



INSTITUTO LATINOAMERICANO DE
TECNOLOGÍA, INFRAESTRUCTURA Y
TERRITORIO - ILATIT

INGENIERÍA DE ENERGÍA

**REFORMA OXIDATIVA DE BIOETANOL PARA PRODUCCIÓN
DE HIDRÓGENO SOBRE CATALIZADORES BIMETÁLICOS
SOPORTADOS EN Nb₂O₅**

Ana Cortazzo

**Foz do Iguaçu
Diciembre, 2016**



INSTITUTO LATINOAMERICANO DE
TECNOLOGÍA, INFRAESTRUCTURA Y
TERRITORIO - ILATIT

INGENIERÍA DE ENERGÍA

REFORMA OXIDATIVA DE BIOETANOL PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS EN Nb_2O_5

Ana Cortazzo

Trabajo de Conclusión de Curso presentado al Instituto Latinoamericano de Tecnología, Infraestructura y Territorio de la Universidad Federal de la Integración Latinoamericana, como requisito parcial para la obtención del título de Ingeniera de Energía.

Orientadora: **Profa. Dra. Andréia Cristina Furtado**

**Foz do Iguaçu
Diciembre, 2016**

Ana Cortazzo

**REFORMA OXIDATIVA DE BIOETANOL PARA
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE
CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS EN
 Nb_2O_5**

Trabajo de Conclusión de Curso presentado al Instituto Latinoamericano de Tecnología, Infraestructura y Territorio de la Universidad Federal de la Integración Latinoamericana, como requisito parcial para la obtención del título de Ingeniera de Energía.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: **Profa. Dra. Andréia Cristina
Furtado**
UNILA

Prof. Dr. Jose Ricardo Cezar Salgado
UNILA

Prof. Dr. Glaucio Roloff
UNILA

**Foz do Iguaçu
Diciembre, 2016**

Reforma oxidativa de bioetanol para producción de hidrógeno sobre catalizadores bimetálicos soportados en Nb_2O_5

Ana Cortazzo^a, Isabela Dancini-Pontes^b, Fernando Alves Silva^b, Andréia Cristina Furtado^{a,*}

^aInstituto Latinoamericano de Tecnología, Infraestructura y Territorio, Universidad Federal de la Integración Latinoamericana, Av. Tancredo Neves, 6731, Bl. 6, CEP: 85867.970, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

^bDepartamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Bl. D-90, CEP 87020.900, Maringá, PR, Brazil

Resumen

La reforma oxidativa de bioetanol fue llevada a cabo sobre catalizadores bimetálicos Ni – Cu soportados en Nb_2O_5 para la producción de hidrógeno. El soporte fue calcinado a 200°C y 800°C, lo que permitió analizar la influencia de la temperatura de calcinación sobre las propiedades del catalizador. Las reacciones fueron realizadas a 350°C y 400°C, con una razón molar vapor/bioetanol de 8:1 y oxígeno/bioetanol de 0.25:1. La temperatura de calcinación del Nb_2O_5 tuvo influencia en la estructura del soporte y del catalizador, así como en la acidez de los mismos. Los resultados de la reforma oxidativa mostraron que el catalizador Ni – Cu/ Nb_2O_5 (200) presentó mejores resultados para la conversión del bioetanol, mientras que la selectividad para el hidrógeno fue mayor sobre el catalizador Ni – Cu/ Nb_2O_5 (800), el cuál en general presentó menor producción de subproductos.

Palabras clave: hidrógeno, bioetanol, reforma oxidativa, catalizadores Ni-Cu.

1. Introducción

Las investigaciones relacionadas con el potencial del hidrógeno como vector energético han crecido en los últimos años. Particularmente las investigaciones en células de combustible y su utilización en aplicaciones de transporte y generación de electricidad han ganado relevancia tanto en el ámbito académico como industrial [1–3]. Las células a combustible se presentan como excelentes alternativas para la producción de energía de forma renovable. La mayoría de los tipos de célula a combustible requieren de una alimentación de hidrógeno puro, que debido al alto costo de producción y dificultad de almacenamiento y transporte, no es una alternativa económicamente viable en la actualidad [4].

Recientes investigaciones muestran que es posible acoplar sistemas de reforma de combustibles a algunos tipos de células a combustible. En este sentido, una gran ventaja de utilizar bioetanol como combustible a ser reformado, es que es miscible en agua, y el agua es necesaria en las células tipo PEMFC [5], lo que lo transforma en una de las opciones más interesantes para sistemas de reforma acoplados.

Actualmente, casi un 95% del hidrógeno proviene de la reforma a vapor de gas natural, un combustible de origen fósil, por lo que la producción de hidrógeno a partir de bioetanol es una solución sustentable a la demanda creciente de este vector energético [6], ya que el dióxido de carbono producido durante el proceso de reforma para obtención de hidrógeno es consumido en el proceso de formación de la biomasa [7].

La reforma oxidativa es una combinación de la reforma a vapor y la oxidación parcial, que cuenta con la ventaja de tener menores requerimientos energéticos y buenos resultados para la producción de hidrógeno [8]. Particularmente, la reforma oxidativa del bioetanol tiene una gran dependencia con la razón molar etanol/vapor/oxígeno, el tipo de catalizador y el soporte, los cuales influyen directamente en la selectividad del hidrógeno y la conversión del bioetanol [1].

Los catalizadores de Ni y Cu son ampliamente estudiados, ya que presentan buenos resultados para la producción de hidrógeno [9–17], asociado a un bajo costo, lo que permite la utilización de los mismos a gran escala. Uno de los principales problemas de los catalizadores de Ni es su rápida desactivación debida a la deposición de coque en su superficie activa, y la adición de Cu prolonga la vida útil de los mismos [16]. El pentóxido de niobio (Nb_2O_5) se ha presentado recientemente como una alternativa interesante e innovadora utilizado como soporte de catalizadores

* Autor para correspondencia

Email address: andreia.furtado@unila.edu.br (Andréia Cristina Furtado)

metálicos [12, 14, 16, 17].

La reforma oxidativa de bioetanol sobre catalizadores Ni/CeO₂ – ZrO₂ promovidos con Rodio (Rh), fue estudiada por Mondal et al. [11]. La reacción fue llevada a cabo en un reactor de lecho fijo, variando la temperatura de reacción en un rango de 400 – 700°C, una razón molar etanol/agua de 1 : 9 y razón oxígeno/etanol de 0.35. La mayor selectividad para el hidrógeno fue obtenida a una temperatura de 600°C.

Alonso et al. [12] estudiaron la producción de hidrógeno a partir de etanol sobre catalizadores de cobre soportados en óxido de niobio (Cu/Nb₂O₅) promovidos con Paladio (Pd) y Rutenio (Ru). Respecto al soporte (Nb₂O₅) notaron que presentó una buena actividad inicial para la selectividad del hidrógeno y una rápida desactivación debido al aumento de la actividad para las reacciones de deshidratación. En este sentido, la adición de cobre provocó una disminución en el área BET así como en la acidez del soporte, lo que conlleva a la formación de nuevos sitios activos, mejorando así la actividad catalítica y la selectividad del hidrógeno.

Un estudio sobre la reforma a vapor y la oxidación parcial del etanol sobre los catalizadores Cu/Nb₂O₅ y Ni/Al₂O₃ fue realizado por Guarido et al. [14]. El óxido de niobio fue obtenido a partir de la calcinación del ácido níobico a 500°C durante 2h. El rango de temperaturas analizadas fue de 200-500°C para las dos reacciones, mientras que para la POX, las razones oxígeno/etanol estudiadas fueron de 0.8 y 1.5. Tanto para la SR como para la POX, el catalizador soportado en Nb₂O₅ presentó mayor conversión del etanol y mejor selectividad para el hidrógeno.

Furtado et al. [17] analizaron la influencia del soporte en catalizadores Ni-Cu en la reforma oxidativa del etanol. La reacción de reforma oxidativa del etanol fue realizada a 400°C con una razón etanol/vapor=1:10 y etanol/oxígeno=1:0.8. Los catalizadores que presentaron mayor estabilidad fueron Ni – Cu/Nb₂O₅ y Ni – Cu/ZnO. Para el catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅ la selectividad para el hidrógeno se mantuvo estable en un valor medio de 35%. Los autores observaron también que la presencia de oxígeno disminuye la desactivación catalítica debido a la deposición de coque en la superficie, que está asociado a una alta estabilidad en la conversión del etanol sobre los catalizadores estudiados.

En este trabajo, catalizadores bimetálicos de Ni-Cu soportados en Nb₂O₅ calcinado a 200°C y 800°C, fueron evaluados para la producción de hidrógeno a partir de la reforma oxidativa de bioetanol.

2. Metodología experimental

2.1. Síntesis de catalizadores

Catalizadores bimetálicos Ni – Cu/Nb₂O₅ fueron sintetizados para tests en la reacción de reforma oxidativa de bioetanol. Las sales precursoras metálicas utilizadas fueron Ni(NO₃)₂ · 6H₂O y Cu(NO₃)₂ · 3H₂O. La cantidad utilizada de cada sal, así como la cantidad de soporte, fueron

determinadas con el fin de obtener la proporción deseada de 1%Cu y 10%Ni.

El Nb₂O₅ fue obtenido a partir de la calcinación del ácido níobico, Nb₂O₅ · nH₂O (HY-340, CBMM). En primer lugar fue lavado con agua desionizada a temperatura ambiente y secado en horno a 120°C por 12h. Posteriormente fue calcinado en un horno mufla a 200°C o 800°C durante 3h, de esta forma, fue posible analizar el efecto de la temperatura de calcinación del soporte en las propiedades del catalizador.

La técnica utilizada para la preparación fue de impregnación húmeda, conforme procedimiento descrito en Furtado et al. [18]. Los catalizadores ya secos fueron prensados en prensa manual y calcinados en horno mufla a 550°C durante 5h. Por último fueron molidos y tamizados, dando lugar a partículas con un diámetro medio entre 0,35mm y 0,8mm.

2.2. Caracterización de los catalizadores

- **Absorción atómica (AA):** el contenido de cobre y níquel fue determinado con un equipo *Varian* (modelo SpectrAA 50 B).
- **Fluorescencia de rayos-X (FRX):** los test fueron realizados en un equipo *Leibold*, usando tubo de Mo, manteniendo constante el ángulo de las muestras a 45° y el detector a 90°.
- **Difracción de rayos-X (DRX):** los espectros fueron obtenidos en un equipo *Anton Paar*, usando radiación CuK α y escaneando ángulos 2 θ entre 5° y 80°.
- **Reducción a temperatura programada (TPR):** aproximadamente 100mg de muestras de catalizador previamente calcinadas fueron sometidas a una tasa de calentamiento de 10°C/min en presencia de una mezcla H₂/Ar (1, 75%H₂ vol.) a un caudal de 30cm³/min, desde temperatura ambiente hasta 1000°C.
- **Desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃):** los tests se realizaron en un equipo *Quantachrome ChemBET-3000*. En primer lugar, aproximadamente 100mg de muestras (soportes y catalizadores previamente calcinados) fueron colocadas en un reactor de cuarzo, y se trataron a 150°C bajo un caudal de 20cm³/min de N₂ por 1h. A continuación, se redujeron en una mezcla de H₂/N₂ (5%H₂ vol.) a 500°C/30min. La adsorción de NH₃ se realizó a 100°C usando NH₃/N₂ (5%NH₃ vol.). La NH₃ fisisorbida se purgó durante 2h con un caudal de 20cm³/min de N₂. A continuación, la velocidad de calentamiento se ajustó a 10°C/min, desde 100°C a 700°C para realizar la desorción de la NH₃ quimisorbida.
- **Oxidación a temperatura programada (TPO):** aproximadamente 5mg de catalizador previamente sometidos a los test de reacción, fueron colocados en un equipo *Quantachrome ChemBET-3000*, secados en un flujo de

30mL/min de N₂, a una temperatura de 300°C. Luego fue realizada la oxidación con 75mL/min de aire sintético (20%O₂ vol.), con una tasa de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta los 1000°C. Fue obtenido un registro de consumo de O₂ en función de la temperatura.

2.3. Reforma oxidativa del bioetanol

La reforma oxidativa del bioetanol fue realizada en un reactor de lecho fijo, construido en acero inoxidable, con dimensiones de 15cm de altura por 1.5cm de diámetro interno. Aproximadamente 1,5g de catalizador, con granulometría de 0.35 < dp < 0.8 mm, fue colocado en el centro del reactor, entre dos lechos de sílice con granulometría similar a la del catalizador, para conseguir un flujo homogéneo de los reactivos.

En primer lugar fue realizada la activación *in situ* de los catalizadores. Para esto, el catalizador previamente colocado en el reactor fue sometido a un flujo de una mezcla de H₂/N₂ (40%H₂ vol.), hasta una temperatura de 500°C, y luego mantenido durante 1.5h a esta temperatura.

Para la reforma oxidativa del bioetanol, fue utilizada una velocidad espacial de 70dm³/h.g_{cat} y razón molar H₂O/EtOH = 8 : 1 y O₂/EtOH = 0.25 : 1. Para evaluar el efecto de la temperatura en el desempeño de los catalizadores, la reacción fue realizada a 350°C y 400°C.

La solución H₂O/EtOH fue alimentada al reactor mediante una bomba peristáltica. El oxígeno, proveniente de un cilindro de aire sintético, conteniendo una mezcla de O₂/N₂ (20%O₂ vol.), fue mezclado a la corriente líquida en la entrada del precalentador, mantenido a una temperatura de 280°C.

La reacción fue mantenida durante 6h, con el objetivo de evaluar la estabilidad del catalizador. Los productos gaseosos fueron analizados en un cromatógrafo a gas *Trace GC* de la *Thermo Finnigan*, conectado en línea al sistema condensador y equipado con un detector de conductividad térmica (DCT) y dos columnas cromatográficas en serie con un tamiz molecular 13X y Porapak N. Los productos líquidos fueron colectados en recipientes adecuados, y posteriormente analizados en cromatógrafo a gas *Varian 3300* equipado con detector de conductividad térmica, con la columna empaquetada Carbowax 20m.

Para la determinación de la conversión del bioetanol fue utilizada la ecuación (1). Los productos considerados para la determinación de la selectividad fueron: H₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₄O y C₃H₆O, el cálculo de selectividad para cada producto fue realizado mediante la ecuación (2)[17]. La desactivación catalítica fue determinada mediante la ecuación (3).

$$X_{EtOH} = \frac{F_{EtOH}^o - F_{EtOH}}{F_{EtOH}^o} \times 100\% \quad (1)$$

donde:

X_{EtOH} = Conversión del bioetanol (%)

F_{EtOH}^o = Flujo molar de alimentación del bioetanol (mol/s)

F_{EtOH} = Flujo molar de bioetanol en la salida del reactor (mol/s)

$$S_p = \frac{F_p}{\sum F_i} \times 100\% \quad i \neq C_2H_5OH, H_2O, O_2 \quad (2)$$

donde:

S_p = Selectividad del producto p (%)

F_p = Flujo molar del producto p en la salida del reactor (mol/s)

F_i = Flujo molar del producto i en la salida del reactor (mol/s)

$$Des = \frac{X_{EtOH}^{t=1} - X_{EtOH}^{t=6}}{X_{EtOH}^{t=1}} \times 100\% \quad (3)$$

donde:

Des = Desactivación catalítica (%)

$X_{EtOH}^{t=1}$ = Conversión del bioetanol en $t = 1h$ (%)

$X_{EtOH}^{t=6}$ = Conversión del bioetanol en $t = 6h$ (%)

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de catalizadores

En la Tabla 1 se presentan los resultados de composición química, obtenidos mediante absorción atómica. La diferencia entre el porcentual teórico y el porcentaje real obtenido en la composición de los metales puede deberse al uso de sales precursoras altamente higroscópicas.

Tabla 1: Composición química de los catalizadores.

Muestra	Ni (%)	Cu (%)
Ni – Cu/Nb ₂ O ₅ (200)	9.5	0.46
Ni – Cu/Nb ₂ O ₅ (800)	9.63	0.66

En la Figura 1 se presentan los resultados cualitativos del análisis de FRX, que confirman la presencia de níquel, cobre y niobio en las muestras analizadas.

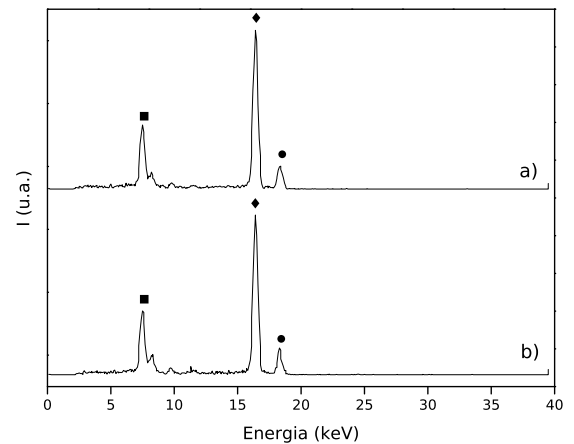


Figura 1: FRX (a) Ni – Cu/Nb₂O₅(800) y (b) Ni – Cu/Nb₂O₅(200). (♦) Nb (●) Cu (■) Ni.

Los resultados de los análisis por DRX para los soportes y los catalizadores previamente calcinados se presentan en las Figuras 2 y 3.

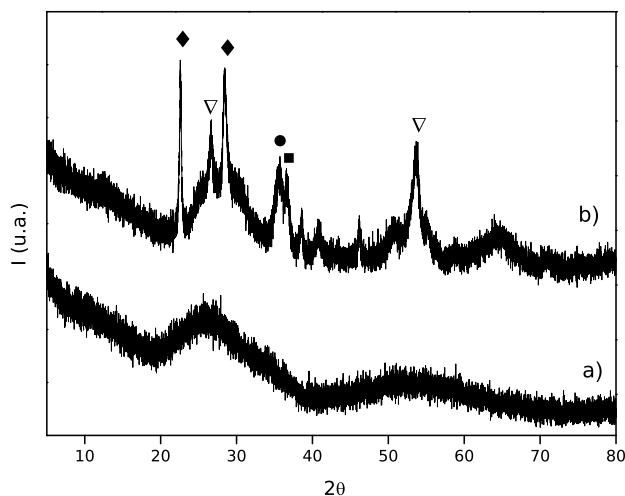


Figura 2: DRX del soporte calcinado a 200°C y respectivo catalizador: (a) Nb₂O₅ y (b) Ni – Cu/Nb₂O₅. (◆) Nb₂O₅ (●) CuO (■) NiO (▽) NbNiO.

El difractograma del Nb₂O₅ calcinado a 200°C (Figura 2) presentó una estructura amorfa, con dos picos anchos en $2\theta = 25^\circ$ y $2\theta = 52^\circ$, los cuáles son atribuidos al óxido de niobio amorfo [19]. Por su parte, el difractograma del catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(200) presentó picos de intensidad en $2\theta = 22.58^\circ$ y 28.45° referentes al óxido niobio cristalino (ICSD 1840), en $2\theta = 35.72^\circ$ asociado al CuO (ICSD 628618) y en $2\theta = 36.59^\circ$ asociado al NiO (ICSD 166131). Los picos en $2\theta = 26.71^\circ$ y 53.66° están asociados al Nb_{1.33}Ni_{0.67}O₄ (ICSD 37213) y Nb₂NiO₆ (ICSD 37212) respectivamente, como resultado de una fuerte interacción entre el NiO y el soporte, en conformidad con trabajos anteriores [17, 20]. La aparición de fases cristalinas en el catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(200) puede deberse a que el mismo fue calcinado a 550°C durante 5h luego de sintetizado, afectando su estructura.

El resultado de DRX para el soporte Nb₂O₅(800) (Figura 3) muestra una estructura cristalina definida, a diferencia del soporte calcinado a 200°C. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por Chai et al. [21], que estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación del Nb₂O₅ en la estructura del mismo por medio de análisis de DRX, encontrando una fuerte relación entre temperatura de calcinación y la estructura del óxido de niobio, siendo que a mayores temperaturas de calcinación, más cristalina era la muestra. Resultados similares fueron reportados por Dancini-Pontes et al. [22] para Nb₂O₅ calcinado a 500°C por 5h, el cuál presentó estructura cristalina.

Se puede observar que el difractograma obtenido para Ni – Cu/Nb₂O₅(800) presenta también una estructura cristalina, acorde con la estructura del soporte, con los picos característicos del óxido de niobio cristalino (ICSD

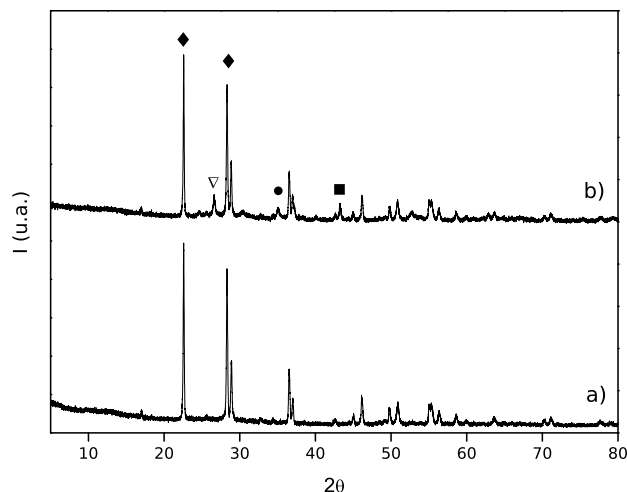


Figura 3: DRX del soporte calcinado a 800°C y respectivo catalizador: (a) Nb₂O₅ y (b) Ni – Cu/Nb₂O₅. (◆) Nb₂O₅ (●) CuO (■) NiO (▽) NbNiO.

1840) en $2\theta = 22.58^\circ$ y 28.38° , picos menos acentuados en $2\theta = 35.13^\circ$ y $2\theta = 43.26^\circ$ asociados al CuO (ICSD 628618) y NiO (ICSD 166131) respectivamente. El pico en $2\theta = 26.62^\circ$ está asociado al Nb_{1.33}Ni_{0.67}O₄ (ICSD 37213).

En la Figura 4 se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores Ni – Cu/Nb₂O₅(200) y Ni – Cu/Nb₂O₅(800).

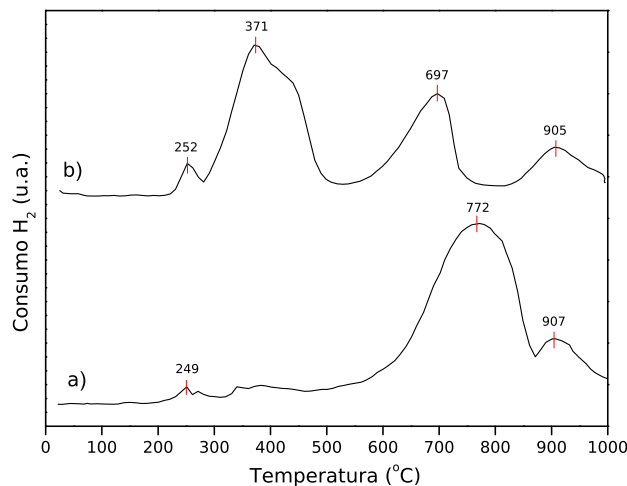


Figura 4: Reducción a temperatura programada para los catalizadores: a) Ni – Cu/Nb₂O₅(200) y b) Ni – Cu/Nb₂O₅(800).

Ambos catalizadores presentaron picos de consumo de hidrógeno en temperaturas superiores a 900°C, siendo de 907°C para el catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(200) y de 905°C para Ni – Cu/Nb₂O₅(800), los cuáles están asociados a la reducción de soporte (Nb₂O₅), la cuál ocurre a temperatura elevada [17, 20].

El catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(200) presentó un pico de consumo a 249°C, asociado a la reducción de CuO sin inter-

acción con el soporte, resultado similar al reportado por Furtado et al. [17] para el catalizador 10%Ni – 1%Cu/Nb₂O₅. En el rango de temperaturas entre 320-500°C se observa un pequeño hombro en el perfil, el cuál puede asociarse a la reducción del CuO en dos pasos, con el primer pico correspondiente a la transformación del CuO en Cu₂O y el segundo asociado a la reducción del Cu₂O en Cu⁰ [23]. El pico de consumo ubicado en 772°C se refiere a la reducción del NiO con fuerte interacción con el soporte [24], asociado incluso la fase Nb₂NiO₆ observada en el DRX.

El perfil de TPR para el catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(800) presentó picos en 252°C y 371°C, referentes a la reducción del CuO en dos etapas [20, 23]. El pico en 697°C está asociado a la reducción de NiO con interacción con el soporte [20], asociado a la fase Nb_{1.33}Ni_{0.67}O₄ detectada en el DRX.

Los perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada se presentan en la Figura 5 para los catalizadores y soportes analizados. En la Tabla 2 se encuentran los valores de acidez total de las muestras.

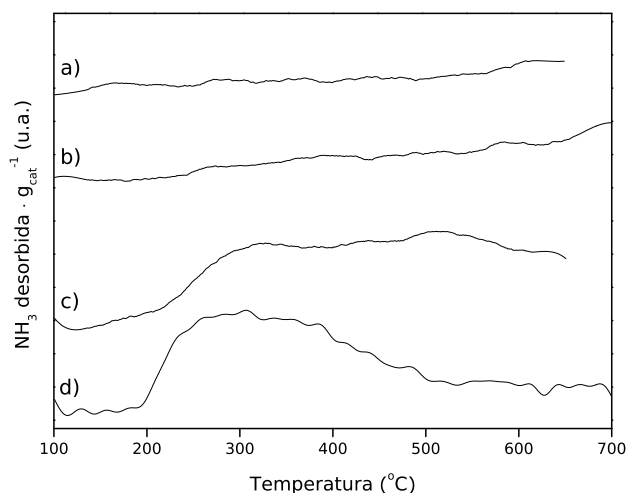


Figura 5: Resultados del TPD-NH₃ para: a) Ni – Cu/Nb₂O₅(800) b) Nb₂O₅(800) c) Ni – Cu/Nb₂O₅(200) y d) Nb₂O₅(200).

Tabla 2: Acidez total de soportes y catalizadores por TPD-NH₃.

Muestra	NH ₃ desorbida (mmNH ₃ · g _{cat} ⁻¹)
Nb ₂ O ₅ (200)	0.02794
Ni – Cu/Nb ₂ O ₅ (200)	0.01499
Nb ₂ O ₅ (800)	0
Ni – Cu/Nb ₂ O ₅ (800)	0

De las muestras analizadas, el Nb₂O₅(200) fue el que presentó mayor acidez, el cuál presentó un pico ancho en la faja de temperatura entre 200 – 500°C, resultado en concordancia con da Silva et al. [20]. Ya el catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(200) presentó una acidez menor, con pico de reducción en la faja 200 – 600°C. Según Alonso et al. [12], el proceso de preparación del óxido de niobio reduce

la acidez del ácido de niobio, mientras que la adición del Cu, reduce aún más la acidez, debido posiblemente a la ocupación de los sitios ácidos del soporte y a su naturaleza básica. De esta forma, la adición del cobre, así como la temperatura de calcinación del catalizador ya sintetizado, son posibles factores que afectaron la acidez del catalizador.

Tanto para el soporte como catalizador con el óxido de niobio calcinado a 800°C, los perfiles de TDP-NH₃ muestran que no tienen acidez. Se observa que el aumento en la temperatura de calcinación del soporte Nb₂O₅(800) lleva a una disminución de la acidez [21, 25].

3.2. Reforma oxidativa del bioetanol

Cuatro reacciones de reforma oxidativa de bioetanol fueron realizadas, por un tiempo de 6h. Para evaluar el rendimiento de las mismas, la conversión del bioetanol fue calculada mediante la fórmula (1). Los resultados obtenidos son presentados en la Figura 6.

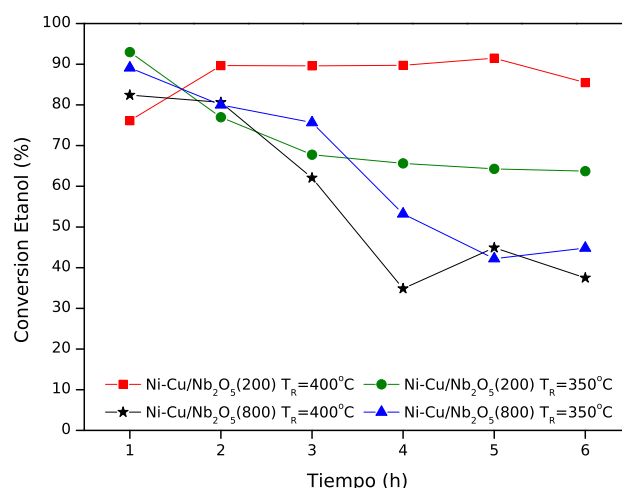


Figura 6: Conversión del bioetanol para las diferentes temperaturas de reacción (T_R).

El catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(200) presentó mejores resultados para la conversión del bioetanol en las condiciones de reacción analizadas, siendo que el mejor resultado de conversión correspondió a la reacción llevada a cabo a 400°C, la cuál se mantuvo por encima del 70% durante las 6h de reacción, alcanzando un máximo de conversión de 91% en $t = 5h$. Para la reacción efectuada con el mismo catalizador, a una temperatura de 350°C se observó una caída en el porcentaje de conversión durante el transcurso de la reacción, la cuál comenzó en un valor de 93%, decayendo constantemente hasta alcanzar 64% en $t = 6h$, de todas formas, el valor se mantuvo por encima de 60%.

La conversión del bioetanol para el catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(800) disminuyó considerablemente durante las reacciones. Para la reacción a 350°C, la conversión decayó desde un valor de 89% en $t = 1h$, hasta 42% en $t = 5h$, para luego aumentar a 45% en $t = 6h$. A una temperatura de reacción de 400°C, la conversión del bioetanol

disminuyó desde un 82% hasta un valor mínimo de 35% en $t = 4h$. Este decaimiento de la conversión puede asociarse a la formación de coque sobre la superficie del catalizador [12, 26], como reportado por los resultados del TPO, donde la formación de coque para el catalizador calcinado a 800°C fue sensiblemente mayor que la del catalizador calcinado a 200°C, para ambas temperaturas de reacción, como puede ser observado en la Tabla 3.

Tabla 3: Cantidad de carbono oxidado por TPO.

Muestra	$T_{\text{reacción}}$ (°C)	gC/g _{cat}
Ni-Cu/Nb ₂ O ₅ (800)	350	1,2204
	400	1,4528
Ni-Cu/Nb ₂ O ₅ (200)	350	0,1365
	400	0,1689

En la Tabla 4 se presentan los resultados de desactivación catalítica, determinada mediante la ecuación (3).

Tabla 4: Desactivación catalítica para las diferentes reacciones

Catalizador	$T_{\text{reacción}}$ (°C)	Desactivación (%)
Ni-Cu/Nb ₂ O ₅ (800)	350	50
	400	55
Ni-Cu/Nb ₂ O ₅ (200)	350	35
	400	0

El catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(800) presentó los mayores valores, siendo que para una temperatura de reacción de 400°C la desactivación catalítica fue de 55% y de 50% para la temperatura de reacción 350°C. Estos valores elevados de desactivación pueden ser atribuidos a la alta formación de coque sobre el catalizador [27], determinada mediante TPO, posiblemente referente a la formación de carbono amorfo [28]. Ya para el catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(200), cuando la temperatura de reacción fue de 350°C, la desactivación catalítica presentó un valor de 35%, mientras que para la reacción a 400°C, no presentó desactivación aunque el TPO reportó la formación de carbono. Esto puede deberse a que el carbono formado sobre la superficie es del tipo filamentososo, que puede no afectar la actividad catalítica [14, 29].

Se observa que para el catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(200), cuando sometido a una temperatura de 350°C, la desactivación es más rápida que cuando sometido a 400°C, lo que puede ser asociado que temperaturas mayores son favorables para la OSR [30, 31], ya que temperaturas menores disminuyen la conversión del bioetanol y favorecen la formación de productos intermedios, como el eteno y acetaldehído, los que pueden ser convertidos en coque fácilmente resultando en la desactivación del catalizador [32].

Los resultados de selectividad para las diferentes temperaturas de reacción son presentados en las Figuras 7 a 10.

Para la reacción a 350°C sobre el catalizador

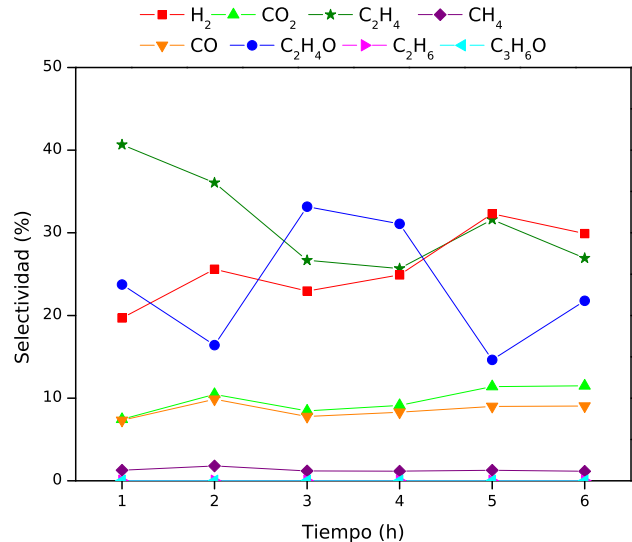
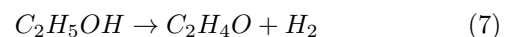
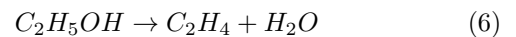


Figura 7: Selectividad de los productos. Catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(200) Temperatura de reacción 350°C.

Ni – Cu/Nb₂O₅(200) (Figura 7) la selectividad del H₂ se mantuvo por encima del 20%, alcanzando valores en torno de 30% durante el período analizado. La selectividad media para el CO y CO₂ fue de 9% y 10% respectivamente, lo que indica la ocurrencia de reacciones paralelas, además de la propia reacción de reforma oxidativa, probablemente las reacciones de oxidación incompleta y total del bioetanol (Ec. 4 y Ec 5).

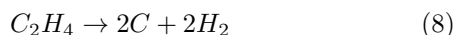


Los resultados reportan una alta selectividad para el eteno (C₂H₄) con un valor medio de 31%, proveniente de la reacción de deshidratación del bioetanol (Ec. 6), así como para el acetaldehído (C₂H₄O), proveniente de la deshidrogenación del bioetanol (Ec. 7).



La ocurrencia de estas dos reacciones está asociada a la presencia de sitios ácidos en el catalizador [31, 33], los cuáles fueron reportados por el estudio de TPD-NH₃. La presencia de eteno y acetaldehído en los productos de la reacción de reforma a vapor del bioetanol, sobre catalizadores 10%Ni – 1%Cu/Nb₂O₅, fue reportada por Furtado et al. [17], justificada por la acidez del catalizador, la cuál fue determinada por la reacción de descomposición del isopropanol. Alonso et al. [12] mostraron que el soporte puro Nb₂O₅ presentó una fuerte tendencia a la formación de eteno durante la reforma de etanol. La caída en la producción de eteno a lo largo de la reacción, puede ser atribuida a la formación de coque, que se deposita en los

sitios que favorecen esa reacción [17], afectando también la conversión del bioetanol. Posiblemente el coque proviene de la reacción de descomposición del eteno (Ec. 8) [12, 14, 17], la cuál explica el aumento en la selectividad del hidrógeno.



La baja selectividad para el metano (CH_4), junto con la alta presencia de acetaldehído, deja en evidencia que la reacción de descomposición del acetaldehído no fue favorecida bajo las condiciones de reacción analizadas.

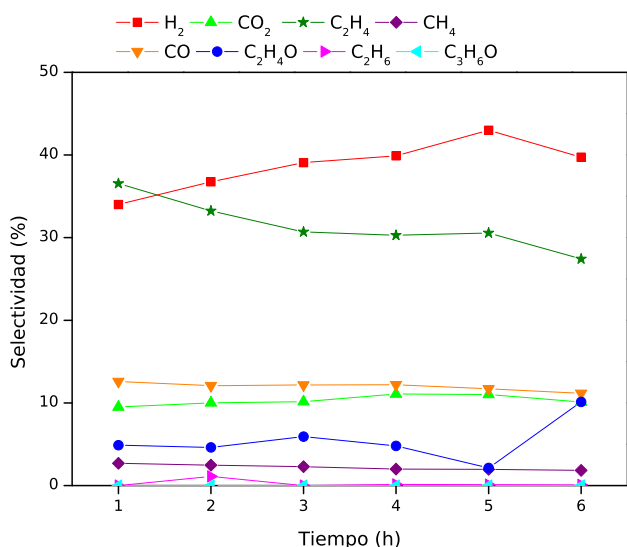


Figura 8: Selectividad de los productos. Catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(200) Temperatura de reacción 400°C.

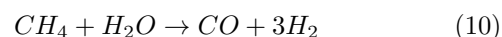
Cuando sometido a una temperatura de reacción de 400°C, el catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(200) presentó una selectividad para el hidrógeno sensiblemente mayor (Figura 8), con un valor entre 34% a 43%. La fuerte presencia de C₂H₄ (con una selectividad media de 31%) en los productos de la reacción, se debe a que la reacción de deshidratación del bioetanol (Ec. 6) se ve favorecida. La caída en la producción de C₂H₄ a lo largo de la reacción está asociada a la formación de coque, posiblemente del tipo filamentoso ya que no presentó desactivación catalítica, el cuál deja las partículas de níquel expuestas, permitiendo que existan sitios activos para que la reacción catalítica ocurra [23].

En esta reacción, el acetaldehído no presenta una selectividad tan alta, lo que sugiere que la reacción de descomposición del acetaldehído (Ec. 9) es favorecida bajo estas condiciones de reacción.



Dado que la selectividad del metano se mantiene baja durante la reacción, es posible deducir que la reacción de reforma del metano (Ec. 10) es favorecida, contribuyendo

también a la producción de hidrógeno durante la reacción.



La selectividad media del CO y CO₂ fue de 12% y 10% respectivamente, que en comparación con la selectividad del hidrógeno, sugiere que las reacciones de oxidación parcial y total del bioetanol (Ec. 4 y Ec. 5) no fueron favorecidas, y el CO₂ proviene de la reacción de reforma oxidativa (Ec. 11).

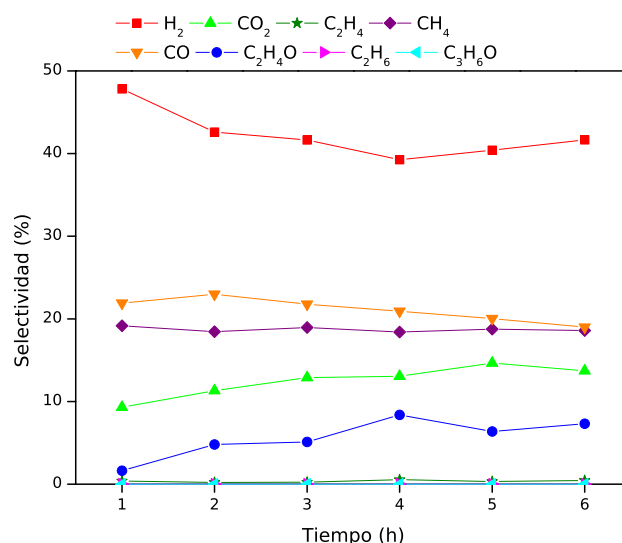
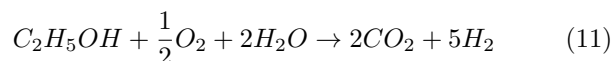
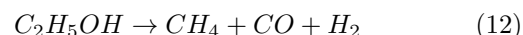


Figura 9: Selectividad de los productos. Catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(800) Temperatura de reacción 350°C.

La reacción llevada a cabo a 350°C sobre el catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(800) (Figura 9) presentó una selectividad media para el hidrógeno de 42%, la cuál se mantuvo por encima del 40% durante las 6h de reacción. La baja selectividad para el acetaldehído (con una selectividad media 6%) junto a una fuerte presencia de CH₄, sugiere que la mayor parte del acetaldehído formado mediante la deshidrogenación del bioetanol, fue posteriormente descompuesto mediante la reacción (9), así como la ocurrencia de la descomposición del bioetanol (Ec. 12).



La baja selectividad del eteno (menor a 0.55% durante las 6h) se debe a que el catalizador no presentó acidez, y la producción del mismo está asociada a la presencia de sitios ácidos. La deposición de coque sobre la superficie del catalizador, reportada por los resultados del TPO, mostrando elevados valores para este catalizador (ver Tabla 3), puede estar relacionada directamente al bioetanol, mediante la reacción (Ec. 13) [12], lo que explica que la producción de hidrógeno se mantuvo alta a pesar de la gran desactivación

catalítica.



Una fuerte presencia de CO fue observada en los productos de la reacción, con una selectividad media de 21%, posiblemente debida a la descomposición del acetaldehído (Ec. 9). Por otro lado, la selectividad media para el CO₂ fue de 12%, asociada a la ocurrencia de la reacción de reforma oxidativa del bioetanol (Ec. 11).

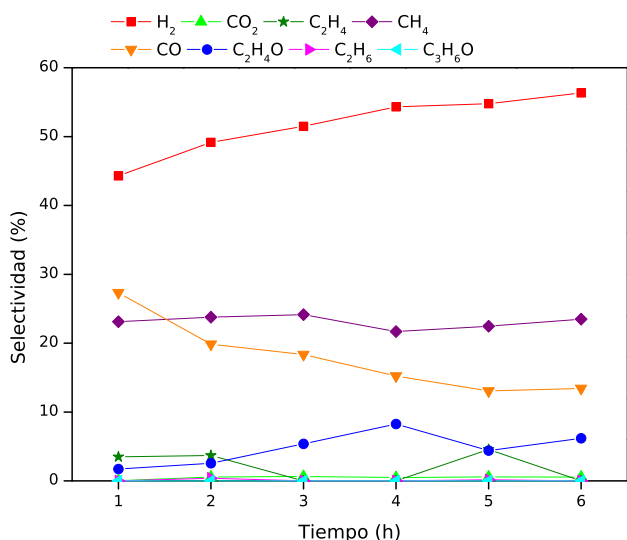
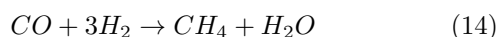


Figura 10: Selectividad de los productos. Catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(800) Temperatura de reacción 400°C.

La mayor selectividad para el hidrógeno fue obtenida durante la reacción a 400°C sobre el catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(800) (Figura 10), con un valor medio de 52%, la cuál fue en aumento durante las 6h de reacción. A pesar de la alta desactivación catalítica, la producción de hidrógeno no fue afectada, lo que sugiere nuevamente la ocurrencia de la reacción de formación de coque *via* bioetanol (Ec. 13).

La selectividad media para el metano (CH₄) fue de 23%, lo cuál indica una tendencia a la ocurrencia de la reacción de descomposición del bioetanol (Ec. 12), junto con la descomposición del acetaldehído (Ec.9), el cuál mantuvo una selectividad media de 5% durante la reacción. La ocurrencia de estas dos reacciones también explican la elevada selectividad para el CO durante la reacción, cuyo valor medio fue de 18%.

A partir de $t = 4h$, la selectividad del metano aumenta, mientras que la selectividad para el CO presenta una disminución, asociada posiblemente a la reacción de metanación (Ec. 14).



El eteno solo es producido en el inicio de la reacción, con una selectividad menor a 4%. La baja selectividad para el CO₂ durante la reacción, sugiere que la reforma oxidativa (Ec. 11) no fue la reacción mayoritaria. Posiblemente la oxidación incompleta del bioetanol fue favorecida (Ec. 4).

En la Figura 11 se presentan los resultados de selectividad y conversión media para los catalizadores en las diferentes temperaturas de reacción.

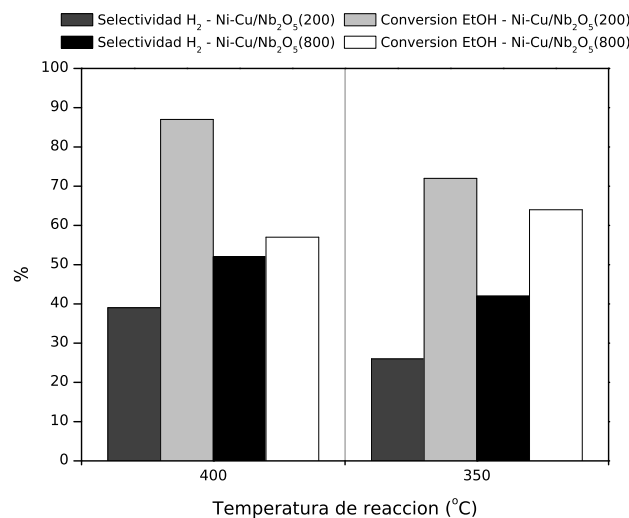


Figura 11: Selectividad para el H₂ y conversión del bioetanol para las diferentes temperaturas de reacción.

Analizando los resultados en función de la temperatura, es posible observar que las reacciones llevadas a cabo a 400°C presentaron mejores resultados tanto de conversión del bioetanol como de selectividad para el hidrógeno. Estos resultados están en concordancia con diversos estudios sobre reforma oxidativa del bioetanol, los cuáles presentan mejores resultados a temperaturas en el rango de 400-650°C [9, 17, 30, 34–36].

4. Conclusiones

Fue posible verificar la influencia de la temperatura de calcinación en las características del soporte. Cuando calcinado a 800°C, el Nb₂O₅ presentó estructura cristalina, con fases definidas y no presentó acidez, mientras que calcinado a 200°C presentó una estructura amorfa y mayor acidez. Los resultados de los tests de reforma oxidativa del bioetanol permitieron verificar la influencia de la temperatura de reacción en la selectividad del hidrógeno y conversión del etanol. Los mejores resultados para la selectividad del hidrógeno se dieron sobre el catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(800), para las dos temperaturas analizadas. Ya cuando se analizan los resultados de conversión del bioetanol, el catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(200) presentó los mejores resultados. La temperatura de calcinación del soporte, modifica las propiedades del catalizador. Cuando el soporte fue calcinado a 800°C, el catalizador presentó selectividad para el hidrógeno estable, y menor producción de subproductos, a pesar de la mayor deposición de coque. La acidez del catalizador Ni – Cu/Nb₂O₅(200) aumentó la selectividad de subproductos, como el eteno y acetaldehído, disminuyendo la selectividad del hidrógeno.

Referencias

- [1] M. Ni, D. Y. Leung, M. K. Leung, A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production, *Int. J. of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238–3247.
- [2] G. Rabenstein, V. Hacker, Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 1293 – 1304.
- [3] L. J. Pettersson, R. Westerholm, State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs, *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 243–264.
- [4] R. Baruah, M. Dixit, P. Basarkar, D. Parikh, A. Bhargav, Advances in ethanol autothermal reforming, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (2015) 1345–1353.
- [5] G. A. Deluga, Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming, *Science* 303 (2004) 993–997.
- [6] T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D. Wang, W. Cai, Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 44 (2015) 132 – 148.
- [7] V. Collins-Martinez, M. E. Bretado, M. M. Zaragoza, J. S. Gutiérrez, A. L. Ortiz, Absorption enhanced reforming of light alcohols (methanol and ethanol) for the production of hydrogen: thermodynamic modeling, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 12539–12553.
- [8] C. Graschinsky, P. Giunta, N. Amadeo, M. Laborde, Thermodynamic analysis of hydrogen production by autothermal reforming of ethanol, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 10118 – 10124.
- [9] M. H. Youn, J. G. Seo, I. K. Song, Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalyst supported on metal oxide-stabilized zirconia, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3490 – 3498.
- [10] R. Pérez-Hernández, A. Gutiérrez-Martínez, M. Espinosa-Pesqueira, M. L. Estanislao, J. Palacios, Effect of the bimetallic ni/cu loading on the zro 2 support for h 2 production in the autothermal steam reforming of methanol, *Catalysis Today* 250 (2015) 166–172.
- [11] T. Mondal, K. K. Pant, A. K. Dalai, Catalytic oxidative steam reforming of bio-ethanol for hydrogen production over rh promoted ni/ceo2-zro2 catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 2529 – 2544.
- [12] C. G. Alonso, A. C. Furtado, M. P. Cantão, O. A. A. dos Santos, N. R. C. Fernandes-Machado, Reactions over cu/nb2o5 catalysts promoted with pd and ru during hydrogen production from ethanol, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3333 – 3341.
- [13] P. López, G. Mondragón-Galicia, M. Espinosa-Pesqueira, D. Mendoza-Anaya, M. Fernández, A. Gómez-Cortés, J. Bonifacio, G. Martínez-Barrera, R. Pérez-Hernández, Hydrogen production from oxidative steam reforming of methanol: Effect of the cu and ni impregnation on zro2 and their molecular simulation studies, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 9018 – 9027.
- [14] C. E. Guarido, D. V. Cesar, M. M. Souza, M. Schmal, Ethanol reforming and partial oxidation with cu/nb 2 o 5 catalyst, *Catalysis Today* 142 (2009) 252–257.
- [15] A. Vizcaíno, A. Carrero, J. Calles, Hydrogen production by ethanol steam reforming over cu–ni supported catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1450 – 1461.
- [16] J. Li, G. Lu, K. Li, W. Wang, Active nb2o5-supported nickel and nickel–copper catalysts for methane decomposition to hydrogen and filamentous carbon, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 221 (2004) 105 – 112.
- [17] A. C. Furtado, C. G. Alonso, M. P. Cantão, N. R. C. Fernandes-Machado, Support influence on Ni-Cu catalysts behavior under ethanol oxidative reforming reaction, *Int. J. of Hydrogen Energy* 36 (2011) 9653–9662.
- [18] A. C. Furtado, C. G. Alonso, M. P. Cantão, N. R. C. Fernandes-Machado, Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: influence of support materials, *international journal of hydrogen energy* 34 (2009) 7189–7196.
- [19] E. Rojas, M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares, J. perez, P. Suarez, Niobia-supported nanoscaled bulk-nio catalysts for the ammoxidation of ethane into acetonitrile, *Catalysis letters* 143 (2013) 31–42.
- [20] F. A. da Silva, I. D. Pontes, G. T. Wurzler, C. G. Alonso, A. M. Neto, M. H. N. O. Scaliante, M. DeSouza, N. R. C. Fernandes-Machado, Production of hydrogen from bioethanol in cu–ni/nbxy catalysts obtained by different preparation methods, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 8111 – 8119.
- [21] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over nb 2 o 5 catalyst, *Journal of Catalysis* 250 (2007) 342–349.
- [22] I. Dancini-Pontes, M. DeSouza, F. A. Silva, M. H. N. O. Scaliante, C. G. Alonso, G. S. Bianchi, A. M. Neto, G. M. Pereira, N. R. C. Fernandes-Machado, Influence of the ceo 2 and nb 2 o 5 supports and the inert gas in ethanol steam reforming for h 2 production, *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 66–74.
- [23] N. Izadi, A. M. Rashidi, A. Zeraatkar, H. Varmazyar, M. Rashtchi, Preparation of highly stable bimetallic ni–cu catalyst for simultaneous production of hydrogen and fish-bone carbon nanofibers: Optimization, effect of catalyst preparation methods and deactivation, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 7765 – 7779.
- [24] M. Muñoz, S. Moreno, 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* 39 (2014) 10074 – 10089.
- [25] I. Nowak, M. Ziolek, Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis, *Chemical Reviews* 99 (1999) 3603–3624.
- [26] S. Tosti, M. Zerbo, A. Basile, V. Calabrò, F. Borgognoni, A. Santucci, Pd-based membrane reactors for producing ultra pure hydrogen: Oxidative reforming of bio-ethanol, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 701 – 707. *European Fuel Cell* 2011.
- [27] J. Rass-Hansen, R. Johansson, M. Møller, C. H. Christensen, Steam reforming of technical bioethanol for hydrogen production, *International Journal of hydrogen energy* 33 (2008) 4547–4554.
- [28] S. M. de Lima, A. M. da Silva, L. O. da Costa, U. M. Graham, G. Jacobs, B. H. Davis, L. V. Mattos, F. B. Noronha, Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over co/ceo 2 catalyst, *Journal of Catalysis* 268 (2009) 268–281.
- [29] K. F. Elias, A. F. Lucredio, E. M. Assaf, Effect of cao addition on acid properties of ni–ca/al 2 o 3 catalysts applied to ethanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4407–4417.
- [30] H. Chen, H. Yu, Y. Tang, M. Pan, G. Yang, F. Peng, H. Wang, J. Yang, Hydrogen production via autothermal reforming of ethanol over noble metal catalysts supported on oxides, *Journal of Natural Gas Chemistry* 18 (2009) 191 – 198.
- [31] O. Akdim, W. Cai, V. Fierro, H. Provendier, A. van Veen, W. Shen, C. Mirodatos, Oxidative steam reforming of ethanol over ni–cu/sio2, rh/al2o3 and ir/ceo2: effect of metal and support on reaction mechanism, *Topics in Catalysis* 51 (2008) 22–38.
- [32] X. Han, Y. Yu, H. He, W. Shan, Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over rhodium catalysts supported on ce–la solid solution, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 10293 – 10304.
- [33] A. Carrero, J. Calles, A. Vizcaíno, Effect of mg and ca addition on coke deposition over cu–ni/sio 2 catalysts for ethanol steam reforming, *Chemical Engineering Journal* 163 (2010) 395–402.
- [34] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, S. Donato, G. Bonura, S. Cavallo, Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over mgo and ni supported catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 2193 – 2199.
- [35] C.-C. Hung, S.-L. Chen, Y.-K. Liao, C.-H. Chen, J.-H. Wang, Oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production

on m/al 2 o 3, international journal of hydrogen energy 37 (2012) 4955–4966.

- [36] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, Oxidative steam reforming of ethanol on mesoporous silica supported ptni/ceo2 catalysts, International Journal of Hydrogen Energy (2016) –.