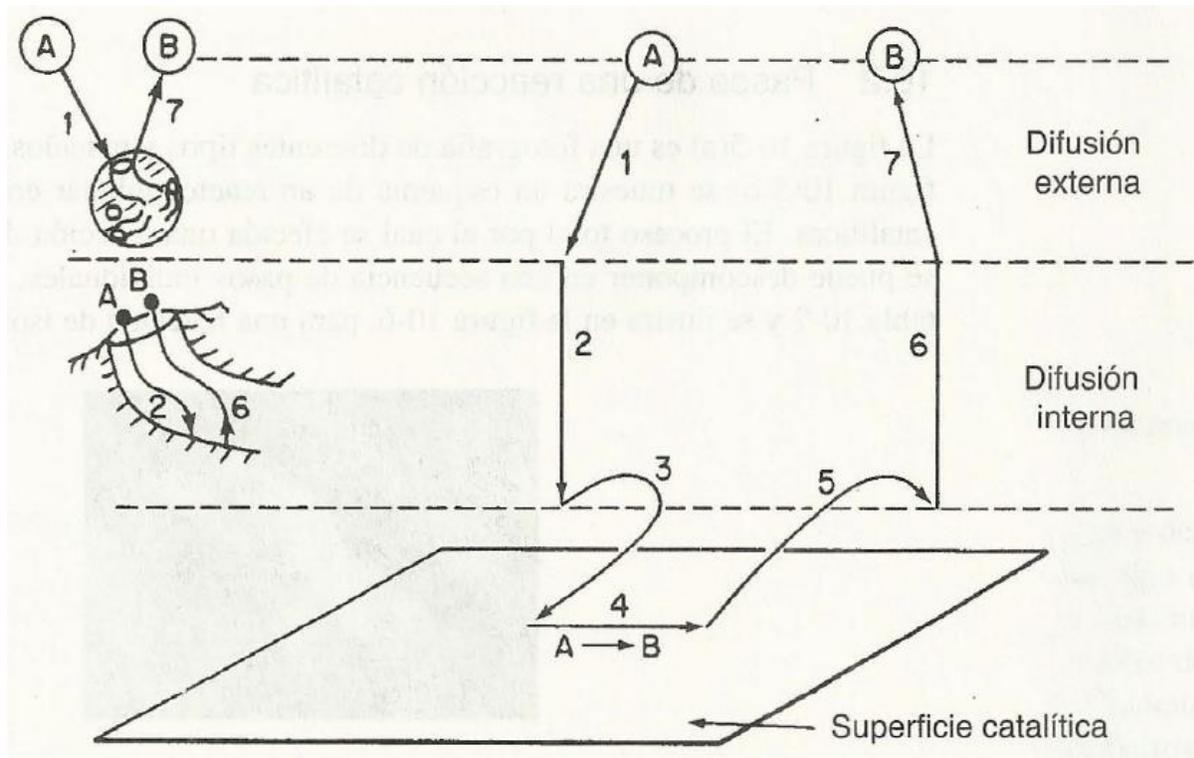
1. Transferencia de masa (difusión) del o los reactivos (por ejemplo, especie A) desde el seno del fluido a la superficie externa de la partícula de catalizador.
2. Difusión del reactivo de la boca del poro, a través de los poros del catalizador, hacia la superficie catalítica interna.
3. Adsorción del reactivo A sobre la superficie del catalizador.
4. Reacción sobre la superficie de catalizador (por ejemplo, $A \rightarrow B$).
5. Desorción de los productos (por ejemplo, B) de la superficie
6. Difusión de los productos del interior de la partícula a la boca del poro en la superficie externa.
7. Transferencia de masa de los productos de la superficie externa de la partícula al seno del fluido.

Hay que resaltar que el fenómeno que controla el proceso interno será aquel que sea más lento entre el transporte de masa y la reacción química. Por ende, una alta velocidad de reacción o bajo coeficiente de difusión indica que el proceso será controlado por la difusión interna; mientras que una baja velocidad de reacción o alto coeficiente de difusión significa que el proceso será controlado por la reacción química. En este último caso se desprecian las resistencias a la

transferencia de masa. A partir del fenómeno que controla el proceso es posible obtener la ley de velocidad que representa la reacción catalítica.

Figura 4.

Pasos en una reacción catalítica heterogénea.



Nota. La figura muestra los 7 pasos que ocurren en una reacción catalítica heterogénea. Tomado de: H. S. Fogler y M. T. Aguilar Ortega, Elementos de ingeniería de las reacciones químicas (4a. ed.). México, D.F: Pearson Educación, 2008.

Relación entre las caídas de presión y la difusividad: aumentando el tamaño de partículas, se reduce el parámetro de caída de presión; por lo tanto, aumentan la velocidad de reacción y la conversión. Sin embargo, cuando los efectos de difusión interpartícula son importantes en las partículas del catalizador, no siempre ocurrirá un incremento de conversión al aumentar el tamaño de partícula.

Para partículas de mayor tamaño, se requiere más tiempo para que determinado número de moléculas de reactivo y de producto se difundan entrando y saliendo de las partículas del

catalizador donde experimentan la reacción (como se muestra en la figura 2). En consecuencia, la velocidad de reacción específica disminuye al aumentar el tamaño de partícula, reduciendo a la vez la conversión. Para partículas de diámetro pequeño, la constante de velocidad, k , es grande y tiene su valor máximo, pero la caída de presión también es alta, produciendo menor velocidad de reacción. Con partículas de diámetro grande, la caída de presión es baja, pero también lo son la constante de velocidad, k , y la velocidad de reacción, por lo cual la conversión es baja. Por lo tanto, se observa baja conversión con diámetros de partículas grandes o pequeños y se alcanza un óptimo en etapas intermedias.

2.4 Extrusado de catalizadores

El extrusado de catalizadores se refiere a su moldeado, ya sea a partir de su presentación en polvo o desde la misma síntesis sin una previa molienda. De esta forma, la forma final dependerá del molde usado o la técnica que se implemente, existiendo una multitud de formas geométricas como esferas, cilindros, cilindros huecos, cilindros de orificios múltiples o extrusados de múltiples lóbulos. [28]

En lugar de los catalizadores en polvo, los catalizadores heterogéneos extruidos presentan un gran potencial y son muy atractivos debido a su estructura conformada con diferentes formas geométricas con las que se puede crear un material macroporoso con mesoporos que conectan grupos de soportes de catalizador. Además, los catalizadores más grandes extruidos presentan buenas propiedades mecánicas y permiten una recuperación más fácil del medio racional para la regeneración, lo que resulta en excelentes catalizadores para varias aplicaciones. [29]

El empleo de los catalizadores extrusados suponen una gran ventaja cuando estos son implementados en reactores de lecho fijo, debido a que minimizan la caída de presión por un lado y maximizan las tasas de transporte de masa y calor por otra parte. [28]

2.4.1 Peletización

Los pellets deben diseñarse para ser mecánicamente estables cuando se someten a tensiones térmicas y mecánicas durante el funcionamiento. La calidad de los catalizadores de pellets está influenciada por los atributos de las partículas (por ejemplo, el tamaño de las partículas del polvo), la acción de los aditivos (como aglutinantes, lubricantes y modificadores). Este tipo de extrusados es ampliamente utilizado a escala industrial. [30]

El uso eficaz de catalizadores porosos en forma de pellet depende de cinco aspectos esencialmente: las dimensiones del pellet, la distribución y conectividad del tamaño de los poros, las propiedades de difusión de las moléculas que experimentan la reacción, la velocidad de la reacción catalítica y, las condiciones de contorno en la superficie del gránulo, como la temperatura, la concentración y el campo de velocidad. [28]

3 METODOLOGÍA

El proyecto comprendió tres (3) etapas experimentales que se desarrollaron para evaluar el extrusado en pellet de un catalizador de Ni-Co en la reacción OSRE, estas fueron: síntesis y conformado del catalizador, caracterización, y evaluación catalítica.

3.1 Síntesis y conformado del catalizador

Con el propósito de lograr el objetivo del trabajo, el punto de partida fue un catalizador tipo Ni-Co en polvo previamente reportado por el grupo ESCA [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] y mejorado como parte de una tesis de doctorado en ejecución; [25] además de representar gran parte de la metodología para la síntesis de la hidrotalcita y del catalizador. El criterio de selección del catalizador fue esencialmente en función de su desempeño catalítico y fue utilizado como referencia comparativa con el mismo catalizador, pero sometido al proceso de peletización aplicados en el presente trabajo.

A fin de sintetizar el catalizador, se tuvo en cuenta que el catalizador tiene como precursor a la hidrotalcita, que no solo tiene la función de soportar los óxidos mixtos (catalizador), sino que tiene una influencia en el desempeño catalítico. Es posible adquirir una HT comercial, sin embargo, en este proyecto era recomendable sintetizarla en conjunto con los metales, para que durante la coprecipitación se diera origen a la matriz característica que soporta dichos metales en el catalizador. Para ello se dispusieron los siguientes reactivos que conforman la estructura del catalizador:

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Así mismo, para garantizar la formación del sólido en la solución a preparar, se contó con un agente precipitante como el carbonato de potasio (K_2CO_3) y una base fuerte como el hidróxido

de sodio (NaOH) que promueve un medio básico para garantizar la estabilidad del precipitado que se iba formando.

Para la preparación de las soluciones, teniendo noción de la cantidad a preparar de cada reactivo, se tuvieron como referencia las siguientes relaciones estequiométricas:

$$\frac{M^{+2}}{M^{+3}} = 3 \quad Ec. 4$$

$$\frac{Ni^{+2} + Co^{+2}}{Mg^{+2}} = 0.5 \quad Ec. 5$$

$$\frac{M^{+2} + M^{+3}}{CO_3^{-2}} \quad Ec. 6$$

Donde la ecuación 4 representa la relación entre iones metálicos divalentes/trivalentes; la ecuación 5 es la relación entre metales divalentes presentes en el sólido; y la ecuación 6 representa la relación entre los metales presentes en el sólido y los iones carbonato.

Para conocer la cantidad a preparar de la sal de magnesio, se partió de 50mmol de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$$50mmol Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \frac{0.25641g}{1mmol} = 12.8205g Mg(NO_3)_2 \quad Ec. 7$$

Teniendo en cuenta la ecuación 5, se halló la cantidad de milimoles que aportan el Níquel y Cobalto que tienen una relación molar 1:1, y de esta manera se estimó la cantidad a pesar.

$$\frac{Ni^{+2} + Co^{+2}}{50mmol} = 0.5 \quad Ec. 8$$

$$Ni^{+2} + Co^{+2} = 25mmol \quad Ec. 9$$

$$12.5\text{mmol } Ni(NO_3)_2 * 6H_2O \frac{0.29081}{\text{mmol}} = 3.6351\text{g } Ni(NO_3)_2 \quad \text{Ec. 10}$$

$$12.5\text{mmol } Co(NO_3)_2 * 6H_2O \frac{0.29104\text{g}}{1\text{mmol}} = 3.6380\text{g } Co(NO_3)_2 \quad \text{Ec. 11}$$

Sabiendo que el Aluminio es el único ion metálico trivalente presente en el sólido, se halló sus moles y cantidad a pesar respectivamente partiendo de la ecuación 4.

$$\frac{75\text{mmol}}{M^{+3}} = 3 \quad \text{Ec. 12}$$

$$M^{+3} = 25\text{mmol } Al(NO_3)_3 * 9H_2O * \frac{0.37516\text{g}}{1\text{mmol}} = 9.3783\text{g } Al(NO_3)_3 \quad \text{Ec. 13}$$

Se calculó la cantidad de carbonato de potasio a preparar partiendo de la ecuación 6 y sabiendo que la concentración de agente precipitante debe ser 0,3 M, se halló la cantidad de volumen de K_2CO_3 .

$$\frac{100\text{mmol}}{1.3} = 76.9231 \text{ } K_2CO_3 \quad \text{Ec. 14}$$

$$76.9231\text{mmol } K_2CO_3 * \frac{0.13621\text{g}}{1\text{mmol}} = 10.4777\text{g} \quad \text{Ec. 15}$$

$$76.9231\text{mmol } K_2CO_3 * \frac{1\text{L}}{300\text{mmol}} = 256.41\text{mL } K_2CO_3 * \quad \text{Ec. 16}$$

Así pues, las cantidades de nitratos (descritas en las ecuaciones 7, 10, 11 y 13) fueron pesadas y adicionadas lentamente a la solución de K_2CO_3 . (ecuación 16), así como una solución de NaOH 1M para regular el pH entre 10,5 y 11, como se muestra en la figura 5. Cabe aclarar que estas cantidades fueron pesadas en una balanza Shimadzu AUW120.

Figura 5.

Síntesis del catalizador.



Nota. La fotografía muestra la preparación de la solución de carbonato de potasio, nitratos e hidróxido de sodio. En el beaker se encuentra la solución de K_2CO_3 , en la parte superior derecha se encuentra una bolsa con líquido marrón la cual es la que suministra la mezcla de nitratos y atrás de esta se encuentra la bolsa con la solución de $NaOH$.

Una vez preparada y lista la solución, se sometió a un envejecimiento asistido con microondas (MW) como muestra la figura 6 y finalmente a la separación del sobrenadante. Con esta última etapa se buscó retirar el agua libre que contenía la mezcla, reduciendo su humedad y facilitando su conformado.

Figura 6.

Coprecipitación asistida con microondas (MW).



Nota. La fotografía muestra la coprecipitación asistida con microondas (MW) de la solución de K_2CO_3 , nitratos y $NaOH$.

Posteriormente, el gel fue extrusado y conformado, luego pasó a un proceso de secado y finalmente una calcinación.

En cuanto al extrusado, la HT sintetizada por coprecipitación podía ser conformada antes de secar y calcinar (método 1), logrando como hipótesis un pellet compuesto en su totalidad por catalizador (óxidos mixtos con precursor de hidrotalcitas). De igual forma, y con la intención de obtener un pellet con mejores características mecánicas, podía agregarse aglutinante posterior al secado de la síntesis de HT (método 2), con lo cual se hizo necesario una nueva adición de agua para la incorporación de la hidrotalcita con los metales que se oxidarán y el aglutinante, así como posteriores secado, conformado y calcinación.

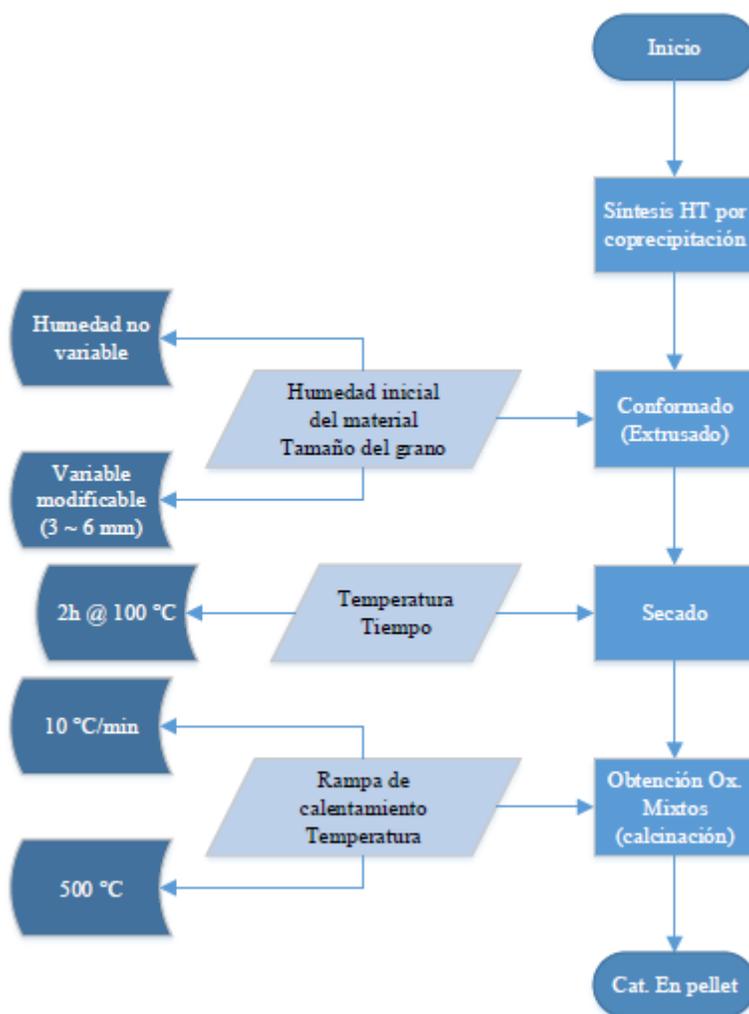
Estos dos métodos son descritos a continuación:

3.1.1 Método 1

El primer proceso que se realizó tiene como base elaborar un catalizador con una mayor superficie activa al no implementar ningún aglutinante para la conformación, como se muestra en la figura 7.

Figura 7.

Diagrama de bloques general del primer método de la preparación del catalizador extrusado.



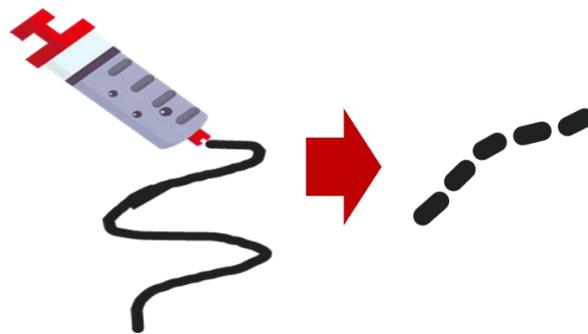
Nota. La figura muestra los pasos para la síntesis del catalizador extrusado por el primer método, así como la variable que se modificará para el diseño de experimentos.

Se parte de la síntesis de la hidrotalcita por el método de coprecipitación asistida por microondas (MW), como se había especificado anteriormente. Con este procedimiento se obtuvo un gel que se sometió a un proceso de extrusado.

El procedimiento del extrusado y conformado se desarrolló a partir de jeringas para obtener un cilindro largo del diámetro del instrumento, como se muestra en la figura 8, el cual se cortó para conseguir cilindros cortos (en forma de pellet) cuyo largo era aproximadamente igual al diámetro. Cabe aclarar que las medidas iniciales (de diámetro y longitud del cilindro) se verían reducidas al final de la síntesis, debido a que el sólido fue sometido a procesos de secado y calcinación donde se presentaba una pérdida de masa.

Figura 8.

Proceso de extrusado con jeringa.



Nota. La figura muestra la manera en que se desarrolla el proceso de extrusado con jeringa para obtener un cilindro largo.

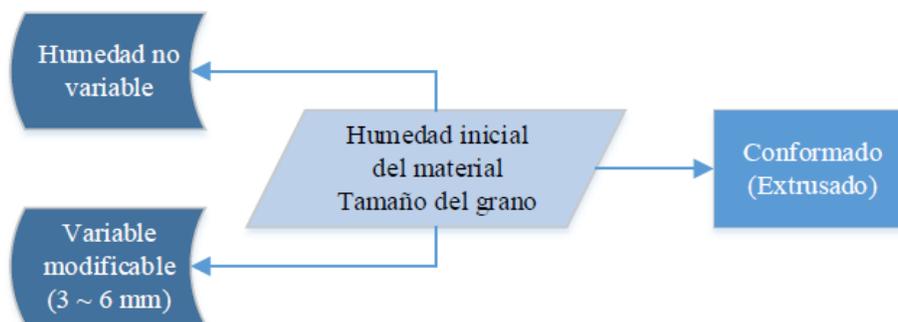
Posterior al conformado, se realizó un proceso de secado en un horno a condiciones específicas, donde existe una pérdida de masa a causa de la eliminación de humedad. Finalmente, se desarrolló un proceso de calcinación para obtener los óxidos mixtos en una mufla.

Las variables más importantes durante el proceso de conformado son la humedad inicial y el tamaño de grano. En la figura 9, donde se realiza un acercamiento a la figura 7, se indica que la

humedad no era una variable a estudiar, puesto que era la obtenida después del proceso de síntesis de la HT con los metales de transición.

Figura 9.

Variables del conformado (extrusado) del primer método.



Nota. La figura realiza un zoom al proceso y variable que se estudiará durante el primer método de conformado.

En cuanto al tamaño, según se reporta en la bibliografía, un punto de partida para esta variable puede ser 0,5 cm. [31] [28] [32] Así pues, se estima obtener tres (3) diferentes diámetros: 3 mm, 6 mm y uno intermedio; como se muestra en la figura 9.

La influencia de este parámetro se estudió con respecto al desempeño catalítico, puesto que es una de las variables que están directamente relacionadas cuando se trabaja con reactores catalíticos que presentan caídas de presión. Esto se evidencia en la ecuación de Ergun (Ec. 17) en la que se relaciona la caída de presión de una corriente que pasa por un lecho catalítico con el tamaño de partícula, y que es una de las base para la ecuación de diseño de un reactor de lecho fijo (balance de momentum) [27], junto con los otros balances (de masa y de energía).

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{G}{\rho g_c D_p} \left(\frac{1-\phi}{\phi^3} \right) \left[\overbrace{\frac{150(1-\phi)\mu}{D_p}}^{\text{Término 1}} + \overbrace{1,75G}^{\text{Término 2}} \right] \quad \text{Ec. 17}$$

El secado no fue estudiado como un factor determinante en el desempeño catalítico, por lo que se mantuvo sus condiciones constantes en cada experimento: 2h a 100°C. Según la literatura, estos parámetros se escogen teniendo en cuenta la estabilidad del catalizador, ya que con estas condiciones no presentaba ningún cambio apreciable en su morfología, además de cumplir el objetivo del secado: remover el exceso de humedad en el sólido. [4] [5] [6] [25] [33]

La obtención de óxidos mixtos se realizó mediante una calcinación, cuyas condiciones se pueden controlar. Las más relevantes son: la rampa de calentamiento y la temperatura de calcinación.

Un factor importante a considerar a la hora de programar las rampas de calentamiento es evitar una posible sinterización del catalizador para conservar su estabilidad. Con la revisión bibliográfica, se encontró que la rampa de calentamiento de 10°C/min es un patrón que se repite en los diferentes artículos relacionados con la programación de la rampa de calentamiento en el campo de la catálisis. La medida seleccionada para la rampa de calentamiento (10°C/min) se escogió basada en la selectividad final que tendría el catalizador hacia los productos de interés, puesto que se obtienen los mejores resultados catalíticos, además de conservar la estabilidad del catalizador. [4] [5] [6] [25]

La temperatura de calcinación (500°C), se escogió para destruir la estructura de la hidrotalcita y de esta manera formar los óxidos mixtos para darle las características deseadas al catalizador. [4] [5] [6] [25] [33]

3.1.2 Método 2

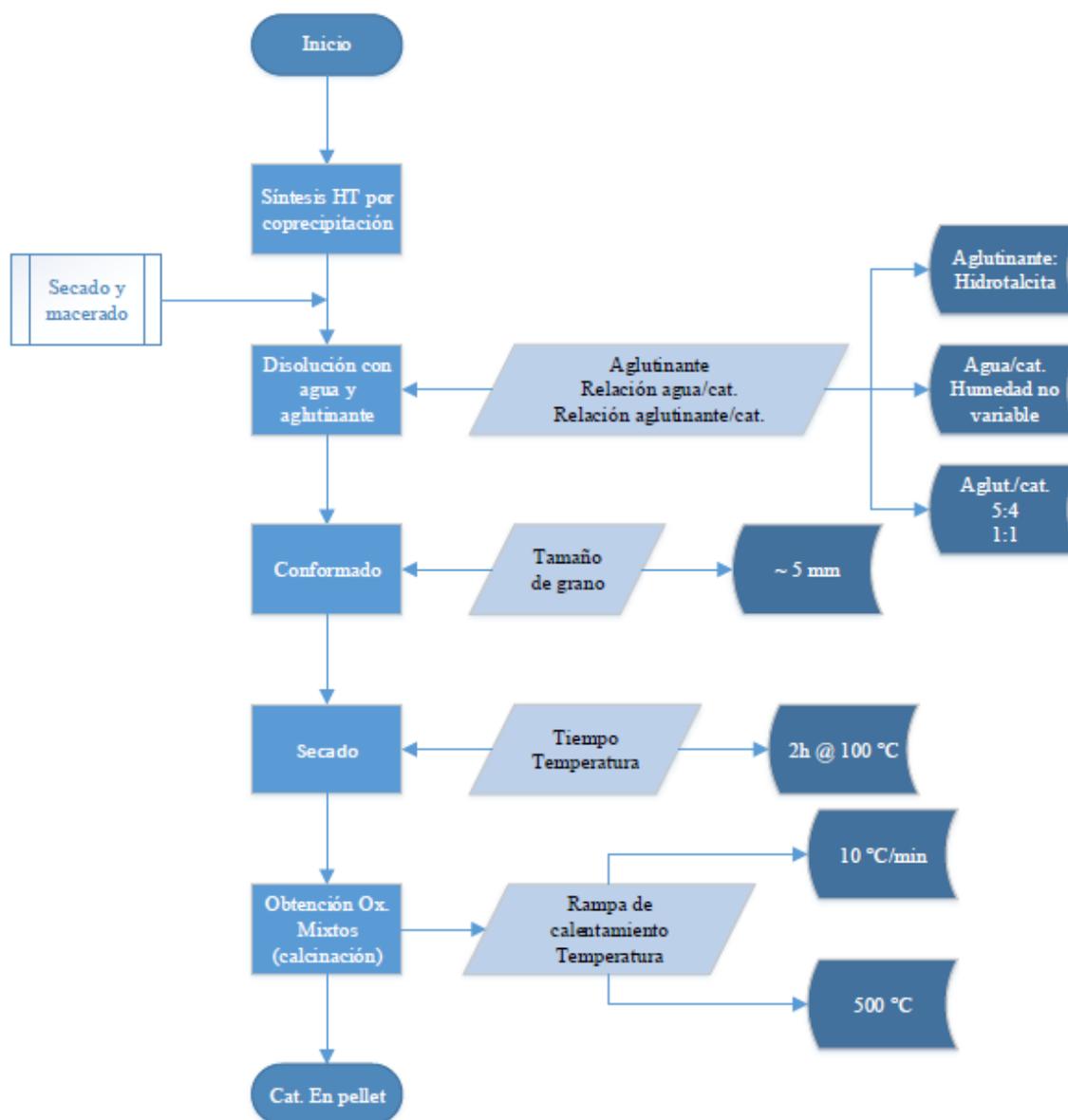
A diferencia del primer método, el segundo contaba con la presencia de un aglutinante para el conformado, con el fin de obtener una mejor consistencia en el gel que se extruye, y mayor estabilidad mecánica en los pellets. Este proceso se visualiza en la figura 10.

El proceso partió de la síntesis de la HT junto con los metales de transición que se iban a oxidar en la calcinación, similar a la primera etapa del método 1. Al gel obtenido, se le realizó un proceso de secado y macerado. El polvo resultante representaba el catalizador de todo el pellet, el cual se

mezcló con aglutinante HT (en polvo) y agua. Una vez tuvo la consistencia deseada, se procedió a realizar el conformado cilíndrico del pellet, esta vez sin variar los tamaños. Finalmente se realizó un segundo secado para remover los excesos de humedad en el pellet, seguida de una calcinación para obtener los óxidos mixtos de Ni-Co.

Figura 10.

Diagrama de bloques general del segundo método de preparación del catalizador extrusado.

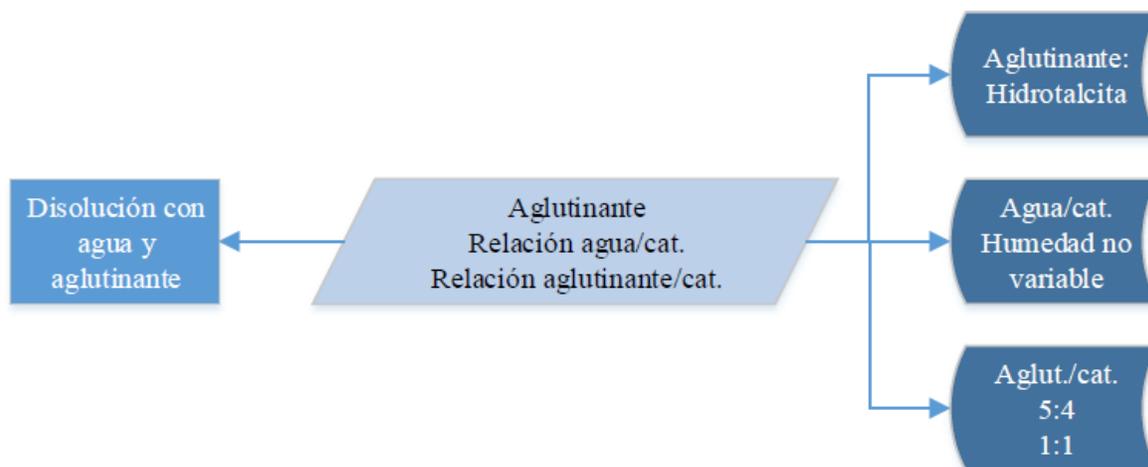


Nota. La figura describe los pasos que se seguirán para la síntesis de los catalizadores extrusados por el método 2.

Como muestra la figura 11, el aglutinante fue hidrotalcita (sin metales de Níquel y Cobalto, que son los catalizadores), puesto que otros usados como las arcillas y las zeolitas tienen carácter ácido que repercute en un efecto adverso al promover la deposición de coque sobre los sitios activos del catalizador, mientras que la HT, al ser parte del precursor del catalizador, presenta mayor afinidad contrarrestando el fenómeno anteriormente mencionado. [25] [34]

Figura 11.

Proporciones entre Catalizador, Hidrotalcita, agua y aglutinante (segundo método).



Nota. La figura realiza un zoom al proceso y variable que se estudiará durante el método de conformado.

Asimismo, el conformado del catalizador tuvo proporciones relacionadas con la cantidad de aglutinante y agua añadida respecto al catalizador hasta obtener la consistencia deseada. El agua está relacionada con la humedad inicial, la cual no se estudió; en contraposición, la relación de aglutinante será variada entre 1:1 a 5:4 aglutinante/catalizador.

No obstante, después de realizado los experimentos anteriores, se vio la necesidad de conformar otro pellet con una proporción que estuviera entre los de la figura 8 y los pellets del método 1, el catalizador tuvo una relación de aglutinante/catalizador de 15:85.

Finalmente, para la conformación en las jeringas, se decidió usar solo un tamaño de partícula puesto que esta variable se estudiaba en el método anterior. Asimismo, para el secado y la calcinación, etapas ya expuestas previamente.

3.2 Caracterización del catalizador

Se desarrollaron las siguientes pruebas de caracterización a los catalizadores:

3.2.1 Fisisorción de N₂

También conocida como sortometría, se realizó para conocer la morfología del catalizador y las características de los poros. Se llevó a cabo en el equipo ASAP 2020. Para ello, una muestra del catalizador se ingresó al puerto de desgasificación del equipo donde se hizo pasar una corriente de helio con una rampa de calentamiento que acondicionaba la celda hasta alcanzar la temperatura de desgasificación en determinado tiempo dependiendo de las características esperadas de la muestra, para luego aplicar la fisisorción de nitrógeno a 77K. El equipo arrojó resultados basados en el modelo digitado (modelo BET) para reportar los datos de área superficial y distribución de poro.

3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Con este ensayo se buscó estudiar la estructura cristalina del catalizador. Se desarrolló con el catalizador reducido en un equipo Shimadzu LabX XRD-6000 operando con una longitud de onda incidente de 1,54056 Å (Cu K α) y el escaneo para valores de 2θ se realizó entre 5° y 80°.

3.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó para comprobar una pérdida de masa frente a fenómenos térmicos en el catalizador. Para ello se dispuso de una muestra con una pequeña cantidad del catalizador post-reacción en el equipo TGA Q500, el cual tenía un flujo de aire de 60 ml/min, mientras iba pesando la muestra constantemente durante el proceso de calentamiento, desde la temperatura ambiente, hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. A partir de las gráficas obtenidas de temperatura contra masa y flujo de calor se calculó la cantidad de coque en el sólido.

3.2.4 Prueba de caída libre

Se realizó con el fin de estudiar la estabilidad mecánica del catalizador conformado, específicamente su deformación frente a una fuerza de impacto o choque. [35] [36] [37] Así pues, se midió la longitud de los pellets con los que se realizó la prueba, posteriormente se dejaron caer desde una altura fija (30 cm) dentro de una probeta de vidrio de 250 ml. Se determinó la resistencia a la rotura a partir del cambio de su estructura.

3.2.5 Prueba de abrasión

Se desarrolló con la finalidad de estudiar la estabilidad mecánica del catalizador conformado, específicamente su comportamiento frente a ambientes de desgaste mecánico y esfuerzos cortantes. Se contó con una lija de referencia P-150 para realizar el ensayo de abrasión, se dispusieron los pellets en sus diferentes conformaciones y se sometieron a fricción. Cabe aclarar que esta prueba era cuantitativa y buscaba hacer una comparación entre los pellets sin una medición exacta, además de tener un error humano asociado.

3.2.6 Prueba de lavado a solventes (H_2O)

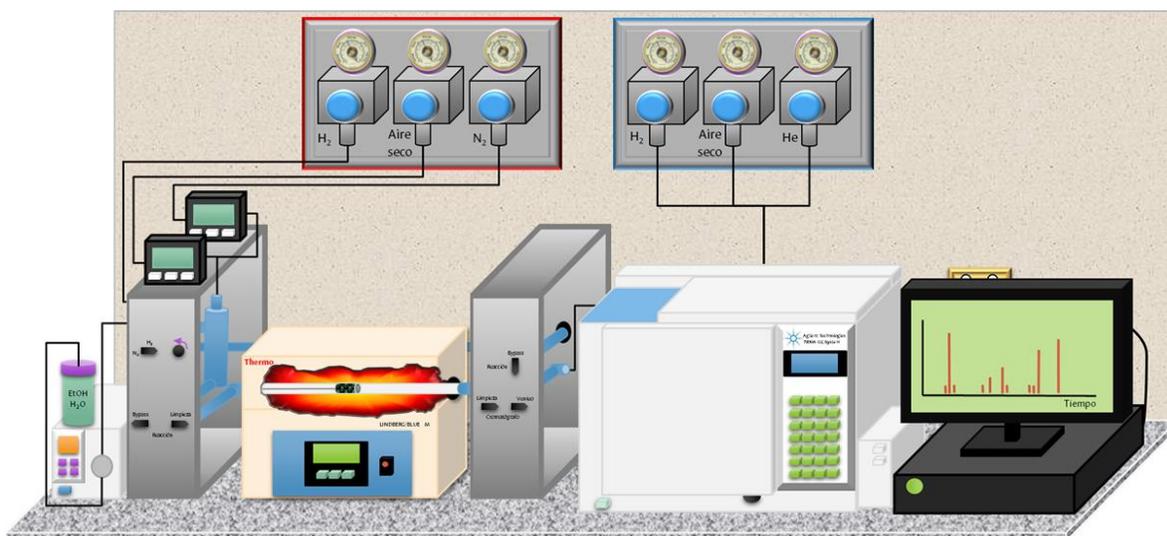
Tuvo el propósito de revisar la estabilidad química del material, específicamente su resistencia a solventes como el agua debido a que la reacción OSRE tiene como reactivo este solvente y todo el tiempo el catalizador estará inmerso con esta sustancia. Para ello, los pellets se dejaron un determinado tiempo sumergidos en agua y se comprobó los cambios en su morfología.

3.3 Evaluación catalítica

Una vez listo el catalizador para su evaluación catalítica, en primera instancia, se debe realizar el montaje del reactor de lecho fijo, el cual fue tomado de los trabajos previos del grupo ESCA, específicamente del trabajo de Cesar Rodriguez [25] como se ilustra en la figura 12. Este contaba con los reactivos y la instrumentación necesaria para llevar a cabo la reacción y posterior interpretación de los resultados arrojados por el software del cromatógrafo.

Figura 12.

Esquema del montaje del reactor.



Nota. La figura muestra el esquema del montaje del reactor de lecho fijo que se utilizó durante la evaluación del desempeño catalítico. Tomado de: C. A. Rodríguez Monroy, *Relación entre la movilidad de oxígeno y la actividad catalítica en el reformado de etanol con vapor oxidativo*, monografía magistral. Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2017.

Antes de poner en marcha el proceso, por seguridad, se comprobó la existencia de posibles fugas y finalmente se realizó la activación del pre-catalizador. Para ello, el catalizador es acondicionado para la reacción mediante el tratamiento con hidrógeno a 600°C, haciendo uso de una válvula que se encuentra en la parte superior izquierda de la figura 12 y es alimentada hacia el reactor donde se encuentra el catalizador.

Previo a la reacción, se verificó que no quedara H₂ en la reacción a partir de una limpieza con nitrógeno por un tiempo estimado entre 10 y 15 minutos. Seguidamente se calentó la tubería a 140°C, garantizando que la mezcla de agua y etanol se evapora con el propósito de asegurar que la reacción, y todo el montaje, ocurra en fase gaseosa.

Se dispuso de la mezcla agua-etanol (parte inferior izquierda de la figura 12) en proporción 3:1, alimentada mediante una bomba HPLC al reactor, en conjunto con la fuente de oxígeno (aire)

suministrado a través de los controladores de flujo másico que reciben la corriente de aire proveniente de las válvulas (parte superior izquierda del montaje).

La alimentación de la mezcla agua-etanol (relación 3:1 agua/etanol) tenía un flujo de 0,01 ml/min. Cuando se mezclaba con la corriente de aire seco y nitrógeno, se aseguraba una relación de 0,5:1 de O₂/etanol, controlando así la relación de los reactivos. Cabe aclarar que el nitrógeno era necesario debido a que fue el gas de arrastre, aparte fue un estándar durante la cromatografía de gases.

Se manejó una temperatura de reacción de 400°C durante 6 horas para evidenciar en mayor medida la influencia cinética del catalizador, debido a que a 700°C se reportan las mayores producciones de hidrógeno (producto termodinámico) y allí el factor cinético no sería trascendental.

Para conocer la concentración inicial, se realizó una cromatografía de gases por medio de un bypass conectado a la entrada del reactor que capturó la señal inicial de los reactivos (H₂O, O₂, N₂ y etanol). Asimismo, la corriente de salida estaba conectada al cromatógrafo de gases.

El cromatógrafo contaba con dos válvulas de seis vías que retiene los gases para que salgan a tiempo diferentes y así ingresen a dos columnas cromatográficas conectadas en serie, una para los gases más pesados (etanol, ácido acético, acetona, acetaldehído) y la otra para los más ligeros (H₂, N₂, O₂, CO). Con estas cromatografías, y a partir de los balances y relaciones estequiométricas, se determinó los productos obtenidos y reactivos sin reaccionar. En la parte superior derecha de la figura 12, se cuenta con gases de referencia como el H₂, He para la estandarización cromatográficas y realizar las posteriores lecturas según la corriente de salida del reactor.

El cromatógrafo usado fue el Agilent Technologies 7890^a, realizando el proceso de separación de gases a partir de dos columnas: HP-Plot/U, que separa los compuestos orgánicos del C1 al C7, y HP-Plot/MoleSieve, un tamiz molecular que separa los gases permanentes (como CO₂, O₂, N₂, etc.). Las áreas que muestra el cromatógrafo son determinadas a partir de dos detectores: el de

conductividad térmica (TCD) para todas las sustancias; y el de ionización de llama (FID) para las especies que presentan enlaces C-H.

Finalmente, se realizó un ensayo de estabilidad, donde, a una temperatura seleccionada (400°C en este caso), se evaluó la estabilidad del catalizador a través del tiempo. La reacción fue evaluada durante 6 horas, en las cuales el cromatógrafo realizaba inyecciones cromatográficas para seguir el avance de la reacción a través del tiempo, para que, a partir de una estandarización de las especies para este cromatógrafo realizada previamente por el grupo ESCA, cuantificar las especies y mostrarlas en el monitor del equipo. Finalmente, se calcularon los parámetros más significativos de la reacción.

Los parámetros calculados fueron la conversión molar de los reactivos a partir de la Ec. 17 y la selectividad molar de los productos con la Ec. 18.

$$X_{i(t)} = 1 - \frac{Y_{i(0)}}{Y_{i(t)}} \quad \text{Ec. 17}$$

Donde $X_{i(t)}$ es la conversión del compuesto i en el tiempo t , $Y_{i(0)}$ es la fracción molar del compuesto i en el tiempo 0 y $Y_{i(t)}$ es la fracción molar del compuesto i en el tiempo t ; teniendo en cuenta que en este caso el compuesto i debe ser un reactivo.

$$S_{i(t)} = \frac{Y_{i(t)}}{Y_{\text{productos}(t)}} \quad \text{Ec. 18}$$

Donde $S_{i(t)}$ es la selectividad del compuesto i en el tiempo t , $Y_{i(t)}$ es la fracción molar del compuesto i en el tiempo t y $Y_{\text{productos}(t)}$ es la fracción molar de la suma de los productos en el tiempo t ; teniendo en cuenta que en este caso el compuesto i debe ser un producto.

4 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR

Se obtuvieron 5 diámetros de pellets, como se muestra en la figura 13 ordenados de izquierda a derecha con diámetro de manera ascendente, variando desde 1,5 mm hasta 6,5 mm de diámetro promedio y con una relación diámetro/longitud aproximada de 1. Cada pellet es nombrado como M1D#, siendo # un numero de 1 a 5 donde 1 hace referencia al diámetro más pequeño y 5 al más grande. Los diámetros de pellet se muestran en la tabla 2.

Figura 13.

Pellets del Método 1.



Nota. La fotografía muestra los catalizadores implementando el método 1 en forma de pellets obtenidos en el laboratorio.

Tabla 2.

Diámetros de los pellets del método 1.

Catalizador	Diámetro Promedio (mm)
M1D1	1,5
M1D2	3
M1D3	4,5
M1D4	5
M1D5	6,5

Nota. La tabla muestra los diámetros promedio de cada pellet obtenido.

En cuanto al método 2, una vez obtenida la HT con los metales de transición (Ni y Co), son secados y macerados para obtener una masa de catalizador real y poder calcular la relación de aglutinante/catalizador. El polvo del catalizador es mezclado con HT pura en las relaciones mencionadas en el capítulo de metodología, y disueltas en agua para obtener un gel que sea capaz de conformarse.

Finalmente, el extrusado es realizado de la misma manera que el método 1, así como el secado posterior al conformado y la calcinación. El nombre que recibieron estos pellets fue M2-A:C, donde A es la proporción de aglutinante y C de catalizador.

5 CARACTERIZACIÓN

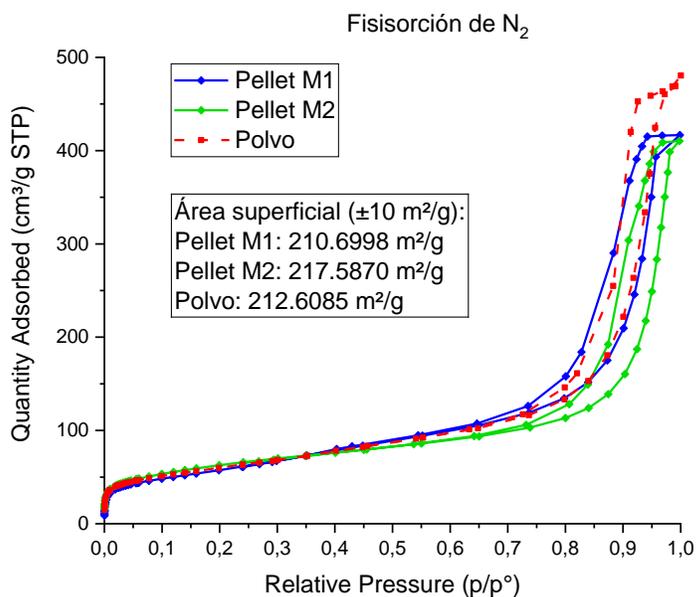
Las pruebas de caracterización fueron realizadas a los catalizadores estudiados, sin embargo, no todas se corrieron para todos los catalizadores, algunas solo se corrieron una por método, sin importar el diámetro dependiendo el tipo de prueba. Asimismo, cabe resaltar que el TGA fue realizado post-reacción, por lo que sus análisis se encuentran después de las pruebas catalíticas. Los resultados son los siguientes:

5.1 Fisisorción de N₂

La fisisorción de nitrógeno fue solo estudiada dependiendo el tipo el método, donde se buscó entender las diferencias que podría tener el conformado con respecto al polvo, como se muestra en la figura 14.

Figura 14.

Isotermas de los catalizadores.



Nota. La gráfica muestra los resultados de las isotermas obtenidas a partir de la fisisorción de N₂ para un catalizador del método 1, un catalizador de M2-1:1 que representa los catalizadores del método 2 y el catalizador en polvo.

Se puede observar que todos los catalizadores presentan una isoterma tipo IV con histéresis tipo IV, además, todas las áreas superficiales son relativamente equivalentes, puesto que el equipo tiene una sensibilidad de $10 \text{ m}^2/\text{g}$, es decir, ya que las áreas de todos los catalizadores no tienen una diferencia mayor a la sensibilidad del equipo, se concluye que el conformado no varía el área superficial, aun cuando es adicionado aglutinante, debido a que el catalizador, que son los óxidos de Ni-Co, es el mismo en todos los casos.

Según el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller), la sección que comprende el rango de presiones relativas (p/p°) entre 0,05 y 0,35 hace referencia a los meso-poros, mientras que, a presiones relativas menores, hay una adsorción de N_2 en los micro-poros del sólido. Ambas secciones tienen el mismo comportamiento para todos los catalizadores, por lo que se puede concluir que cuentan con aproximadamente la misma cantidad de micro y meso poros.

Por otro lado, la zona de adsorción con presiones relativas por encima de 0,35 indica la formación de multicapa, donde se ve una clara diferencia de la cantidad adsorbida entre el polvo y los pellets ($468,99$ y $416,60 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente), lo que da a entender que presenta mayor multicapa el polvo durante su adsorción.

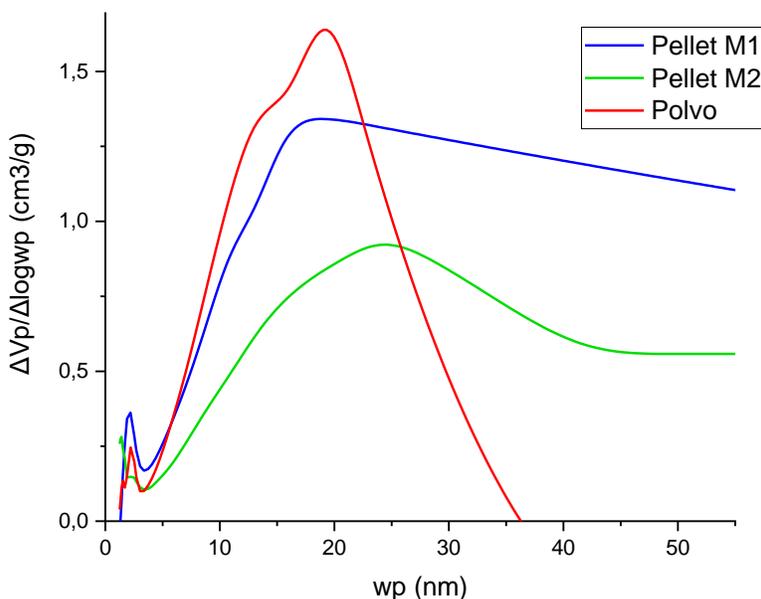
En adición, el bucle de histéresis, que hace alusión a la porosidad del sólido, la forma de los poros y el tráfico molecular, puesto que, un bucle más cerrado es una señal de poros más cilíndricos, donde la desorción se asemeja más a la adsorción. Los bucles en todos los catalizadores estudiados no presentaron diferencias significativas en la estructura de sus meso poros.

De igual forma, con la fisisorción de N_2 , también es posible calcular una distribución de los meso-poros del sólido a partir del modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda). Esta se muestra en la figura 15, donde se evidencia que hay un pequeño pico para todos los catalizadores estudiados aproximadamente en $1,2 \text{ nm}$, con lo que se puede intuir que los poros más pequeños de los catalizadores son semejantes, sin importar si se cuenta con una presentación en polvo o son catalizadores extrusados.

Asimismo, se evidencian las diferencias en los tamaños de meso-poros, puesto que el catalizador en polvo tiene un pico más pronunciado en los 19 nm, además de no tener poros con tamaños superiores a los 37 nm, lo que comprueba que el catalizador es una estructura mesoporosa. El pellet sin aglutinante (M1) tiene un pico en el mismo tamaño (19 nm), pero no es tan pronunciado. Además, cuenta con poros de mayor tamaño a los del polvo, haciendo hincapié en que la mayor parte de su porosidad se encuentra en la zona mesoporosa.

Figura 15.

Distribución de los tamaños de los mezo-poros de los catalizadores.



Nota. La gráfica muestra la distribución de los poros para cada catalizador estudiado en la fisisorción de N_2 .

Finalmente, el catalizador sintetizado con el segundo método presenta un pico en 24 nm, un poco superior a los anteriores, además de presentar el mismo comportamiento del anterior pellet donde se presenta porosidad en mayores tamaños a los de los mezo-poros, aunque en menor proporción. Esto sugiere que en el extrusado se forman estructuras macroporosas que alcanza a identificar el equipo de fisisorción, debido a la compactación del sólido.

5.2 Difracción de rayos X (DRX)

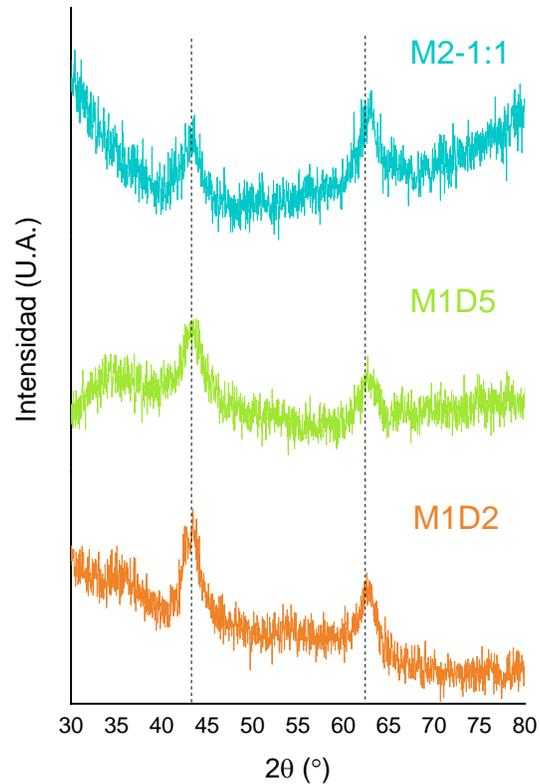
La caracterización por difracción de rayos X, permite reconocer más a fondo la organización estructural del catalizador, mediante la observación de diferentes picos de difracción de los sistemas cristalinos presentes en el sólido. Cabe hacer mención que la incertidumbre reportada por el equipo que realizó la caracterización fue de $0.2^\circ 2\theta$.

Se analizaron tres catalizadores para esta caracterización, entre los que se encuentran el catalizador con aglutinante preparado por el método 2 con relación 1;1 y dos catalizadores preparados por el método 1 con diferentes dimensiones. Como ilustra la figura 16, se observan tres regiones que datan de la presencia de especies características en el catalizador, tales como: la fase periclase, la fase metálica, las espinelas de níquel-magnesio (NiO y $\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}$) y las espinelas cobalto-aluminio (Espinelas de Co_3O_4 , CoAl_2O_4 y Co_2AlO_4). Cada una de estas especies registra un rango de $^\circ 2\theta$ específico donde se reporta la señal del pico.

Según el gráfico de la figura 16, en los tres catalizadores se evidencia la presencia de espinelas de cobalto-aluminio y níquel-magnesio, sobresaliendo estas últimas debido a que su intensidad de pico es mayor, apareciendo aproximadamente en $44^\circ 2\theta$. Del mismo modo, en los tres casos se observa la señal característica para fase periclase aproximadamente en $63^\circ 2\theta$. Para este ensayo, no se registró una señal para la fase reducida, puesto que no alcanza a ser una señal constructiva lo suficientemente grande para ser cuantificada por el equipo.

Figura 16.

Perfiles de difracción de los óxidos mixtos reducidos.



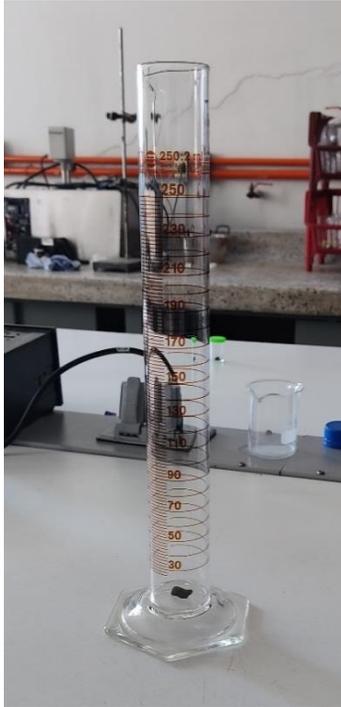
Nota. La gráfica muestra los perfiles de difracción de los óxidos mixtos reducidos a 600°C de los catalizadores M2-1:1 (azul), M1D5 (verde) y M1D2 (naranja).

5.3 Prueba de caída libre

En el ensayo de caída libre, se dispuso de una probeta de 250 ml a través de la cual se dejaron caer los pellets desde una altura de 30 cm, en sus diferentes conformaciones con el fin de comprobar su estabilidad mecánica una vez terminado el ensayo, como se muestra en la figura 17.

Figura 17.

Ensayo de caída libre.

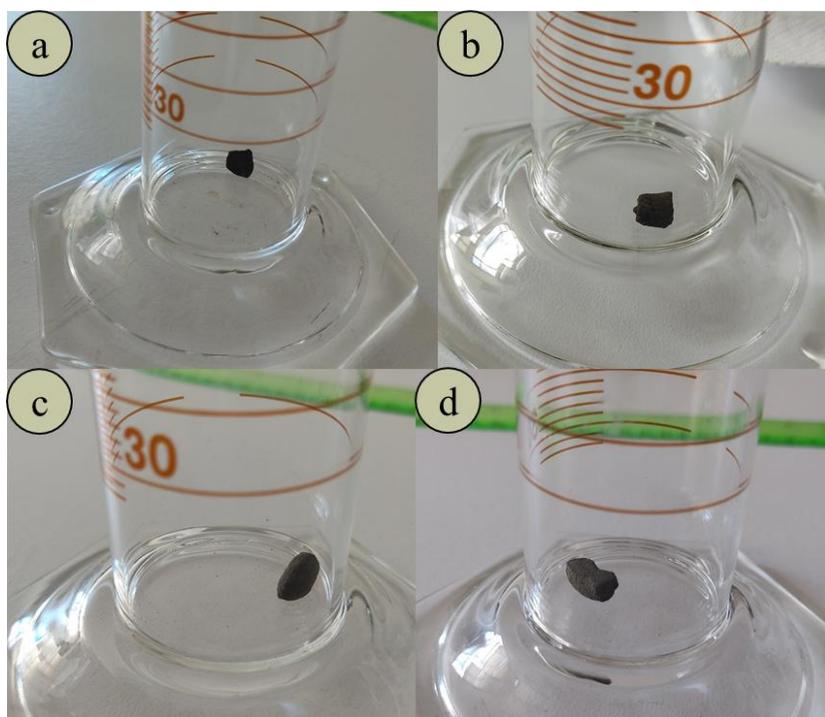


Nota. La fotografía muestra la probeta usada para el ensayo de caída libre, así como un pellet posterior a su ensayo.

Tal como lo muestran las imágenes (figura 18), después de ejecutar el ensayo, los pellets preparados con aglutinante usando el método 2, no presentaron daños en su conformación, reflejando una buena estabilidad mecánica. Para el pellet ensayado sin aglutinante derivado del método 1, presenta una menor estabilidad mecánica, viéndose reflejada en una merma en sus dimensiones después de realizado el ensayo y en una pérdida de masa evidenciada por la presencia de polvo en la probeta después del ensayo.

Figura 18.

Ensayo de caída libre para los catalizadores estudiados.



Nota. Las fotografías muestran el ensayo de caída libre de los pellets estudiados después de haber realizado el ensayo de caída libre. a. M1D4, b. M2-15:85, c. M2-1:1, d. M2-5:4.

5.4 Prueba de abrasión

Pruebas de desgaste como la de abrasión, evidencian una eventual pérdida de masa y una merma en el tamaño de las dimensiones del sólido.

Después del ensayo, cada pellet presentó un desgaste característico de acuerdo a su estabilidad mecánica. Los pellets sintetizados mediante el método 1, manifestaron un desgaste más rápido al ser sometidos a la lija P-150, mientras que los pellets sintetizados con aglutinante por el método 2, presentaron una mayor resistencia frente a la lija.

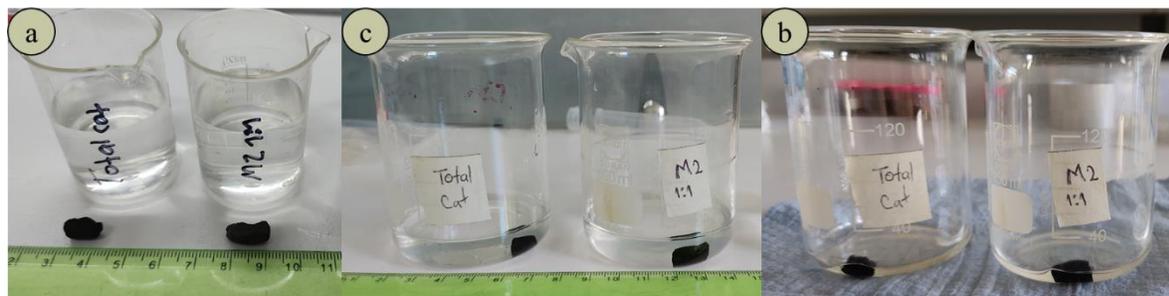
5.5 Prueba de lavado a solventes (H₂O)

Para la prueba de lavado dirigida a un solvente como el agua, se dispusieron vasos de precipitado llenos de agua con los pellets en sus diferentes conformaciones con el fin de comprobar su estabilidad química. Cabe resaltar que el catalizador que va a interactuar con el agua, en fase vapor, que se alimenta al reactor como reactivo en la reacción OSRE.

Como se muestra en la figura 19, después de sumergir los pellets en agua durante 24 horas, en un inicio, los tres pellets presentaron estabilidad química al conservar su integridad. Para terminar de comprobar su estabilidad química, se optó por calentar el agua contenida en los recipientes hasta los 80°C para verificar que el sólido conserve su integridad y no se presente solubilidad alguna. Después de realizado el ensayo, se evidenció que los pellets con aglutinante preparados en el método 2 conservaron su integridad, mientras que los que fueron preparados por el método 1, terminaron cediendo una pequeña cantidad de masa al medio.

Figura 19.

Prueba de lavado a solventes.



Nota. Las fotografías muestran el ensayo de lavado a solventes, específicamente agua, de un catalizador del método 1 (nombrado “total cat”) y uno del método 2 (específicamente M2-1:1). a. catalizadores antes de realizar la prueba, b. catalizadores durante la prueba, c. catalizadores al finalizar la prueba con agua a 80°C.

6 DESEMPEÑO CATALÍTICO

Este aspecto fue evaluado a partir de tres (3) parámetros claves que presenta el catalizador durante la prueba catalítica: conversión de etanol, selectividad a hidrógeno y estabilidad; partiendo del resultado obtenido del cromatógrafo en el ensayo de estabilidad que se realizó a cada catalizador.

Cabe aclarar que la prueba de estabilidad tuvo una duración de seis horas (6 h), por lo que si el catalizador posee una vida útil mayor a este tiempo no se podrá estimar.

Asimismo, no todos los tamaños del método 1 fueron estudiados debido a la curva de aprendizaje, el diámetro más pequeño (D1) no tenía suficiente masa para ser cargado al reactor y D3 tuvo un error aleatorio en la puesta en marcha del reactor sin posibilidad de repetir el experimento, por ende, estos dos tamaños no son tratados a continuación.

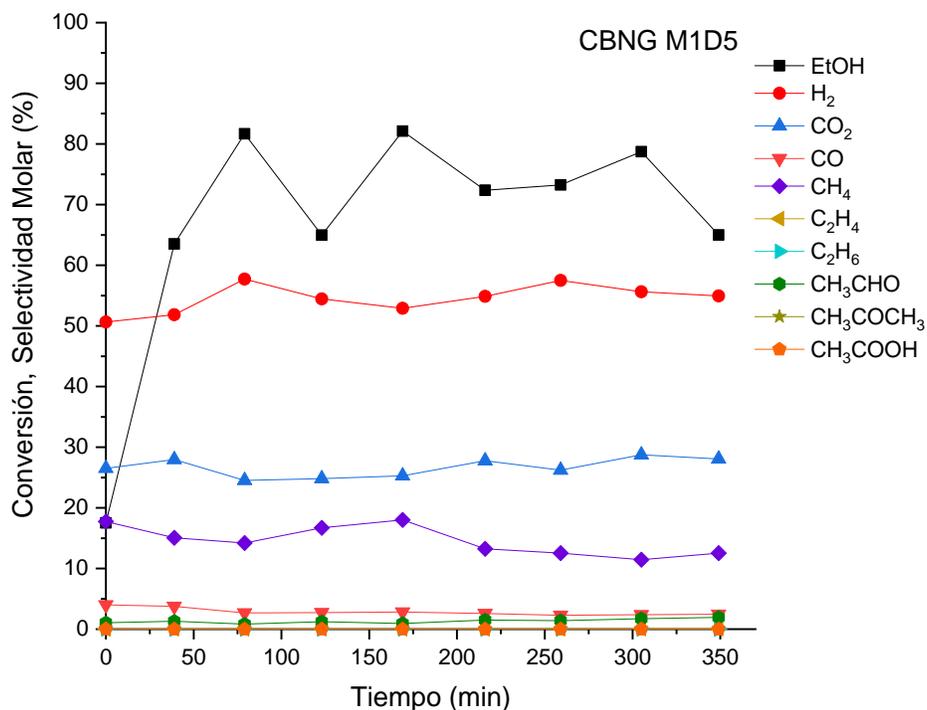
6.1 Catalizador sin aglutinante (M1) tamaño D5

Como muestra la figura 20, este catalizador presenta una gran selectividad hacia el producto de interés (H2) debido a que cuenta con la mayoría sitios activos en su superficie para promover dicha transformación.

Observando el transcurso de la reacción a través del tiempo, se observa que la máxima selectividad de hidrógeno alcanza valores de hasta 57% presentando una tendencia constante a lo largo de la reacción, sin presentar una eventual desactivación. La gráfica muestra que, a mayores selectividades de metano, se presenta una disminución en la selectividad de hidrógeno debido a una menor presencia de hidrógeno libre en el medio. Respecto a la conversión de etanol presentada, se observa que fluctúa entre (60-82) % siendo este comportamiento bastante intermitente a lo largo de la reacción, se especula que dicho fenómeno se asocia a los defectos presentados en la morfología del sólido, influyendo en factores difusionales al momento de interactuar con las especies provenientes de la fase fluida.

Figura 20.

Prueba catalítica de M1D5.



Nota. La gráfica muestra los resultados de la prueba catalítica del catalizador M1D5.

El test catalítico para el pellet sin aglutinante presenta resultados satisfactorios, sin embargo, no cuenta con una buena estabilidad térmica y mecánica debido al colapso que presenta su estructura post-reacción.

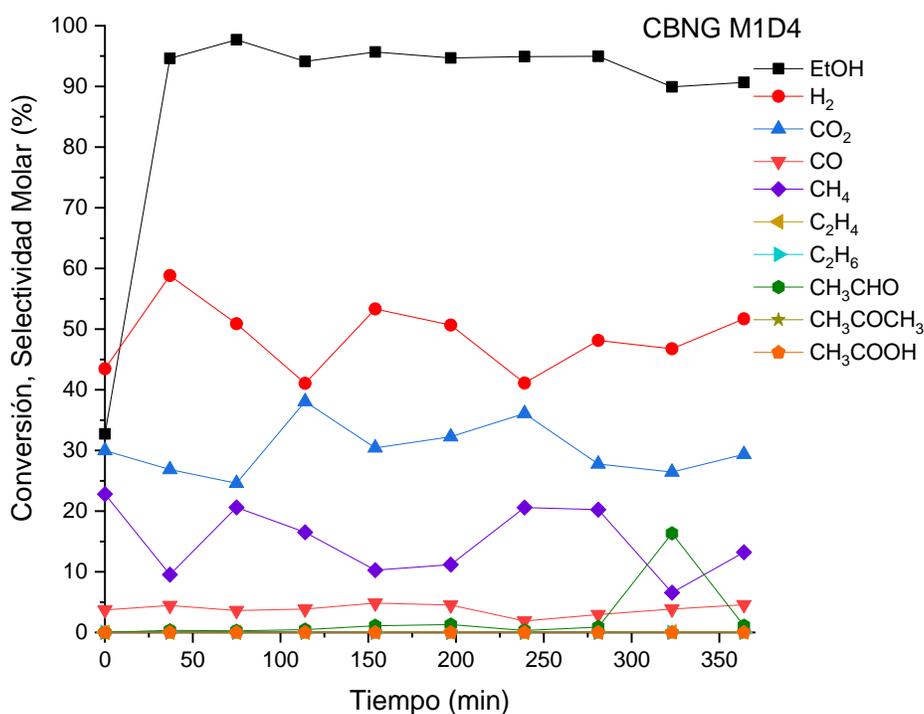
6.2 Catalizador sin aglutinante (M1) tamaño D4

A diferencia del ensayo anterior usando el método 1, para esta síntesis se usó menor cantidad de agua para conservar mejor la estructura del sólido resultante. El catalizador mostró una gran actividad catalítica reflejada en una gran selectividad a hidrógeno además de una buena conversión de etanol (figura 21). Al igual que en el experimento anterior, el catalizador dispone en gran medida de sus sitios activos.

Durante el transcurso de la reacción a través del tiempo, se observa que la máxima selectividad de hidrógeno alcanza valores cercanos al 60% sin presentar una desactivación. Respecto a la conversión de etanol presentada, se observa un valor máximo de 97%, y se evidencia una tendencia constante alrededor del 95%. Estas tendencias estables según la gráfica, se presentan gracias a la mejor disposición estructural del sólido, puesto que, al tener menor presencia de humedad, la estructura no llega a colapsar en mayor medida cuando el agua sale en fase gaseosa del sólido.

Figura 21.

Prueba catalítica de M1D4.



Nota. La gráfica muestra los resultados de la prueba catalítica del catalizador M1D4.

El catalizador presentó resultados catalíticos destacables, sin embargo, no cuenta con una buena estabilidad térmica y mecánica debido al colapso de su estructura luego de ser sometido a reacción.

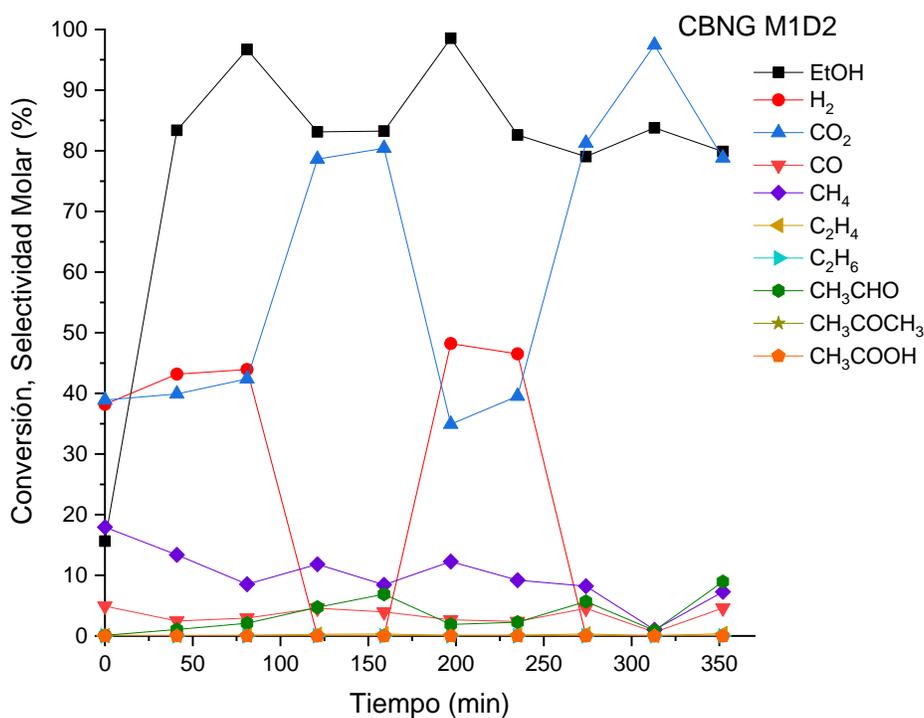
6.3 Catalizador sin aglutinante (M1) tamaño D2

Para este tamaño de Pellet, se utilizó un molde que se ajustara al diámetro requerido, por lo que la presión en su peletizado es diferente frente a los demás catalizadores. Debido a lo mencionado anteriormente, el pellet refleja una morfología irregular, lo que dificulta su correcta disposición en el reactor, influyendo en gran medida los espacios vacíos presentados en el lecho catalítico.

A lo largo de la reacción, como se observa en la figura 22, existen varias fluctuaciones respecto a la conversión de etanol, llegando a valores máximos del 97% y presentando caídas en su conversión de hasta el 78%.

Figura 22.

Prueba catalítica de M1D2.



Nota. La gráfica muestra los resultados de la prueba catalítica del catalizador M1D2.

El comportamiento de selectividad a hidrógeno es muy intermitente, puesto que las lecturas cromatográficas presentan lecturas no cuantificables de hidrógeno en determinados tramos a lo

largo de la reacción. De la misma manera, se presentan fluctuaciones muy marcadas referentes a la producción de CO₂. Estos fenómenos observados, se asocian a limitaciones difusionales ocasionadas por las irregularidades presentadas en el sólido.

Al igual que los catalizadores preparados por el método 1, el catalizador no contó con una buena estabilidad térmica y mecánica, debido a que no conservó su integridad luego de haber sido sometido a reacción.

6.4 Catalizador con proporción de aglutinante 1:1 usando el método 2

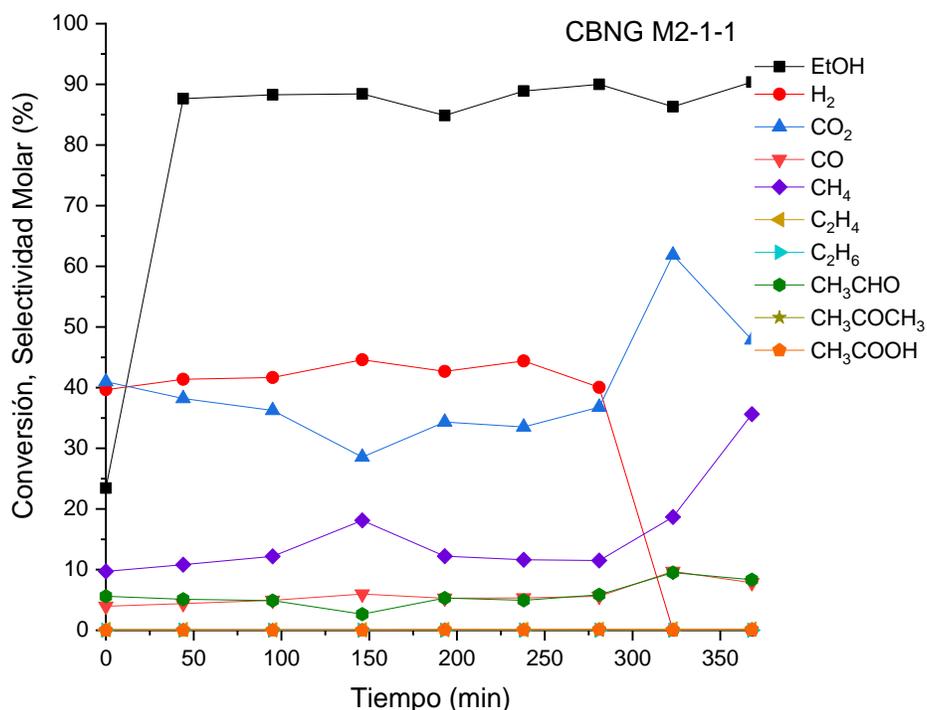
Este catalizador proveniente de la síntesis por el método dos, posee a la hidrotalcita como aglutinante, presentando eventualmente un comportamiento químico y mecánico distinto al catalizador sin aglutinante.

Se evidencia en la figura 23 que la selectividad hacia el hidrógeno alcanza un valor máximo de 45%, observándose una notoria disminución en la afinidad a este producto respecto al catalizador sin aglutinante, esto se debe principalmente a que durante la preparación por el método 2 se cubren algunos de los sitios activos por la adición del aglutinante; al final de la corrida, se evidencia una disminución drástica en la selectividad de hidrógeno asociada a una posible desactivación del catalizador. Cabe resaltar que la producción de hidrógeno no llega a ser nula, sino que resulta de un área no cuantificable por el software del cromatógrafo.

La hidrotalcita promueve diferentes sitios básicos para reaccionar, es por esto que se evidencia una mayor conversión de etanol al reaccionar con las diferentes especies presentes en el sólido, llegando a alcanzar valores máximos de 95% y manteniendo una tendencia constante a lo largo de la reacción. El test catalítico para el pellet con aglutinante presenta inevitablemente una disminución en su actividad catalítica, sin embargo, presenta una buena estabilidad térmica y mecánica debido a que conserva su estructura post-reacción.

Figura 23.

Prueba catalítica de M2-1:1.



Nota. La gráfica muestra los resultados de la prueba catalítica del catalizador M2-1:1.

6.5 Catalizador con aglutinante (M2) proporción 5:4

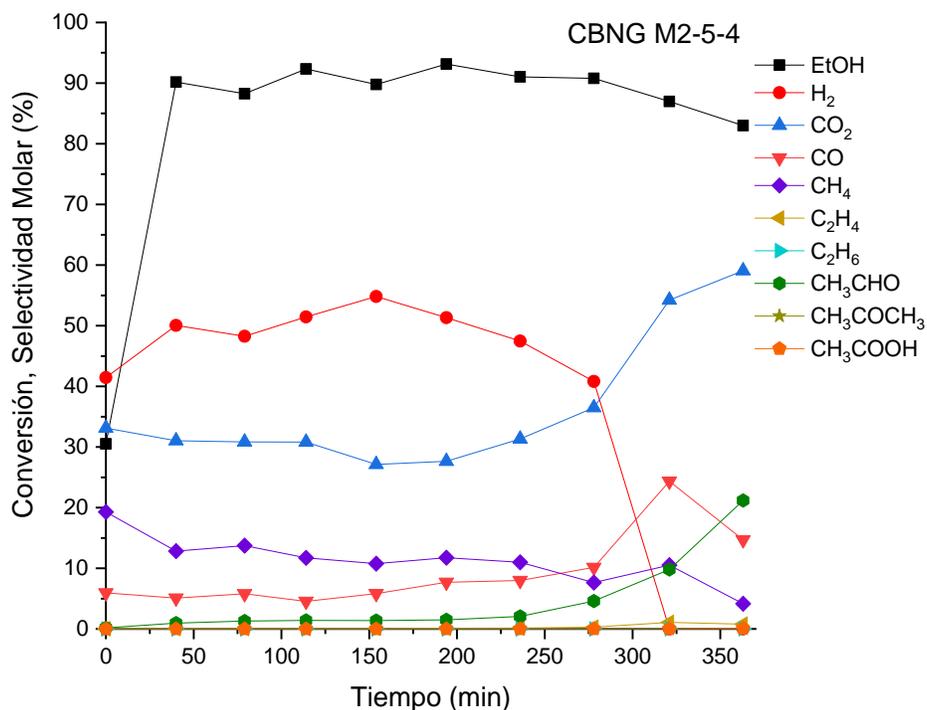
Este catalizador proviene de la síntesis por el método dos, es decir, cuenta con hidrotalcita como aglutinante con una relación 5:4 (aglutinante-catalizador), presentando eventualmente más proporción de hidrotalcita con respecto a los catalizadores estudiados anteriormente.

Como se muestra en la figura 24, la selectividad hacia el hidrógeno alcanza un valor máximo de 55%, observándose un aumento con respecto al catalizador del método 2 que maneja la relación 1:1 debido a que la hidrotalcita presenta cierta afinidad por el hidrógeno, sin olvidar que el aglutinante cubre algunos sitios activos del catalizador manifestando una menor selectividad hacia el hidrógeno respecto al catalizador sin aglutinante preparado en el método 1. La producción de hidrógeno no llega a ser nula, resulta de un área no cuantificable por el software

del cromatógrafo tal como se evidenció en el catalizador sintetizado por el método 2 con las proporciones 1:1.

Figura 24.

Prueba catalítica de M2-5:4.



Nota. La gráfica muestra los resultados de la prueba catalítica del catalizador M2-5:4.

Al haber una mayor presencia de hidrotalcita en la conformación del sólido, el sólido dispone de un mayor número de especies químicas que desencadenan reacciones con el etanol, llegando a presentar valores muy próximos al 95% de conversión en el transcurso del tiempo. Una vez terminada la reacción, el catalizador conservó intacta su estructura, demostrando una buena estabilidad térmica y mecánica post-reacción.

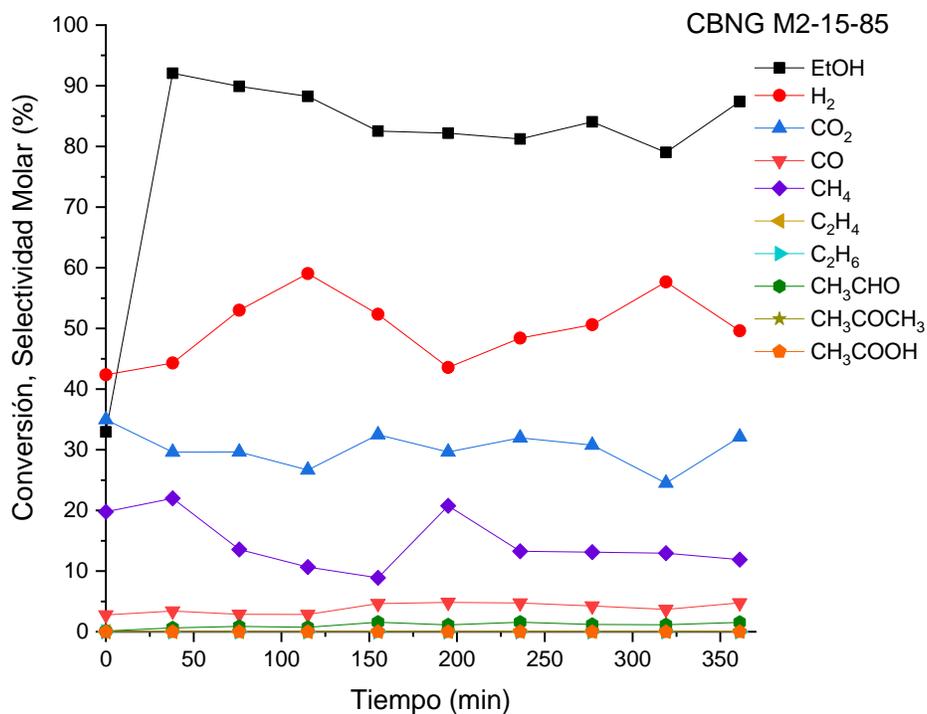
6.6 Catalizador con proporción de aglutinante 15:85 usando el método 2

Para la corrida de este catalizador, se buscó encontrar una proporción entre aglutinante/catalizador para tratar equilibrar características como: estabilidad térmica, estabilidad mecánica y rendimiento catalítico.

Con una selectividad a hidrógeno que alcanza valores muy cercanos al 60%, este comportamiento refleja un rendimiento catalítico destacable respecto a los otros catalizadores sintetizados en el método 2, tal como se muestra en la figura 25. La conversión a etanol, refleja valores hasta del 93%, presentando en su comportamiento una tendencia más uniforme respecto a otros catalizadores estudiados anteriormente por el método 2. Cuando finaliza la corrida en el reactor, el catalizador siguió conservando su integridad, lo que habla de una buena estabilidad térmica y mecánica.

Figura 25.

Prueba catalítica de M2-15:85.



Nota. La gráfica muestra los resultados de la prueba catalítica del catalizador M2-25:85.

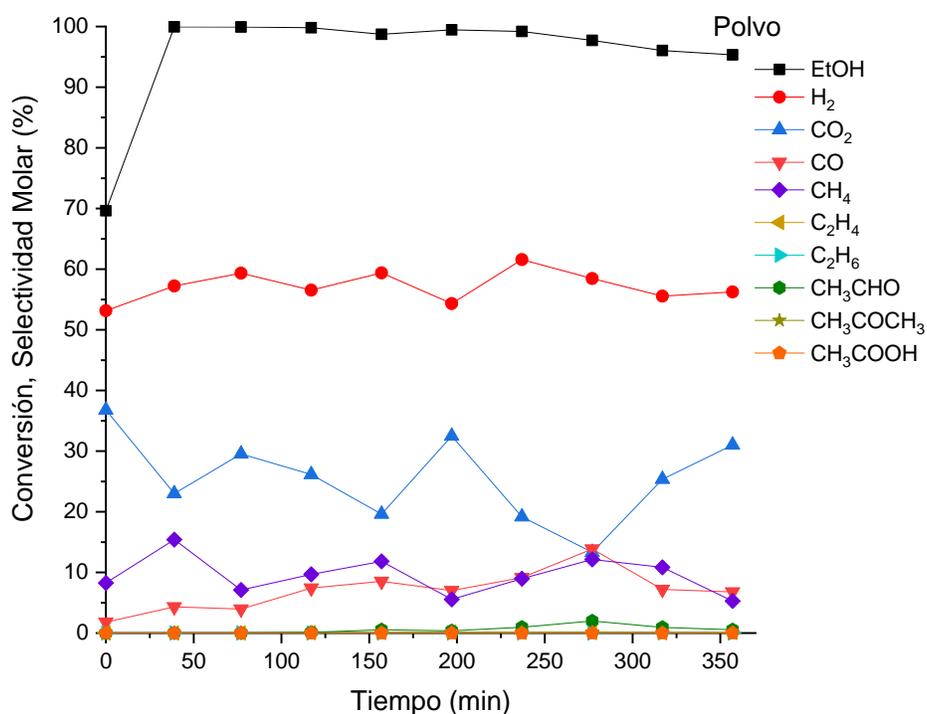
Las propiedades que manifiesta el catalizador y por las cuales destaca respecto a los otros catalizadores sintetizados usando el método 2, se deben en gran parte a las proporciones estequiométricas (aglutinante/catalizador) empleadas para su preparación.

6.7 Catalizador en polvo

Se efectuó un ensayo con el catalizador en su presentación original, sometiéndose a las mismas condiciones que el resto de catalizadores extrusados con el fin de realizar un análisis comparativo entre ambas presentaciones para la reacción de reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE)

Figura 26.

Prueba catalítica del catalizador en polvo.



Nota. La gráfica muestra los resultados de la prueba catalítica del catalizador en polvo.

El transcurso de la reacción (figura 26) refleja selectividades a hidrógeno superiores al 60%, con una tendencia que no presenta grandes fluctuaciones a través del tiempo, estos valores se asocian

a una gran afinidad entre los sitios activos del catalizador y su fase fluida. Por otra parte, se observan cercanos al 100% para la conversión de etanol con una tendencia uniforme a lo largo del tiempo, destacando la gran afinidad del etanol por los sitios activos presentes en el catalizador.

A diferencia de los sólidos conformados, la presentación en polvo se ajusta de mejor manera al reactor de lecho fijo, puesto que no se dejan grandes espacios vacíos interpartícula debido al buen acople con el lecho catalítico, promoviendo así un contacto más efectivo entre el catalizador y la fase fluida. Basados en este razonamiento, se justifican algunas de las propiedades por las que sobresale el catalizador en polvo para ensayos catalíticos.

6.8 Comparación de los catalizadores

La tabla 3 muestra un cuadro comparativo entre los diferentes catalizadores estudiados, teniendo en cuenta que el dato de conversión de etanol y selectividad a hidrogeno fueron tomados en el último tiempo donde se reportaba producción de hidrogeno, puesto que después de este tiempo se puede suponer que el catalizador se desactiva, lo que dará un dato aproximado de su estabilidad. También hay que tener en cuenta que la reacción solo se corrió por 6 horas (6h), es decir, aquellos catalizadores que hayan completado este tiempo, o estén cercanos a este como en el caso de M1D5, no se puede especificar un tiempo de estabilización, para todos estos se concluye que la desactivación del catalizador ocurre después de las seis horas.

El catalizador en polvo muestra los mejores resultados catalíticos, tanto en términos de conversión como de selectividad. Para los catalizadores sin aglutinante (M1), la conversión no sigue un patrón, posiblemente por problemas difusionales que presentaron estos pellets; sin embargo, la selectividad mejoró con un diámetro mayor, logrando valores cercanos al del polvo, y mejores que la mayoría de los catalizadores con aglutinante (M2).

Para los catalizadores del método 2, hay que aclarar que tenían un diámetro promedio cercano al de M1D4 (entre 4 y 5 cm), por lo que la mejor manera de compararlos es con esos pellets. Las conversiones son similares entre esos catalizadores (M1D4 y los M2), sin embargo, con mayor cantidad de aglutinante llega a superar al pellet sin aglutinante, además que a diferencia de los

catalizadores del método 1, los del método 2 tienen un mejor comportamiento en cuanto a este parámetro (conversión). El aglutinante permitió un mejor conformado, lo que se traduce en pellets más uniformes y con menos problemas difusionales.

Tabla 3.

Resumen de resultados más relevantes de las pruebas catalíticas.

Catalizador	Conversión Etanol ($\pm 4\%$)	Selectividad Hidrogeno ($\pm 4\%$)	Tiempo (h)
Polvo	95,3	56,2	6,0
M1D2	82,6	46,5	3,9
M1D4	90,7	51,7	6,1
M1D5	65,0	54,9	5,8
M2-15:85	87,4	49,6	6,0
M2-1:1	90,0	40,1	4,7
M2-5:4	90,8	40,8	4,6

Nota. La tabla muestra la comparación de los resultados de los catalizadores estudiados en términos de conversión de etanol, selectividad a hidrogeno y tiempo (estabilidad).

Sin embargo, la selectividad a hidrogeno y la estabilidad son factores que se ven perjudicados por la adición de aglutinante. Tanto M2-1:1 como M2-5:4 no logran completar las 5 horas sin que empiece la desactivación del catalizador, esto quiere decir que la vida útil del catalizador es mucho menor a la de los extrusados con el primer método.

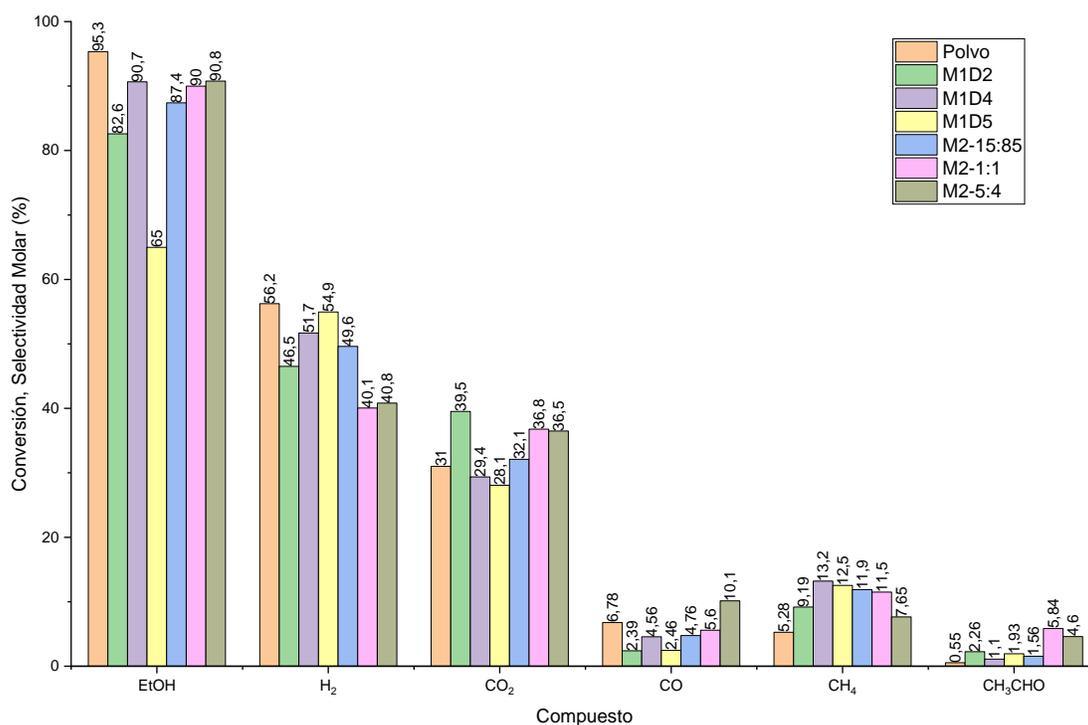
La selectividad, también afectada por el aglutinante, se puede visualizar en la figura 27, donde se evidencia qué productos fueron favorecidos en cada catalizador. Los productos etano (C_2H_6), acetona (CH_3COCH_3) y ácido acético (CH_3COOH) no se muestran en la gráfica debido a que sus selectividades eran menores del 0,2%.

En la gráfica se puede evidenciar que, después del polvo, los catalizadores M1D5 y M1D4 presentan las mejores selectividades a hidrogeno, muy cercanas al catalizador en polvo.

Asimismo, se logra el objetivo de conformar el catalizador M2-15:85, puesto que, aunque no tan bueno en su desempeño catalítico como M1D4, el catalizador con 15% de aglutinante mostró una gran mejora respecto a los demás realizados por el mismo método, con tan solo una disminución del 4% en su conversión de etanol y selectividad a H₂ respecto a M1D4.

Figura 27.

Comparación de la conversión y las selectividades de los catalizadores.



Nota. La figura muestra la comparación de los resultados de los catalizadores estudiados en términos de conversión de etanol y selectividades a productos.

Se hace una gran mención de estos dos catalizadores (M1D4 y M2:15:85) debido a que fueron los que presentaron mejores desempeños catalíticos, aunque ninguno supera la selectividad de M1D5, este último queda descartado a causa de su baja conversión respecto a los demás catalizadores.

De igual manera, aunque todos los subproductos son indeseados, hay que resaltar tres debido a su mayor impacto: el dióxido de carbono (CO₂), el cual es un gas de efecto invernadero (evitar

estos gases es una de las razones por las que se desea implementar H_2 como vector energético); el monóxido de carbono (CO) que, además de tener afectación en la salud humana, puede resultar en un envenenamiento en las celdas de combustible de hidrogeno [38] [39] [40]; y finalmente el metano (CH_4), otro gas de efecto invernadero aunque no con el mismo impacto que el CO_2 .

La mayor selectividad a dióxido de carbono la presentó el catalizador M1D2, seguido por los catalizadores del segundo método. Sin embargo, M2-15:85 presenta una selectividad muy similar a la del polvo, por lo que no se considera un aspecto negativo. En cuanto a los otros catalizadores del primer método, presentaron un decrecimiento en esta selectividad, aspecto positivo sobre todo para M1D5.

En lo concerniente a la selectividad de monóxido de carbono, se puede apreciar que el catalizador con mayor proporción de aglutinante es el único que presenta un incremento en este parámetro respecto al polvo. Este hecho es positivo en vista de la implementación de equipos que utilizan el etanol para producir hidrogeno y directamente usarlo como combustible, por ejemplo en las pilas de combustión de etanol directo (DEFC, por sus siglas en inglés), [41] ya que las podría envenenar.

El CH_4 también tiene un efecto negativo como gas de efecto invernadero, aunque no tan pronunciado como el CO_2 , y enmarca un factor negativo en todos los catalizadores extrusados debido a que la selectividad a este compuesto es mayor que la presentada en el polvo.

Finalmente, se concluye que, a pesar de tener un menor desempeño catalítico los catalizadores extrusados en comparación al polvo, siguen siendo opciones viables en vista a la pequeña diferencia que tiene el polvo a catalizadores como el M1D4 y el M2-15:85, este último con una gran proyección debido a la adición de aglutinante que supone una mejor estabilidad mecánica, factor separado, pero igual de importante al desempeño catalítico.

7 DETERMINACIÓN DE ESPECIES POST-REACCIÓN

Se determinó el coque que se depositó durante la reacción a cada catalizador a partir de la técnica de caracterización de TGA. Los resultados se muestran a continuación:

7.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Al someter los catalizadores al ensayo en el TGA, de acuerdo con los gráficos, se evidencia una pérdida de masa relacionada a los compuestos orgánicos volátiles (COVs) absorbidos en el sólido durante el transcurso de la reacción. La zona de la gráfica asociada a los COVs comprende el rango de (0-200) °C y es muy característica para especies como: agua, etanol, acetaldehído, ácido acético y acetona. En estas condiciones, se evidencia una transición total hacia la fase gaseosa a medida que la rampa de calentamiento alcanza los 200°C.

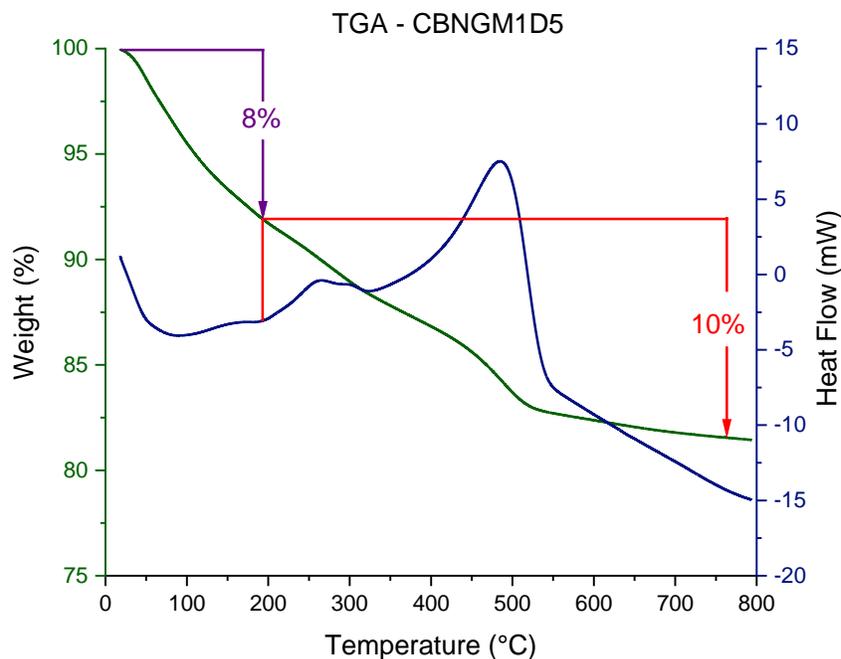
A medida que sigue aumentando la temperatura en el TGA, la pérdida de masa se asocia a estructuras de carbono depositadas en el catalizador promovidas por la deshidratación del etanol. Estas estructuras de carbono pasan a fase gaseosa gracias a la corriente de aire alimentada al TGA, logrando una oxidación completa a CO₂. Tal como se evidencia en el gráfico, existe una pérdida de masa pronunciada en el intervalo de temperatura de (300-600) °C, resultando ser una zona muy diagnóstica para especies de coque que se formaron en la estructura del catalizador durante la reacción. Cabe aclarar que el equipo TGA presenta una incertidumbre de 2% en peso, la cual es considerada en el momento de interpretar los resultados de cada corrida.

7.1.1 Catalizador sin aglutinante (M1) tamaño D5

Según la figura 28, en primera instancia, el porcentaje de pérdida de masa comprende aproximadamente el 8%, relacionado con los productos orgánicos volátiles adsorbidos en la estructura del catalizador. El sólido dispone en gran parte de la totalidad de sus sitios redox en la estructura, lo cual promueve la oxidación de las especies CH_x según el mecanismo de reacción.

Figura 28.

TGA de M1D5.



Nota. La gráfica muestra los resultados obtenidos del TGA para el catalizador M1D5.

La zona característica para las estructuras de carbono, refleja una pérdida de masa alrededor de 10% asociada con las especies de coque que se formaron en la superficie del catalizador durante el mecanismo de reacción.

7.1.2 Catalizador sin aglutinante (M1) tamaño D4

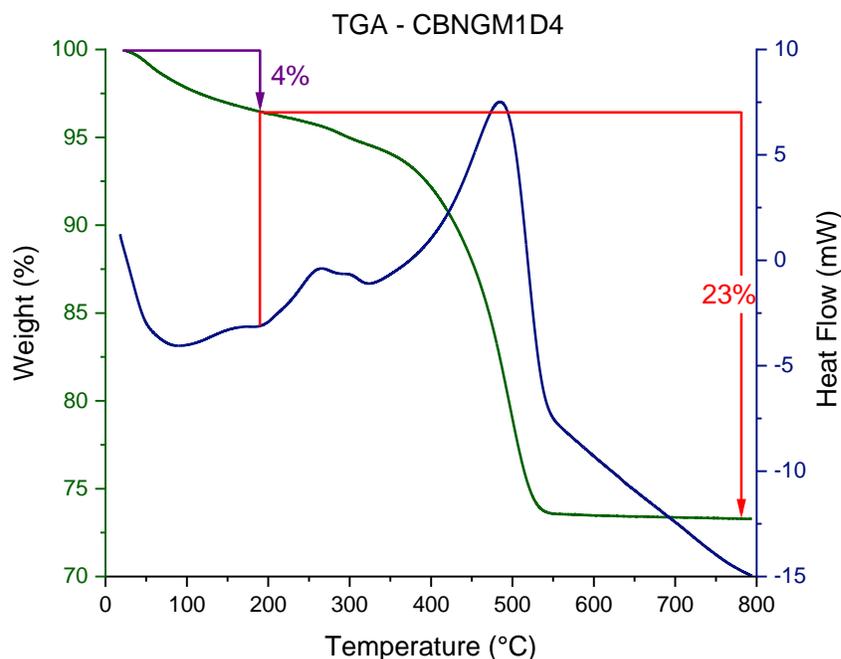
Este catalizador sintetizado por el método 1, a diferencia de los demás, fue preparado con una menor cantidad de agua, por ende, hubo menor presencia de humedad durante el secado del mismo, conservando mayor homogeneidad en su estructura.

Dicha homogeneidad, explica el comportamiento plasmado en la figura 29, donde se evidencia una tendencia uniforme respecto a la pérdida de masa a lo largo del ensayo. Para la zona

característica de los volátiles, se presentó una pérdida de masa alrededor del 4%, derivado de los volátiles incrustados en los poros de la superficie.

Figura 29.

TGA de M1D4.



Nota. La gráfica muestra los resultados obtenidos del TGA para el catalizador M1D4.

Para la zona de las estructuras de carbono, se observa una pérdida de masa del 23%, reflejando un comportamiento muy similar respecto al catalizador en polvo, permitiendo inferir una notoria semejanza entre ambos tipos de presentación, posiblemente, derivada de la síntesis para este catalizador en particular.

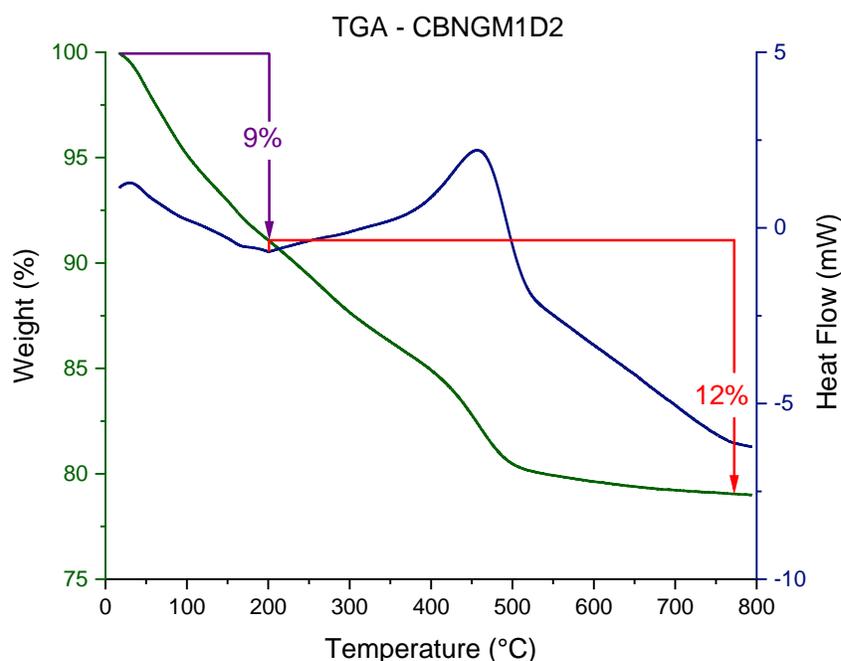
7.1.3 Catalizador sin aglutinante (M1) tamaño D2

Para este catalizador, se debe tener en cuenta las irregularidades presentadas en su morfología, originadas por una presión de peletizado diferente a las demás con el fin de obtener el tamaño de partícula deseado.

Durante el comienzo del ensayo (figura 30), para la zona característica de los compuestos volátiles, se presenta una pérdida de masa que reporta un porcentaje de 9%. En la zona relacionada a las estructuras de carbono, la pérdida de masa data de un porcentaje de 12%, el cual se relaciona a las estructuras de coque formadas en la superficie del catalizador.

Figura 30.

TGA de M1D2.



Nota. La gráfica muestra los resultados obtenidos del TGA para el catalizador M1D2.

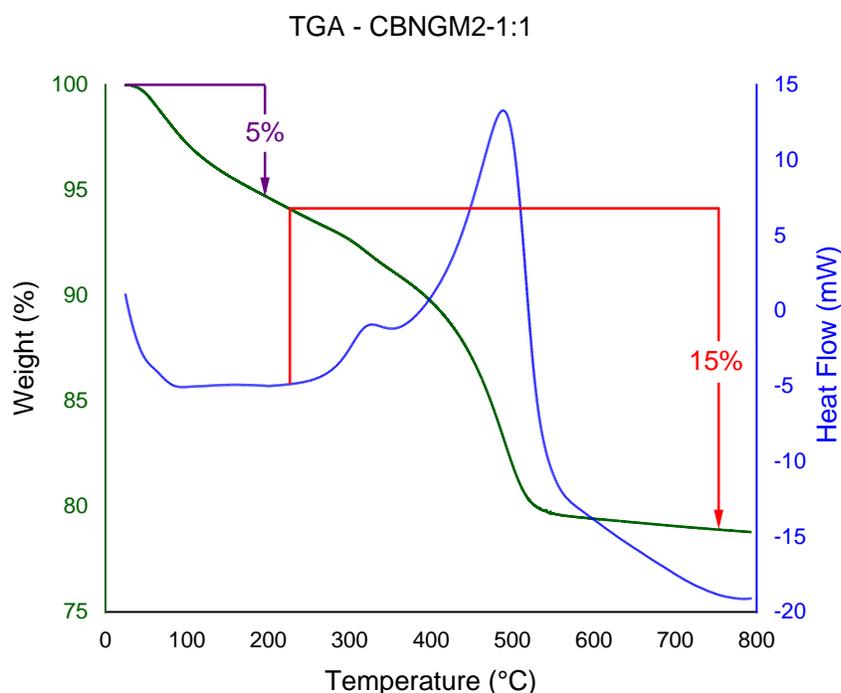
7.1.4 Catalizador con aglutinante (M2) en proporción 1:1

Al inicio del ensayo (figura 31), se evidencia una pérdida de masa con un porcentaje alrededor del 5%, relacionado a los compuestos orgánicos volátiles que se encontraban adsorbidos en la estructura del catalizador. Para este caso, el sólido cuenta con aglutinante en su estructura, presentando sitios activos en menor proporción respecto al catalizador sin aglutinante preparado en el primer método.

La zona característica para las estructuras de carbono, refleja una pérdida de masa alrededor de 15%, asociada con las especies de coque que se formaron en la superficie del catalizador durante el mecanismo de reacción. Este aumento en la producción de coque pudo originarse debido a la menor proporción de sitios redox disponibles que promuevan las oxidaciones de las especies CH_x, llevando al mecanismo de reacción a optar por otra ruta como la deshidratación del etanol que es precursora de la deposición de coque sobre el catalizador.

Figura 31.

TGA de M2-1:1.



Nota. La gráfica muestra los resultados obtenidos del TGA para el catalizador M2-1:1.

7.1.5 Catalizador con aglutinante en proporción 5:4 usando método 2

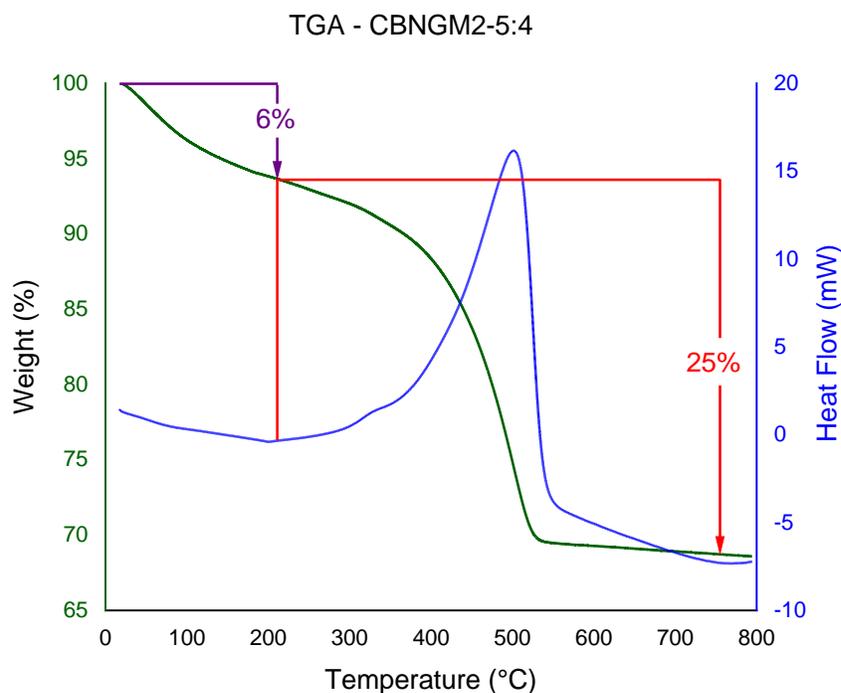
Como se muestra en la figura 32, en la parte inicial del análisis se evidencia una pérdida de masa que reporta un porcentaje alrededor del 6%, relacionado a los compuestos orgánicos volátiles que se encontraban adsorbidos en la estructura del catalizador. En esta ocasión, el sólido cuenta con

la mayor proporción de aglutinante en su estructura, presentando la menor disponibilidad de sitios redox entre todos los ensayos.

La zona característica para las estructuras de coque, refleja una pérdida de masa alrededor de 25%, asociada con las especies de coque que se formaron en la superficie del catalizador durante el mecanismo de reacción. En el ensayo, se evidencia la mayor formación de coque sobre la estructura del catalizador debido a presentar aún menor proporción de sitios redox disponibles que promuevan las oxidaciones de las especies CH_x, llevando al mecanismo de reacción a optar por otra ruta como la deshidratación del etanol, que conduce a la deposición de coque sobre el catalizador.

Figura 32.

TGA M2-5:4.



Nota. La gráfica muestra los resultados obtenidos del TGA para el catalizador M2-5:4.

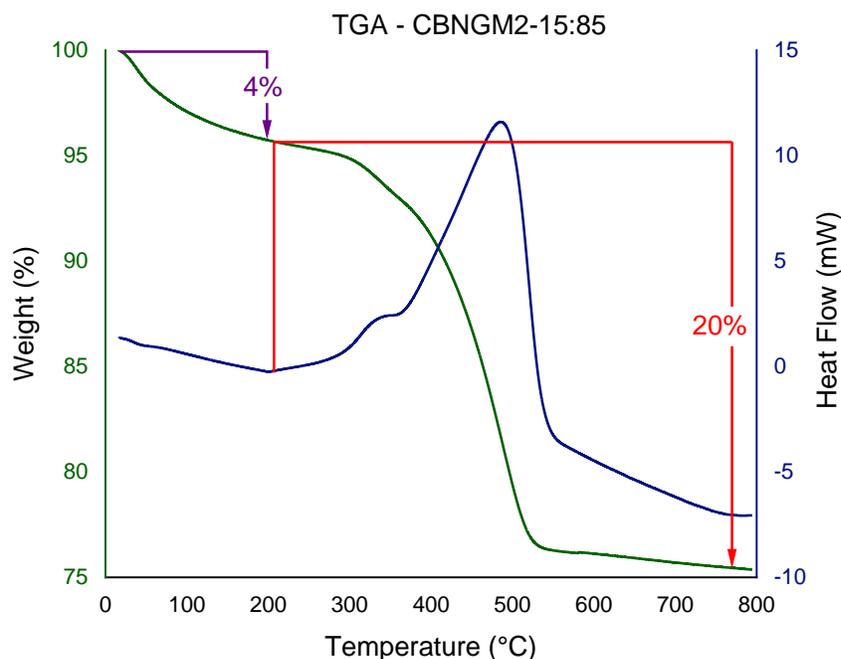
7.1.6 Catalizador con aglutinante en proporción 15:85 usando método 2

Al principio del ensayo (figura 33), se observa una pérdida de masa que reporta un porcentaje de 4%, asociado a la zona característica de los compuestos orgánicos volátiles adsorbidos en la superficie del catalizador en el transcurso de la reacción. Esta preparación usando el segundo método, cuenta con la mayor disponibilidad de sitios redox para interactuar con la fase fluida.

La masa perdida en la zona asociada a las estructuras de carbono registra un porcentaje de 20%, derivado del coque formado en la superficie del catalizador. A pesar de no presentar aglutinante en grandes cantidades, el aumento en la producción de coque, se puede asociar al alto grado de conversión de etanol presentada.

Figura 33.

TGA M2-15:85.



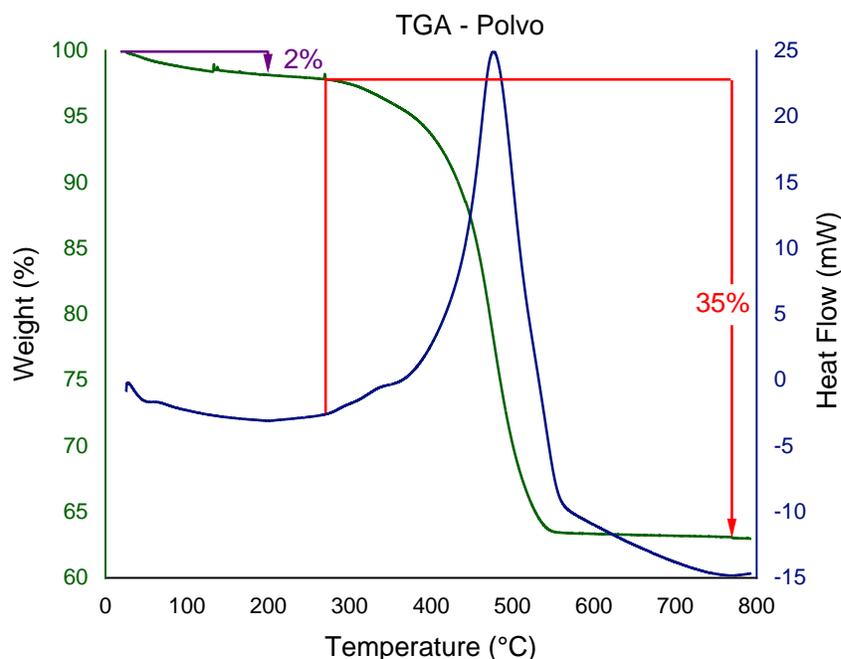
Nota. La gráfica muestra los resultados obtenidos del TGA para el catalizador M2-15:85.

7.1.7 Catalizador en polvo

La zona característica para los compuestos volátiles refleja un porcentaje de pérdida de masa alrededor del 2%, datando una baja presencia de estas especies, como se visualiza en la figura 34. Estos porcentajes se explican desde la misma presentación en polvo debido al espacio interpartícula que presenta su conformación, además, su diámetro de poro es notoriamente menor respecto al de los catalizadores extrusados.

Figura 34.

TGA del catalizador en polvo.



Nota. La gráfica muestra los resultados obtenidos del TGA para el catalizador en polvo.

La zona característica para las estructuras de carbono refleja un porcentaje alrededor del 35%, representando la mayor deposición de coque entre los catalizadores que fueron caracterizados por TGA. Esta notoria formación de coque se asocia con la alta tasa de conversión de etanol reportada, además, en la presentación en polvo, los espacios interpartícula son promotores para

la formación de nano-estructuras de carbono que contribuyen a la deposición de coque sobre el catalizador.

8. CONCLUSIONES

La humedad inicial es un factor clave para el extrusado de un catalizador con precursor de HT, puesto que el agua remanente, al ser evaporada origina eventualmente algunos colapsos en la macro y micro estructura del pellet.

La hidrotalcita como aglutinante se adaptó de excelente manera a los requerimientos de conformado para el método 2, promoviendo una buena estabilidad mecánica para el pellet y demostrando ser una alternativa viable de cara a una proyección industrial.

El área superficial de los catalizadores extrusados (sin importar el método implementado) no presenta variaciones significativas respecto a su presentación en polvo, por lo que la merma en el desempeño catalítico de los pellets no se puede atribuir a sus propiedades texturales, sino a sus limitaciones difusionales dadas por los espacios vacíos en el lecho y la conformación estructural del sólido.

El catalizador con una relación aglutinante/catalizador de 15:85 destacó sobre los demás, integrando un buen desempeño catalítico, estabilidad mecánica y química, reportando conversiones de etanol de 87,4% y una selectividad a hidrógeno de 49,6% después de 6 horas de reacción a 400 °C.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] BP, «BP Statistical Review of World Energy,» June 2017. [En línea]. Available: <https://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>. [Último acceso: 7 Abril 2021].
- [2] C. Rodríguez, S. Moreno y R. Molina, «Oxygen mobility and its relationship with the oxidative steam reforming of ethanol (OSRE),» *Applied surface science*, vol. 485, pp. 293-303, 15 Agosto 2019.
- [3] M. Muñoz, S. Moreno y R. Molina, «Oxidative steam reforming of ethanol (OSRE) over stable NiCo–MgAl catalysts by microwave or sonication assisted coprecipitation,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 42, n° 17, pp. 12284-12294, 27 Abril 2017.
- [4] M. Muñoz, S. Moreno y R. Molina, «Promoter effect of Ce and Pr on the catalytic stability of the Ni-Co system for the oxidative steam reforming of ethanol,» *Applied catalysis. A, General*, vol. 526, pp. 84-94, 25 Septiembre 2016.
- [5] M. Muñoz, S. Moreno y R. Molina, «The effect of the absence of Ni, Co, and Ni–Co catalyst pretreatment on catalytic activity for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 39, n° 19, pp. 10074-10089, 24 Junio 2014.
- [6] M. Muñoz, S. Moreno y R. Molina, «Promoting effect of Ce and Pr in Co catalysts for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol,» *Catalysis today*, vol. 213, pp. 33-41, 15 Septiembre 2013.
- [7] M. Muñoz, S. Moreno y R. Molina, «Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, n° 24, pp. 18827-18842, 2012.
- [8] M. Espitia-Sibaja, M. Muñoz, S. Moreno y R. Molina, «Effects of the cobalt content of catalysts prepared from hydrotalcites synthesized by ultrasound-assisted coprecipitation on hydrogen production by oxidative steam reforming of ethanol (OSRE),» *Fuel (Guildford)*, vol. 194, pp. 7-16, 15 Abril 2017.

- [9] M. K. Montañez, R. Molina y S. Moreno, «Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen production,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 39, n° 16, pp. 8225-8237, 2014.
- [10] F. Suleman, I. Dincer y M. Agelin-Chaab, «Comparative impact assessment study of various hydrogen production methods in terms of emissions,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 19, pp. 8364-8375, 2016.
- [11] A. Ahmed y e. al., «Hydrogen fuel and transport system: A sustainable and environmental future,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 41, n° 3, pp. 1369- 1380, 2016.
- [12] P. Bolat y C. Thiel, «Hydrogen supply chain architecture for bottom-up energy systems models. Part 1: developing pathways,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n° 17, pp. 8881-8897, 2014.
- [13] R. González-Gil, C. Herrera, M. Larrubia, F. Mariño, M. Laborde y L. Alemany, «Hydrogen production by ethanol steam reforming over multimetallic RhCeNi/Al₂O₃ structured catalyst. Pilot-scale study,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 41, n° 38, pp. 16786-16796, 15 Octubre 2016.
- [14] Y. Wang y e. al., «Storage system of renewable energy generated hydrogen for chemical industry,» *Energy Procedia*, vol. 29, pp. 657-667, 2012.
- [15] O. Marchenko y S. Solomin, «The future energy: Hydrogen versus electricity,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, n° 10, pp. 3801-3805, 2015.
- [16] Minciencias, «Vicepresidencia, Minciencias y Ecopetrol se unen para desarrollar tecnologías, de cara a la transición energética,» 22 Diciembre 2020. [En línea]. Available: https://minciencias.gov.co/sala_de_prensa/vicepresidencia-minciencias-y-ecopetrol-se-unen-para-desarrollar-tecnologias-cara-la. [Último acceso: 23 Junio 2021].
- [17] Bnamericas, «Ecopetrol refuerza ofensiva en energía geotérmica e hidrógeno,» 25 Marzo 2021. [En línea]. Available: <https://www.bnamericas.com/es/noticias/ecopetrol-refuerza-ofensiva-en-energia-geotermica-e-hidrogeno>. [Último acceso: 23 Junio 2021].
- [18] A. López Ortiz, M. Meléndez Zaragoza y V. Collins-Martinez, «Hydrogen production research in Mexico: A review,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 41, n° 48, pp. 23363-23379, 28 Diciembre 2016.

- [19] D. Brooks, «Energías renovables: qué son los hidrógenos verde, azul y negro (y por qué se invierten miles de millones en 2 de ellos),» *BBC News Mundo*, 26 Agosto 2020.
- [20] M. Alacama, L. López, J. Velasco, F. Gracia, W. Yapu y S. Cabrera, «Catalizadores Ni-Cu/MCM-41 sintetizados por la ruta de los atranos para el reformado de etanol,» *REVISTA BOLIVIANA DE QUÍMICA*, vol. 27, n° 1, pp. 67-74, 2010.
- [21] D. Y. Aceves Olivas, V. H. Collins Martínez y M. A. Escobedo Bretado, *Producción de H₂ Vía Reformación de Etanol Combinada con Absorción de CO₂*, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2013.
- [22] R. Ma, B. Castro-Dominguez, I. P. Mardilovich, A. G. Dixon y Y. H. Ma, «Experimental and simulation studies of the production of renewable hydrogen through ethanol steam reforming in a large-scale catalytic membrane reactor,» *Chemical engineering journal*, vol. 303, n° C, pp. 302-313, 1 Noviembre 2016.
- [23] M. Tóth, E. Varga, A. Oszkó, K. Baán, J. Kiss y A. Erdöhelyi, «Partial oxidation of ethanol on supported Rh catalysts: Effect of the oxide support,» *Journal of molecular catalysis. A, Chemical*, vol. 411, pp. 377-387, Enero 2016.
- [24] C. P. Rodrigues, E. Kraveva, H. Ehrich y F. B. Noronha, «Structured Reactors as an Alternative to Fixed-bed Reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol,» *Catalysis today*, vol. 273, pp. 12-24, 15 Septiembre 2016.
- [25] C. A. Rodríguez Muñoz, *Relación entre la movilidad de oxígeno y la actividad catalítica en el reformado de etanol con vapor oxidativo*, Bogotá, Colombia: Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, 2017.
- [26] S. Ogo y Y. Sekine, «Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review,» *Fuel processing technology*, vol. 199, p. 106238, Marzo 2020.
- [27] H. S. Fogler y M. T. Aguilar Ortega, *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, México: Pearson Educacion, 2008.
- [28] B. Sosna, O. Korup y R. Horn, «Probing local diffusion and reaction in a porous catalyst pellet,» *Journal of catalysis*, vol. 381, pp. 285-294, Enero 2020.

- [29] F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin y L. Bergström, «Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, n° 7, pp. 1643-1666, Julio 2014.
- [30] X. Zhao y G. Lu, «Improving catalytic activity and stability by in-situ regeneration of Ni-based catalyst for hydrogen production from ethanol steam reforming via controlling of active species dispersion,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 32, pp. 13993-14002, 2016.
- [31] T. Mondal, K. K. Pant y A. K. Dalai, «Oxidative and non-oxidative steam reforming of crude bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst,» *Applied catalysis. A, General*, vol. 499, pp. 19-31, 25 Junio 2015.
- [32] Y. Zhao, Y. Shi, G. Ye, J. Zhang, X. Duan, G. Qian y X. Zhou, «Optimization of catalyst pellet structures and operation conditions for CO methanation,» *Chinese journal of chemical engineering*, 2021.
- [33] N. J. Divins, E. López, Á. Rodríguez, D. Vega y J. Llorca, «Bio-ethanol steam reforming and autothermal reforming in 3- μ m channels coated with RhPd/CeO₂ for hydrogen generation,» *Chemical engineering and processing*, vol. 64, pp. 31-37, Febrero 2013.
- [34] S. Sripinun, K. Gayapan, W. Tolek, K. Suriye, P. Praserttham y S. Assabumrungrat, «Catalyst pellet design of WO₃/Si-Al and hydrotalcite binder for propylene self-metathesis,» *Catalysis today*, vol. 358, pp. 74-79, 1 Diciembre 2020.
- [35] Z. Liu, Y. Guo, R. Balasubramanian y S. K. Hoekman, «Mechanical stability and combustion characteristics of hydrochar/lignite blend pellets,» *Fuel (Guildford)*, vol. 164, pp. 59-65, 15 Junio 2016.
- [36] D. Dopfer, S. Palzer, S. Heinrich, L. Fries, S. Antonyuk, C. Haider y A. D. Salman, «Adhesion mechanisms between water soluble particles,» *Powder technology*, vol. 238, pp. 35-49, Abril 2013.
- [37] E. Oveisi, A. Lau, S. Sokhansanj, C. J. Lim, X. Bi, S. H. Larsson y S. Melin, «Breakage behavior of wood pellets due to free fall,» *Powder technology*, vol. 235, pp. 493-499, Febrero 2013.

- [38] J. J. Baschuk y X. Li, «Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells,» *Int J Energy Res*, vol. 25, pp. 695-713, 2001.
- [39] Q. Li, R. He, J. Gao, J. Jensen y N. Bjerrum, «The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 °C,» *J Electrochem Soc*, vol. 150, pp. A1599-A1605, 2003.
- [40] R. O'Hayre, S. Cha, W. Colella y F. Prinz, *Fuel cell fundamentals*, 2nd ed., Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009.
- [41] M. Akhairi y S. Kamarudin, «Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 41, pp. 4214-4228, 23 Febrero 2016.
- [42] A. Casanovas y e. al., «Finding a suitable catalyst for on-board ethanol reforming using exhaust heat from an internal combustion engine,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, nº 19, pp. 13681-13690, 2017.
- [43] X. Han y e. al., «Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over Ir catalysts supported on Ce–La solid solution,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, nº 16, pp. 11177-11186, 2017.
- [44] C. Pirez y e. al., «Steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming for hydrogen production from ethanol over cerium nickel based oxyhydride catalyst,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 518, p. 78.86, 2016.
- [45] V. Palma y e. al., «Oxidative steam reforming of ethanol on mesoporous silica supported Pt Ni/CeO₂ catalysts,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, nº 3, pp. 1598-1608, 2016.
- [46] M. Tóth y e. al., «Partial oxidation of ethanol on supported Rh catalysts: Effect of the oxide support,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 411, pp. 377-387, 2016.
- [47] M. Greluk y e. al., «Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over PtKCo/CeO₂ catalyst,» *Fuel*, vol. 183, pp. 518-530, 2016.
- [48] X. Zhao, P. Stachurski, S. Shah, D. Maiti, S. Ramani, A. Wright, D. Walker, B. Joseph y J. Kuhn, «Design and optimization of NiMg/ceria-zirconia catalyst pellets,» *Powder technology*, vol. 357, nº C, pp. 214-222, 1 Diciembre 2019.

[49] M. Morales y M. Segarra, «Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite as catalyst precursor for hydrogen production,» *Applied catalysis. A, General*, vol. 502, pp. 305-311, 5 Agosto 2015.

ANEXO 1.

RECOMENDACIONES

Desarrollar el diseño de un reactor que se acople a las características industriales del pellet sintetizados.

Realizar un estudio que busque la relación óptima de aglutinante/catalizador donde se garantice una buena estabilidad mecánica conservando su actividad catalítica.

Explorar nuevos extrusados, empleando diferentes morfológicas para ser aplicadas en la reacción OSRE de cara a una aplicación industrial.

Investigar más a fondo el estudio del estado sólido para comprender con mayor profundidad los fenómenos difusionales sobre el catalizador.

Estudiar las caídas de presión presentadas en el lecho catalítico según el tipo de extrusado para la reacción OSRE.