

Producción de H₂ Vía Reformación de Etanol Combinada con Absorción de CO₂

D. Y. Aceves Olivas¹, M. R. Baray Guerrero¹, M. A. Escobedo Bretado^{1,2},
J. Salinas Gutiérrez¹, A. López Ortiz¹, V. Collins Martínez^{1,*}

¹Departamento de Materiales Nanoestructurados, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., México, 31109, México

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango, Av. Veterinaria s/n, Circuito Universitario, Durango, Dgo., 34120, México

*Tel: 6144391129, fax 6144394884, mail: virginia.collins@cimav.edu.mx

ABSTRACT

En este trabajo se presentan resultados del análisis termodinámico y evaluación experimental de la producción de hidrógeno mediante la reformación de etanol combinada con captura de CO₂, utilizando la mezcla de un absorbente sólido de CO₂ y un catalizador de Ni/Al₂O₃. Entre los absorbentes utilizados se encuentran el CaO, CaO*MgO y Na₂ZrO₃. La evaluación experimental se concentró en establecer la producción de H₂ y determinar condiciones óptimas de operación como; relación molar de alimentación H₂O/C₂H₅OH, H₂O/C₂H₅OH/Absorbente, velocidad espacial (SV) y temperatura. Los resultados del análisis termodinámico de la reformación de etanol muestran que es posible alcanzar una máxima concentración de H₂ del 69.5 % (base seca) a T = 600 °C empleando una relación molar de H₂O/C₂H₅OH = 6, mientras que a una relación de H₂O/C₂H₅OH = 7 se obtiene solo un 70.6 % de H₂. Este pequeño incremento indica que relaciones mayores a 6 no son favorables debido a que se traducen en una disminución de la eficiencia energética del sistema debido a la excesiva demanda de calor necesaria para la evaporación del agua en el proceso. Sin embargo, el equilibrio termodinámico con absorción de CO₂ alcanza un máximo de 96.6 % H₂ con CaO, 94.1 % H₂ con CaO*MgO y 92.2 % H₂ con Na₂ZrO₃ a T = 600°C y H₂O/C₂H₅OH/Absorbente = 6:1:2.5. La reformación de etanol utilizando un catalizador de Ni/Al₂O₃ produjo un máximo de 60 % H₂, indicando una alta actividad del catalizador. Mientras que con el uso del CaO como absorbente se alcanzó una máxima concentración de 96 % H₂, 94 % H₂ con CaO*MgO y 90 % H₂ empleando Na₂ZrO₃ a T = 600°C, SV = 414 h⁻¹ y H₂O/C₂H₅OH/Absorbente = 6:1:2.5. Estos resultados, los cuales son muy cercanos al equilibrio colocan al sistema de reformación de etanol combinado con absorción de CO₂ como una ruta altamente atractiva para la producción eficiente de H₂.

Palabras Clave: Producción de H₂, Reformación de etanol, Captura de CO₂, Absorbentes de CO₂, Na₂ZrO₃.

1. Introducción

La energía es base de las actividades industriales en los países y a su vez es motor de la economía mundial. En la actualidad la humanidad enfrenta una seria problemática en materia energética. Por una parte se encuentra el agotamiento de los combustibles fósiles, los cuales son base de las economías de muchos países y por otro lado las graves consecuencias ambientales derivadas de su uso a través de los años y la necesidad de generar energía de fuentes alternas. En el transcurso del siglo pasado, el consumo mundial de combustibles fósiles ha crecido a un ritmo exponencial [1].

Actualmente, la cantidad de combustibles fósiles de alta calidad y fácilmente accesibles está disminuyendo debido a la gran demanda de éstos, resultado del agotamiento de reservas en zonas accesibles y al importante crecimiento poblacional. Esto ha conducido a la utilización de las reservas de combustibles fósiles pesados y sucios que contienen mayores cantidades de contaminantes como azufre (S) y óxidos de nitrógeno (NO_x), los cuales dañan al medio ambiente, además de las grandes cantidades de CO_2 , derivadas principalmente de la combustión de éstos. Aun los países más desarrollados se continúan utilizando tecnologías que contaminan, generando una amplia gama de desastres ambientales y continúan en aumento. En el 2003 se pronosticaba que la era de los combustibles fósiles terminaría mucho antes de que estos se agotaran, debido a limitaciones económicas y ambientales y que esto ocurriría cuando fuentes energéticas más competitivas y limpias estuvieran disponibles [2]. De acuerdo al departamento de energía de los Estados Unidos [3], para el año 2011 la introducción de energías renovables (hidroeléctrica, geotérmica, solar, eólica, biomasa, biocombustibles) ya figuraban entre los métodos de producción de energía en ese país, aunque la energía convencional a partir de fósiles sigue siendo predominante. Por lo tanto, la generación de energías competitivas y limpias es el actual desafío al que se enfrenta la ciencia. El uso del hidrógeno (H_2), la energía solar, geotérmica, eólica, la biomasa, así como otras fuentes de energía renovables, proporcionará una diversificación de los recursos energéticos, lo que ayudará a reducir la dependencia de los combustibles fósiles y disminuir las emisiones de CO_2 y otros contaminantes.

El uso del hidrógeno como vector energético, en un futuro pondrá al alcance energía eficiente, limpia y renovable, ya que su combustión libera una importante cantidad de energía por unidad de peso y además es eficientemente convertido en electricidad a través de las celdas de combustible [4]. Dentro de las principales ventajas de la utilización del H_2 como vector energético, se debe al hecho de que existe una diversidad de métodos por los que puede producirse, las cuales incluyen fuentes primarias de energía renovable y no renovable.

En el presente, el 50% del H_2 se obtiene a partir de gas natural y sólo un 4% por electrólisis de fuentes renovables. El proceso más usado en el mundo para producir H_2 a gran escala es el de reformación de hidrocarburos (principalmente gas natural) con vapor. La electrólisis del agua permite obtener hidrógeno de alta pureza libre de óxidos de carbono, pero a un costo actualmente mucho más elevado que el de la reformación de hidrocarburos con vapor de agua (SR). El 95% de la producción de H_2 es “cautiva”, es decir, se consume en el mismo sitio de su producción [5]. Sin embargo, hoy en día el trabajo de investigación para la producción de hidrógeno a gran escala se centra en la remoción de CO_2 al mismo tiempo que se produce H_2 de alta pureza. Esto es posible mediante el uso de absorbentes sólidos de CO_2 a alta temperatura como en los procesos la gasificación de carbón integrada a ciclo combinado (IGCC, Integrated gasification combined cycle), reformación mejorada con absorción (SER, Sorption Enhanced Reforming) así como en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) [6-8]. Estas investigaciones se enfocan en la producción de H_2 mediante la reformación de etanol y captura de CO_2 en un solo paso ya que por ser una materia prima renovable está teniendo gran relevancia medioambiental. La adición de un absorbente sólido de CO_2 al proceso de reformación de etanol presenta importantes ventajas tales como una mayor concentración de H_2 en el gas de producto acompañada de una menor concentración de CO bajo presión en un rango de temperatura de 500-700 °C y utilizando una relación molar de alimentación de H_2O/C_2H_5OH mayor a 4 [9].

Existen estudios de reformación de etanol con vapor de agua que utilizan absorbentes de CO_2 base CaO y presentan un considerable aumento en la concentración de H_2 en el gas de producto de alrededor de 98-99%, así como una disminución en la concentración de CO y CO_2 del orden de 10-20 ppm a una temperatura de 653°C. Sin embargo, estos materiales sufren considerables problemas de sinterización después de ser utilizados en ciclos de carbonatación – calcinación [10-11].

Entre los absorbentes sólidos de CO_2 que se proponen para ser utilizados en combinación con la reformación de etanol uno de los materiales que más se destaca es el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) ya que este absorbente presenta una mayor cinética de absorción en comparación con otros absorbentes sintéticos, por lo que resulta conveniente la utilización del Na_2ZrO_3 en los procesos de reformación combinada con absorción de CO_2 ya que es fundamental que las cinéticas de reacción, tanto de la reformación como de la absorción, sean adecuadamente rápidas para llevar a cabo el proceso combinado en un solo paso [12]. Así mismo, otro estudio reciente reporta que el Na_2ZrO_3 presenta una mayor estabilidad térmica sobre los demás actuales absorbentes de CO_2 [13].

El objetivo del presente trabajo es el análisis termodinámico y evaluación experimental de la producción de hidrógeno mediante la reformación de etanol combinada con captura de CO_2 , utilizando la mezcla de un absorbente sólido de CO_2 y un catalizador de Ni/ Al_2O_3 . Entre los absorbentes a estudiar se encuentran el CaO, $CaO \cdot MgO$ y el

Na_2ZrO_3 a fin de evaluar su desempeño en el sistema de reacción. Así mismo, esta evaluación experimental tendrá como finalidad establecer la producción de H_2 en el sistema de reacción y determinar condiciones óptimas de operación como; relación molar de alimentación $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Absorbente}$, velocidad espacial (SV) y temperatura a condiciones atmosféricas.

2. Sección Experimental

2.1 Síntesis del catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

El catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue preparado mediante el método de impregnación incipiente, que consiste en pesar la cantidad estequiométrica en gramos $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la cual es diluida en 10 ml de agua destilada, para formar una solución, la cual es impregnada a goteo incipiente sobre Al_2O_3 . Esta mezcla se secó a 120°C y posteriormente calcinada durante 1 hora a 800°C .

2.2 Síntesis de absorbentes de CO_2

Se sintetizaron y evaluaron tres materiales absorbentes: óxido de calcio (CaO), dolomita calcinada ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$) y zirconato de sodio (Na_2ZrO_3). Para el CaO y $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$, muestras de carbonato de calcio (CaCO_3) y dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), se calcinaron por 4 horas a 900°C , respectivamente. En el caso del Na_2ZrO_3 se sintetizó por el método sólido-sólido, mezclando cantidades estequiométricas de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y dióxido de zirconio (ZrO_2) seguido de una calcinación a 900°C por 4 horas. Una vez obtenidos los absorbentes en forma de polvo, se pastillaron y cribaron hasta obtener un tamaño de partícula promedio de aproximadamente $590 \mu\text{m}$.

3. Caracterización

La determinación de las fases cristalinas de los materiales sintetizados se llevó a cabo utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro de rayos X Panalytical X'PERT PRO MPD con fuente de radiación $\text{Cu-K}\alpha$ (1.5406 \AA). Los difractogramas fueron obtenidos en un intervalo de 2θ de 10 a 80° a un paso de $0.05^\circ \text{ min}^{-1}$. El área superficial fue determinada mediante la técnica de fisisorción de N_2 utilizando un equipo Autosorb-1, Gas Sorption System (Quantachrome Corporation). El área superficial de los materiales fue calculada por el método de isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller). La morfología de los materiales fue determinada mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio electrónico de barrido Jeol 5800LV, utilizando una aceleración del voltaje de 15 kV . La formación de carbón fue determinada utilizando un equipo TA Instruments Modelo Q500 bajo diferentes condiciones de reacción.

4. Sistema de Reacción

Para el seguimiento de reacción y evaluación del desempeño de los materiales absorbentes (CaO , $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ y Na_2ZrO_3) se utilizó un sistema que consiste en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable con un diámetro interno de 9.2 mm , empacado con mezclas de 0.2 gr de catalizador y cantidades estequiométricas de absorbente de CO_2 .

Los materiales fueron cargados en el reactor sobre una malla de acero inoxidable y soportados sobre una cama de lana de cuarzo (Elantech® quartz wool), la temperatura de reformación fue alcanzada mediante un horno tubular (Termolyne 21100). Previamente a la evaluación de la reacción de reformación, el catalizador fue activado (reducción de la fase activa) mediante una corriente de 10% H_2/N_2 y regulada por controladores de flujo másicos (Brooks instruments) durante 2 horas a 600°C. La mezcla de reactivos (etanol/agua) fue alimentada mediante una bomba microdosificadora (Teledyne ISCO Model 100DX). Esta mezcla líquida fue posteriormente evaporada a 180°C a través de un precalentador equipado con control de temperatura y localizado previo a la entrada de alimentación del reactor; la mezcla es transportada en fase gas hasta el reactor utilizando N_2 como gas de arrastre. Los gases de producto se mantienen a una temperatura de 180°C, para evitar su condensación, a través de un sistema de calentamiento que se encuentra previo a la entrada del cromatógrafo. Finalmente, estos gases se monitorearon utilizando un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer Clarus 500) equipado con inyección automática. La separación de los compuestos se llevó a cabo a través de una columna empacada con Porapak Q, los cuales fueron analizados mediante detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de flama (FID), bajo un arreglo en serie. Los detalles del sistema de reacción se presentan a continuación en la Figura 1.

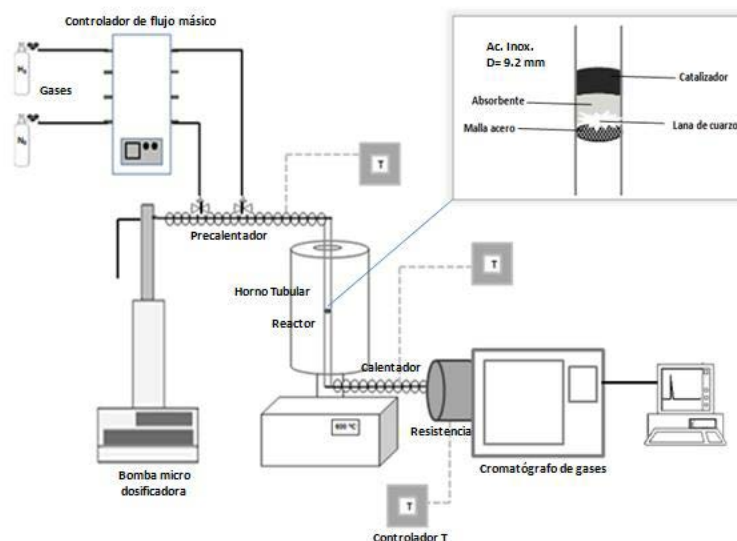


Figura 1. Sistema de reacción para la evaluación experimental de la reformación de etanol con absorción de CO_2

Debido a que la estequiometría de la reacción combinada (reformación de etanol y absorción de CO_2) obliga a que los gramos de material absorbente sean una cantidad considerable para un tiempo de reacción de 2 horas, se fijó el volumen del reactor en 3 cm^3 de los cuales 2.5 cm^3 corresponden al absorbente (≈ 1.7 g según el absorbente utilizado) y 0.5 cm^3 corresponden al catalizador (0.2g). Para evitar problemas de presurización del reactor, se modificó el tamaño de partícula del absorbente de unas cuantas micras a 590 μm (se retienen sobre la malla 30). Mientras que

para alimentar la mezcla de gases se utilizó un flujo total de 21 ml/min resultando en una velocidad espacial de 414 h⁻¹.

5. Resultados y discusión

5.1 Análisis Termodinámico

Se llevó a cabo un estudio termodinámico de las concentraciones en equilibrio de los compuestos involucrados en las distintas reacciones evaluadas en esta investigación, mediante el programa HSC Chemistry [14]. Estos cálculos de equilibrio hacen uso del módulo de composición de equilibrio del programa de HSC que se basa en la técnica de minimización de la energía libre de Gibbs. El programa GIBBS de este módulo se encuentra la combinación fase más estable y tiene por objeto encontrar las composiciones de las especies producto de todas las reacciones posibles en donde la energía libre de Gibbs del sistema alcanza su mínimo.

La Figura 2, se presentan los resultados de las composiciones en equilibrio para la reformación de etanol con vapor (SREtOH), bajo cantidades estequiométricas. En esta figura puede observarse que la mayor producción de H₂ en moles es a temperaturas entre los 750 y 800 °C.

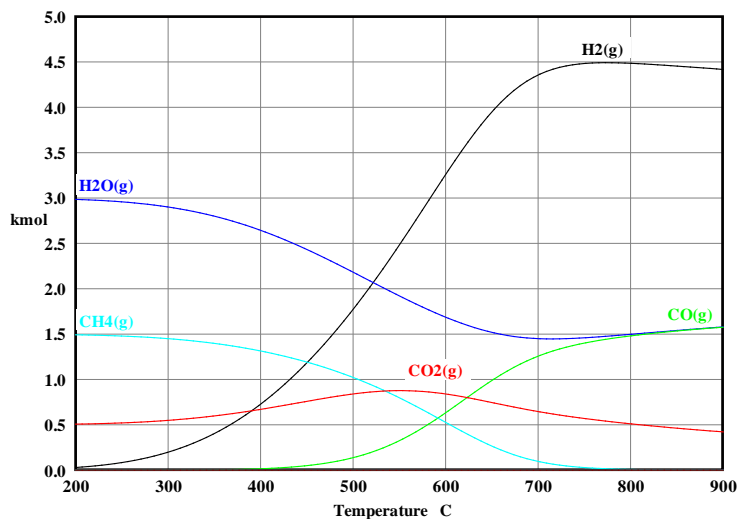


Figura 2. Composiciones en el equilibrio para la reacción de reformación de etanol

Según se reporta en la literatura [13], el mayor rendimiento de H₂ en el sistema anterior se alcanza a relaciones molares de alimentación de H₂O/C₂H₅OH mayores a 3. Para determinar la relación a utilizar en parte la experimental, se realizó un estudio del efecto de la relación molar H₂O/C₂H₅OH en los moles de H₂ producido (Figura 2). En esta figura se observa que a relaciones molares de H₂O/C₂H₅OH > 3, se obtienen rendimientos mayores de H₂. También se observa que a relaciones molares H₂O/C₂H₅OH > 6 el aumento de moles de H₂ no es

significativo. Este pequeño incremento en el H_2 producido indica que relaciones mayores a 6 no son favorables debido a que se traducen en una disminución de la eficiencia energética del sistema debido a la excesiva demanda de calor necesaria para la evaporación del agua en el proceso. Por lo se eligió la relación una relación de $H_2O/C_2H_5OH = 6$ para la llevar a cabo la evaluación experimental de éste sistema de reacción.

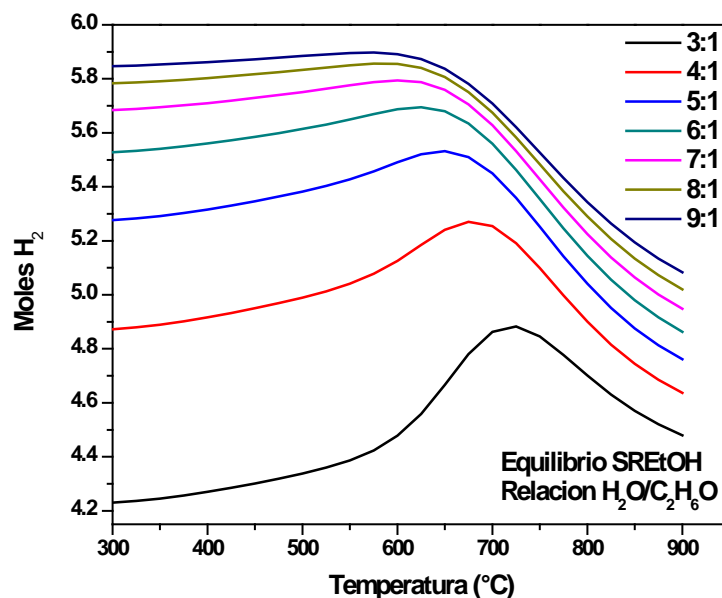
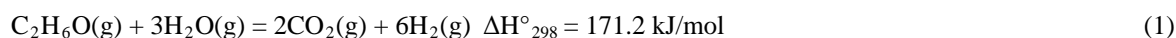


Figura 3. Efecto de la relación molar de alimentación H_2O/C_2H_5OH

Por otro lado, el efecto de la relación molar de alimentación H_2O/C_2H_5OH también se aprecia en la temperatura, ya que a medida que se incrementa esta relación, la temperatura de mayor producción de H_2 disminuye hasta $600^{\circ}C$.

La Figura 4, muestra los resultados de las composiciones en equilibrio para la reformación de etanol combinada con absorción de CO_2 (SESREtOH) utilizando como absorbente CaO y una relación molar de H_2O/C_2H_5OH de 6. De este análisis se observó que la temperatura óptima de operación se encuentra en el rango de $600-700^{\circ}C$ en donde se presenta un máximo en la producción de H_2 . Así mismo, se aprecia un considerable aumento en la producción de H_2 (5.48 moles) y una cantidad mínima de subproductos (0.144 moles de CO_2 , 0.091 moles de CO y 0.107 moles de CH_4). Este comportamiento termodinámico puede explicarse por el Principio de Le´Chatelier debido a que al eliminar un producto de reacción (CO_2) en la reformación del etanol, el nuevo equilibrio termodinámico se trasladará hacia la mayor producción de H_2 de acuerdo con las reacciones (1) y (2) que se presentan a continuación:



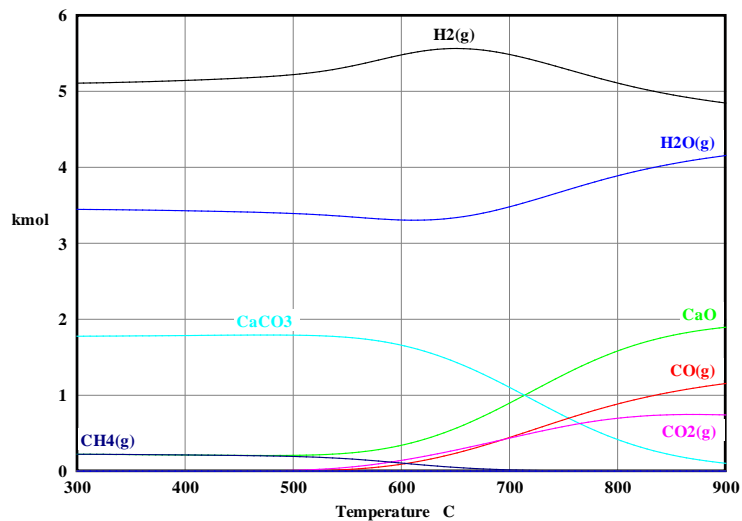
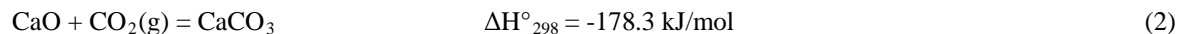


Figura 4. Composiciones en el equilibrio para la reformación de etanol combinada con absorción de CO₂, utilizando CaO como absorbente.

La Figura 5, muestra los resultados de las composiciones en equilibrio para la reformación de etanol combinada con absorción de CO₂ con el absorbente CaO*MgO y una relación molar de H₂O/C₂H₅OH de 6.

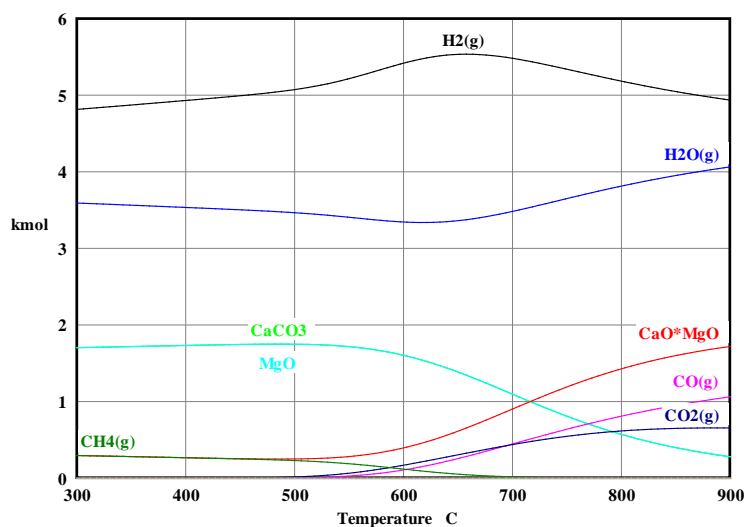
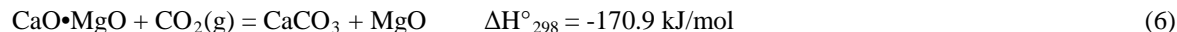


Figura 5. Composiciones en el equilibrio para la reformación de etanol combinada con absorción de CO₂, utilizando CaO*MgO como absorbente.

En la Figura anterior se observa que al igual que con el CaO, la temperatura óptima de operación es de 600°C ya que después de esta temperatura el absorbente comienza a perder su capacidad de absorción de CO₂ de acuerdo con la reacción (3):



Al igual que con el CaO, en la reacción de reformación de etanol combinada con absorción utilizando CaO·MgO como absorbente hay un incremento en la producción de moles de H₂ (5.42 moles) y una disminución en los moles de los subproductos (0.171 de CO₂, 0.106 moles de CO y 0.118 moles de CH₄).

La Figura 6, muestra los resultados de equilibrio para la reformación de etanol combinada con absorción de CO₂ utilizando como absorbente Na₂ZrO₃ y una relación molar de H₂O/C₂H₅OH de 6.

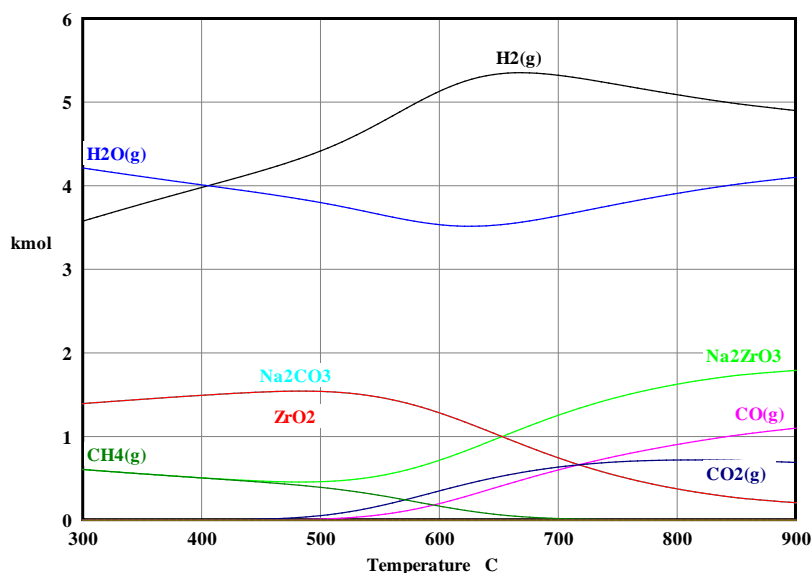
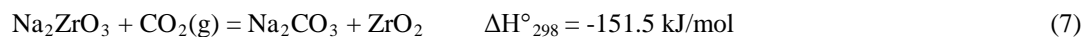


Figura 6. Composiciones en el equilibrio para la reformación de etanol combinada con absorción de CO₂, utilizando Na₂ZrO₃ como absorbente.

En esta Figura se observa que al igual que con los absorbentes anteriores, la temperatura óptima de operación es de 600°C ya que después de esta temperatura se observa una disminución en la cantidad de Na₂CO₃ formado de acuerdo con la reacción (7):



Lo anterior indica que el absorbente empieza a perder su capacidad de captura de CO_2 a la presión parcial éste último y temperatura del sistema. El uso del Na_2ZrO_3 como absorbente, produce a 600°C 5.21 moles de H_2 mientras que las moles de CO_2 , CO y CH_4 producidos fueron de 0.293, 0.168 y 0.155, respectivamente.

De acuerdo los resultados presentados anteriormente, el aumento en la producción de hidrógeno fue de 19.2% mayor con el uso de CaO en comparación con la reformación de etanol sin el uso de un absorbente de CO_2 . Por consiguiente, las otras especies gaseosas se redujeron. El CO producido se redujo en 3.3 veces, mientras que el CO_2 disminuyó 15.4 veces. Además, el metano fue menor en 10.8 veces. Todo esto se traduce en una concentración del 97% de H_2 (base seca) para este absorbente. Los otros absorbentes se comportaron de manera similar a los resultados del CaO . Por ejemplo, la dolomita calcinada ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) exhibió sólo una pequeña diferencia en los resultados con respecto al CaO con una producción de hidrógeno de 3.5% por debajo de ésta, mientras que el CO y el CO_2 se incrementaron ligeramente. Sin embargo, la producción y la concentración de hidrógeno (94%) fue de 16% y 25% más en comparación con la reformación sin absorbente (69%). Los resultados para el Na_2ZrO_3 fueron muy similares a los del $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$. La concentración de hidrógeno fue sólo ligeramente menor para los zirconatos (92%) en comparación con la concentración producida por la dolomita calcinada (94%).

Por lo tanto, una característica crucial en la producción de hidrógeno a través de la reformación de etanol con absorción de CO_2 reside en la naturaleza del absorbente de CO_2 sólido, que aparte de presentar una favorable termodinámica, debe tener una capacidad de absorción adecuada y una rápida cinética de absorción-regeneración. Varias investigaciones han centrado sus estudios en los efectos de la presión, temperatura y composición del gas reactivo sobre los absorbentes a base de óxido de calcio (CaO) utilizando la técnica termogravimétrica (TGA) [15,16]. Sin embargo, la sinterización de estos materiales reduce su rendimiento después de varios ciclos absorción-regeneración. Por otro lado, la dolomita calcinada ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) ha demostrado tener un mejor desempeño en la absorción de CO_2 a altas temperaturas en comparación con CaO en las pruebas a multiciclos [17]. Desafortunadamente, este absorbente de origen mineral requiere altas temperaturas de regeneración ($T > 950^\circ\text{C}$) que producen la degradación del material después de 10 ciclos de absorción-regeneración. Bandi et al. [18] propuso el uso del mineral huntita ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$) que exhibe un buen desempeño en su regeneración. Sin embargo, este absorbente tiene varias desventajas, tales como: una alta temperatura de regeneración y baja capacidad de CO_2 . También de origen mineral la hidrotalcita $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fue propuesta por Hufton et al. [19] y Ding y Alpay [20], quienes utilizaron este adsorbente de CO_2 a temperaturas moderadas ($400\text{--}500^\circ\text{C}$), resultando en una baja capacidad de adsorción. Estudios realizados por López Ortiz et al. [12] han demostrado un desempeño superior del Na_2ZrO_3 como una alternativa de absorbente de CO_2 sólido sintético frente aquellos costosos absorbentes basados en litio (Li_2ZrO_3 y Li_4SiO_4) [21,22]. Este comportamiento se atribuyó a su excelente estabilidad térmica, su cinética y características de capacidad de captura de CO_2 .

Recientemente, Ochoa Fernández et al, [23] evaluó experimentalmente varios absorbentes de sintéticos de CO_2 , bajo la RVCA de metano como esquema de reacción, entre estos incluyó: Li_2ZrO_3 , Li_4SiO_4 y Na_2ZrO_3 y concluyó que el Na_2ZrO_3 es el absorbente que presenta las más altas conversiones de metano, pureza de hidrógeno y cinética de reacción. Además, Jakobsen y Halmøy [24] efectuaron una modelación del reactor la reformación de metano usando CaO , Li_4SiO_4 y Na_2ZrO_3 como absorbentes de CO_2 y también concluyeron que el Na_2ZrO_3 es el absorbente más eficiente con la relación más alta de producción de hidrógeno (92.6%) en comparación con el CaO (79.3%) y el Li_4SiO_4 (82,1%) a las mismas condiciones de reacción en un intervalo de temperatura de 600°C a 800°C . Por lo tanto, del análisis termodinámico anteriormente presentado de la reformación de vapor del etanol se puede concluir que el Na_2ZrO_3 es un absorbente que cuenta con una termodinámica comparable al CaO y una mayor cinética y estabilidad. Además se puede también concluir que la temperatura de 600°C y una relación de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ de 6 son las condiciones óptimas para efectuar la evaluación experimental, desde el punto de vista termodinámico.

5.2 Resultados de caracterización de materiales

5.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de DRX se realizó al catalizador y absorbentes antes y después de la reacción de reformación para determinar las fases cristalinas presentes. El patrón de difracción de la muestra $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se muestra en la Figura 7 (a), donde se aprecian las señales de difracción correspondientes a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ así como de la fase NiO , que corresponde al catalizador antes de reacción (ADR).

El análisis de DRX de la muestra $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ después de reacción (DDR) se muestra en la Figura 7 (b), la cual presenta los picos característicos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte del catalizador y los picos del Ni metálico (fase activa) producto de la reducción previa del catalizador antes de la reacción.

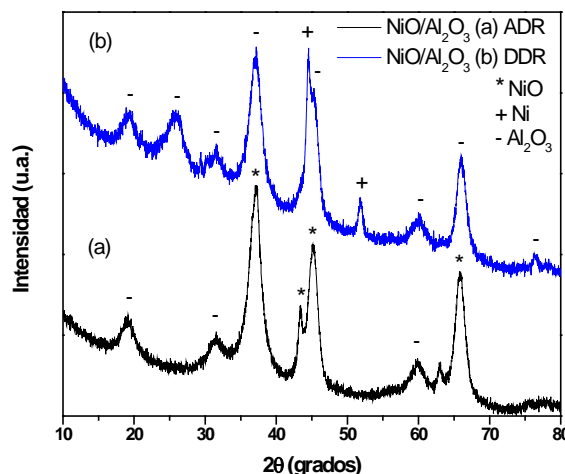


Figura 7. Difractograma del catalizador $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (a) antes de reacción (ADR), (b) después de reacción (DDR)

Las señales de DRX de los absorbentes de CO_2 se muestran a continuación en las Figuras 8 a 10. El difractograma de la Figura 8 (a) corresponde al CaO (ADR), mientras que el difractograma de la Figura 8 (b) corresponde a la mezcla de absorbente CaO con el catalizador Figura 8 (b) (DDR), donde se observan los picos de difracción de la fase CaCO_3 la cual aparece debido a la carbonatación del CaO al capturar el CO_2 , demostrando así que la reacción de carbonatación se lleva simultáneamente a la de reformado. También en este difractograma se pueden observar trazas de CaO , que pueden atribuirse a partículas de absorbente sin reaccionar.

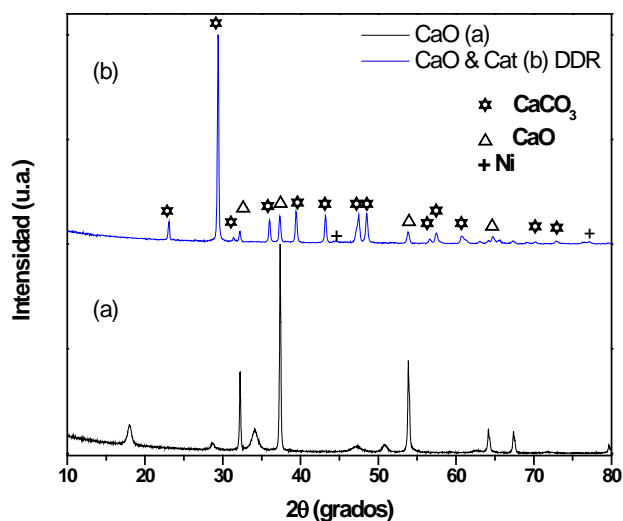


Figura 8. Difractograma (a) solo CaO (ADR), (b) CaO con catalizador $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DDR)

Para la dolomita calcinada (CaO^*MgO) el difractograma (Figura 9) presenta los picos de difracción correspondientes a las fases CaO y MgO , características de éste mineral calcinado como se muestra en la Figura 9 (a). Mientras que el difractograma de la mezcla del absorbente CaO^*MgO con catalizador DDR se presenta en la Figura 8 (b), donde se observan señales correspondientes al CaCO_3 , como resultado de la carbonatación del CaO presente en el CaO^*MgO durante la reacción, además de picos de difracción del MgO (inerte a la reacción) así como Ni metálico, fase activa del catalizador.

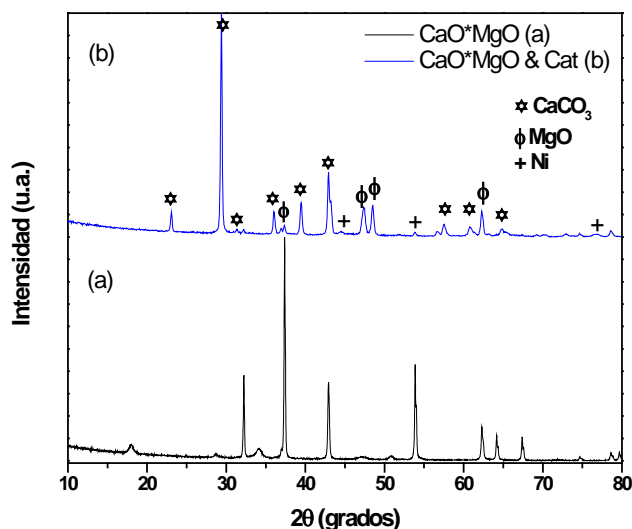


Figura 9. Difractograma (a) solo $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ (ADR), (b) $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ con catalizador $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DDR)

La Figura 10 (a) exhibe el patrón de DRX del Na_2ZrO_3 (ADR) mostrando los picos característicos de esta fase. Mientras que en la Figura 10 (b) se muestra la mezcla de absorbente Na_2ZrO_3 con $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DDR), donde se observan los picos de difracción del ZrO_2 así como los de Na_2CO_3 , además del Ni metálico. A diferencia del CaO , para este caso y el anterior, no se aprecia material absorbente sin carbonatar, lo que se considera un indicio del buen desempeño de estos materiales.

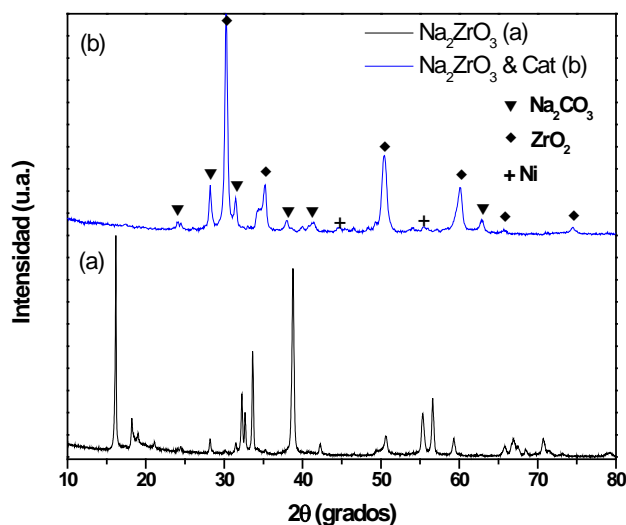


Figura 10. Difractograma (a) solo Na_2ZrO_3 , (b) Na_2ZrO_3 con catalizador $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La ausencia de señales de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede ser atribuida a su baja cristalinidad de que presenta este material, como puede observarse en la Figura 8 (b), Figura 9 (b) y Figura 10 (b).

5.2.2 Área superficial

En la Tabla 1 se muestran los resultados de área superficial del catalizador y los absorbentes empleados. En esta Tabla se observa que el catalizador presenta una elevada área superficial en comparación con los materiales absorbentes, ya que en la superficie del catalizador se efectúa la reacción de reformación y debido a esto éste material requiere un alta área superficial, mientras que para los absorbentes, esta área es significativamente menor y en donde se lleva a cabo la reacción sólido-gas, en la que los materiales cambian de fase conforme avanza la reacción.

Tabla 1. Resultados de área superficial.

Material	Área Superficial (m^2/g)	
	Antes de reacción	Después de reacción
Ni/ Al_2O_3	125	125
CaO	7.3	-
CaO*MgO	8.5	-
Na_2ZrO_3	1.8	-

Como se puede observar también en la Tabla 1, el área superficial de los absorbentes base-CaO es casi 7 veces más grande que la correspondiente al Na_2ZrO_3 . Esto podría significar que el desempeño esperado de este último hacia la absorción de CO_2 fuera limitada, ya que en las reacciones sólido-gas el área disponible para la reacción es esencial para una adecuada reactividad del absorbente. Sin embargo, investigaciones recientes [25,26] en donde se realizó la modelación cinética de la absorción de CO_2 por el Na_2ZrO_3 reportan que el proceso de absorción del Na_2ZrO_3 es muy diferente al de los absorbentes basados en CaO, y el cual se lleva a cabo mediante el transporte iónico de las especies gaseosas al interior de la partícula en fase líquida (formación de eutéctico) y que permite que la reacción este dominada por la reacción química intrínseca, haciendo que el área superficial del Na_2ZrO_3 no sea determinante para una alta reactividad de este absorbente mediante la reacción (7). Por lo tanto los resultados del análisis de BET son consistentes con las características particulares de los materiales. También se observa que el catalizador conserva su área superficial aún después de la reacción, lo cual es una de las cualidades más importantes del catalizador para ser empleado en la reacción de reformación de etanol y que es consistente con su uso comercial ya que este tipo de catalizador es empleado en la reformación de hidrocarburos a nivel industrial en donde se pueden alcanzar temperaturas de hasta los 900°C sin que se observe deterioro significativo en el desempeño de éste [16].

5.2.3 Morfología de los materiales (MEB)

En la Figura 11 (a) se muestran las micrografías de microscopio electrónico de barrido (MEB) que corresponden al material $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ADR). En esta imagen se pueden observar aglomerados con una distribución de tamaño de entre 2 a 5 μm . Las partículas que conforman estos aglomerados, presentan una morfología esferoidal y un tamaño de partícula entre 200 y 300 nm. En la Figura 10 (b) se muestra al catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, una vez ocurrida la reacción (DDR). En estas imágenes puede observarse material sinterizado en pequeña proporción, ya que los aglomerados son de mayor tamaño. Este comportamiento se atribuye a la exposición prolongada de la combinación de temperatura y vapor de agua.

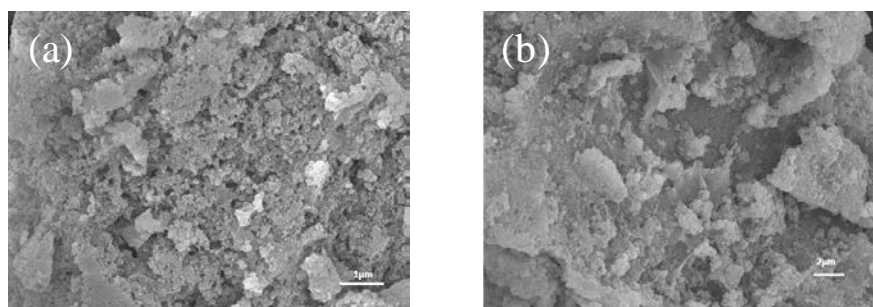


Figura 11. Micrografías del catalizador $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tomadas a 5KX (a) antes de reacción, (b) después de reacción

La Figura 12 (a), presenta micrografías del CaO , en las que puede apreciarse un material con un alto grado de aglomeración que puede ser atribuido a un proceso de sinterizado que se presenta durante la calcinación del CaCO_3 . Este comportamiento es comúnmente reportado en la literatura y relacionado con pérdida del área superficial debido a un proceso de sinterización el cual se lleva a cabo al exponer este material a temperaturas mayores a 900°C [18]. La Figura 12 (b), presenta las imágenes de MEB de $\text{CaO}*\text{MgO}$, al igual que para el CaO se aprecia aglomerados aunque de menor tamaño, esto debido a que el proceso de sinterizado es inhibido por el MgO presente [15]. En la Figura 12 (c), se presentan las imágenes de MEB del Na_2ZrO_3 se observan aglomerados bien definidos y de un tamaño entre 2 y 5 μm cuya formación pueden ser asociados al proceso de síntesis solido-solido [12].

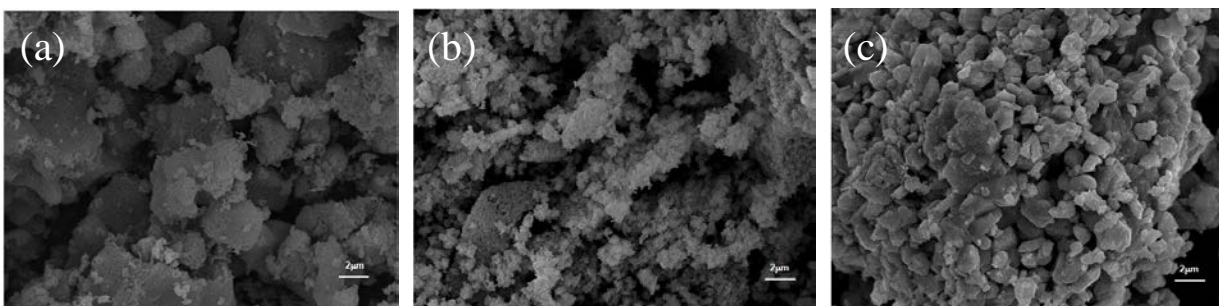


Figura 12. Morfología de los absorbentes. a) CaO, b) CaO*MgO, c) Na₂ZrO₃

5.3 Resultados de la Evaluación de Producción de Hidrógeno

5.3.1 Reformación de Etanol con Vapor de Agua (SREtOH)

Mediante el sistema de reacción descrito anteriormente fueron evaluados el catalizador y los materiales absorbentes, en función al porcentaje de H₂ producido y al del efluente de gases producto, en base seca. Los resultados de esta evaluación fueron comparados con los valores teóricos obtenidos en el análisis termodinámico.

En la Figura 13 se presenta una gráfica de la composición del gas producto de la reformación de etanol con vapor, utilizando una relación molar de alimentación H₂O/C₂H₅OH de 6 y una temperatura de operación de 600 °C.

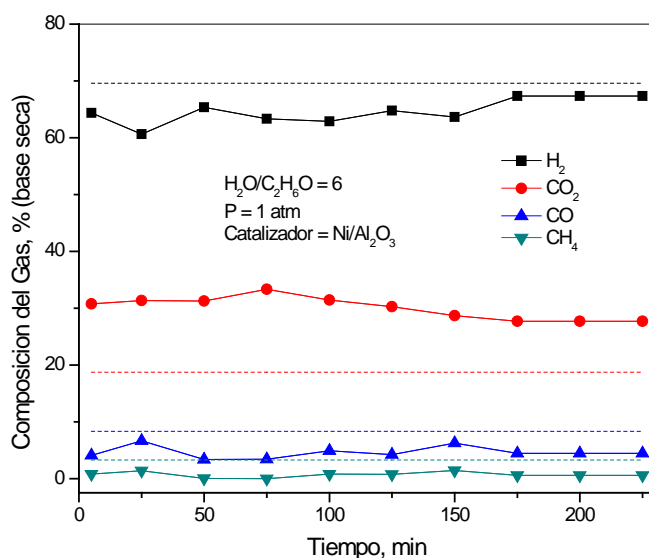


Figura 13. Resultados de la evaluación del catalizador NiO/Al₂O₃ en el sistema de reacción

En esta Figura las líneas punteadas representan las composiciones en equilibrio para cada una de las especies del gas de producto y puede observarse que los valores experimentales difieren de los valores en el equilibrio obtenidos del análisis termodinámico. Por otro lado, el balance de materia no se cumple para el carbono, considerando sólo los compuestos del producto gaseoso. Lo que sugiere que el carbono faltante se encuentra en fase sólida en forma de carbón depositado.

Este comportamiento concuerda con estudios realizados por Laborde et al [5] y Frusteri et al [16], en los que se reporta la generación de carbón durante la reacción de reformación de etanol. Este carbón puede ser producto de las

reacciones paralelas y secundarias al proceso de reformación, estas pueden ser por ejemplo: la reacción de pirolisis del etanol, pirolisis del monóxido y la reacción de Boudouard [5]. Esta cantidad de carbono depositada, se corroboró además por medio de un análisis termogravimétrico a la que se sometió una muestra de catalizador después de la reacción. Después de 4 horas de exposición en aire (Figura 14), se encontró que la cantidad de carbono depositado ($C_{\text{dep}} = 0.0023333$ moles) coincide con la cantidad faltante en el balance de materia ($C_{\text{dep}} = 0.0025527$ moles).

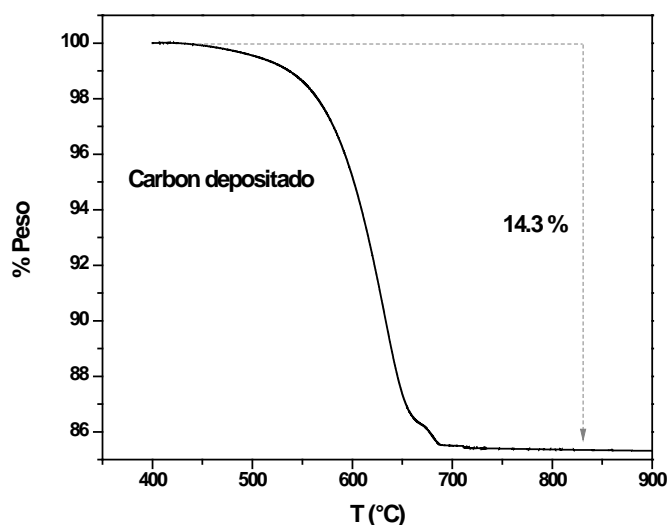


Figura 14. Análisis termogravimétrico a la muestra del catalizador después de 4 horas de reacción para determinar contenido de carbono depositado

5.3.2 Reformación de etanol con vapor y absorción de CO_2 (SESREtOH)

Al igual que el catalizador, los absorbentes fueron evaluados bajo las condiciones de la reacción de reformación de etanol combinada con absorción de CO_2 en el sistema de reacción antes descrito. Los resultados de producción de H_2 obtenidos experimentalmente fueron comparados con los teóricos. En la Figura 15, Figura 16 y Figura 17 se presenta el desempeño de cada uno de los absorbentes en la reacción combinada utilizando una relación molar de alimentación de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ de 6 y temperatura de reacción de 600°C .

En la Figura 15, se observa que el desempeño del CaO concuerda con los resultados termodinámicos de equilibrio (Equil SESREtOH), para esto se alimentó la cantidad estequiométrica de absorbente en gramos, para un tiempo de absorción de 120 minutos. A valores mayores a este tiempo, la producción de H_2 se aproxima al valor teórico sin absorbente (Equil SREtOH), este comportamiento se atribuye a que presumiblemente el absorbente se ha saturado, dejando de absorber CO_2 y convirtiéndose en una reacción de reformación de etanol convencional. Por lo tanto este comportamiento está acompañado con un incremento en la concentración de los óxidos de carbono (CO y CO_2).

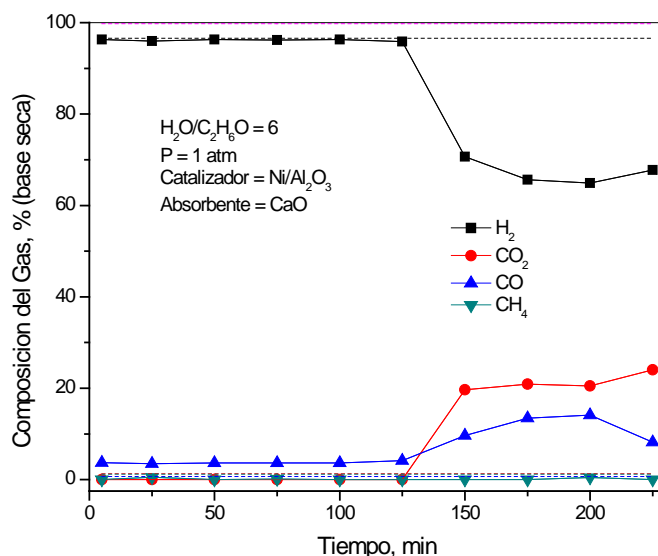


Figura 15. Reformación de etanol utilizando CaO y catalizador en el sistema de reacción

En la Figura 16, se observa que el desempeño de $CaO \cdot MgO$ durante la reacción de reformación combinada con absorción de CO_2 , se encuentra ligeramente diferente con respecto a los resultados del equilibrio termodinámico (Equil SESREtOH), para esto se alimentó la cantidad estequiométrica en gramos, para un tiempo de absorción de 75 minutos. A valores mayores a este tiempo, la producción de H_2 se aproxima al valor teórico sin absorbente (Equil SREtOH), este comportamiento se atribuye a que el absorbente está cercano su saturación y éste no es capaz de capturar mayor cantidad de CO_2 .

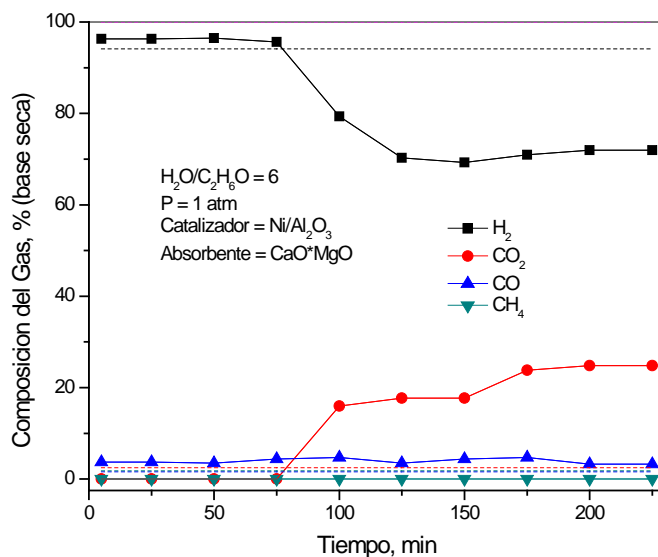
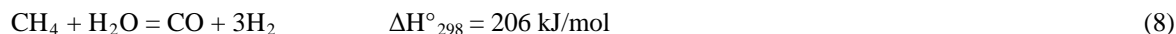


Figura 16. Reformación de etanol utilizando CaO*MgO y catalizador en el sistema de reacción

En la Figura 16 se puede apreciar que los valores experimentales de concentración de H₂, antes de que se sature el absorbente, son superiores (96.2 %) con respecto a los encontrados en el análisis termodinámico (94.1 %). Esto puede ser explicado desde el punto de vista cinético, dado que el catalizador puede estar favoreciendo selectivamente dos reacciones; la reformación de etanol y la reformación de vapor del metano, este último producido como subproducto del sistema de reacción. Dado que en la reacción de reformación de metano:



promueve una mayor producción de H₂ y CO provocando que las concentraciones de estos últimos se encuentren ligeramente por encima de los valores de equilibrio. Este comportamiento está acompañado con una disminución de la cantidad de metano, lo cual concuerda con el perfil de concentraciones que se presentan en la Figura 16.

En la Figura 17, se observa el desempeño del Na₂ZrO₃ durante la reacción de reformación combinada con absorción de CO₂. Al igual que en el caso anterior (CaO*MgO) la concentración experimental del H₂ es mayor a la concentración de equilibrio termodinámico y lo mismo sucede con la concentración de CO. Estos valores de alta pureza de H₂ se mantienen durante un para un tiempo de reacción de 75 minutos. Como en casos anteriores, a tiempos mayores de 75 minutos el absorbente se aproxima a su saturación, con la consecuente disminución en la concentración de H₂ y el aumento en las concentraciones de CO y CO₂.

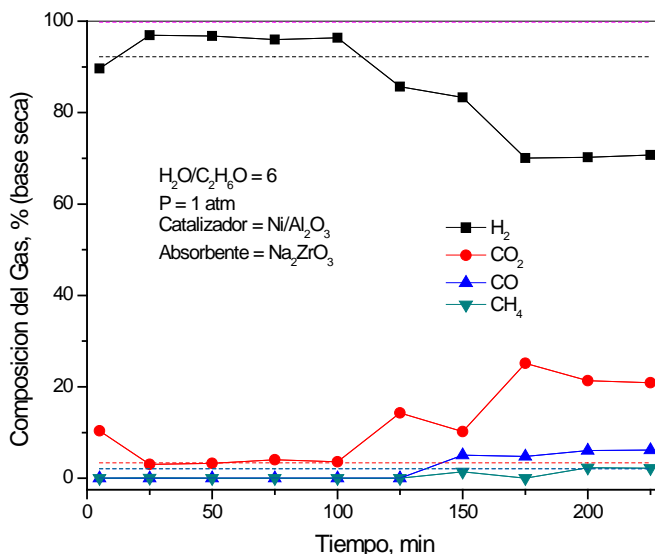


Figura 17. Reformación de etanol utilizando Na₂ZrO₃ y catalizador en el sistema de reacción

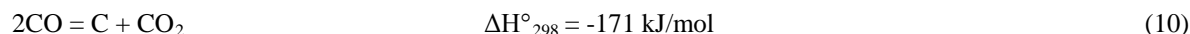
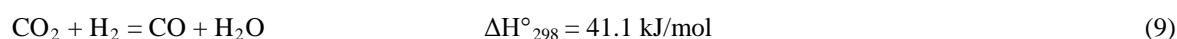
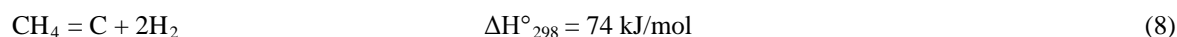
XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

La Tabla 2 presenta una comparación entre resultados experimentales y los valores calculados a partir del análisis termodinámico para la reformación de vapor del etanol. Para los datos experimentales, se tomó un promedio de las concentraciones que se obtuvieron en estado semiestacionario.

Tabla 2. Resultados de Equilibrio (EQ) y Experimentales (EX) para la Reformación de Vapor de Etanol

Absorbente	H ₂ (%)		CO ₂ (%)		CO (%)		CH ₄ (%)	
	EQ	EX	EQ	EX	EQ	EX	EQ	EX
N/A (RVE)	69.6	64.7	18.7	30.0	8.3	4.6	3.3	0.7
CaO	96.2	97.0	0.0	0.5	3.6	4.0	0.1	1.5
CaO*MgO	94.1	96.2	2.5	0.0	1.6	3.8	1.8	0.0
Na ₂ ZrO ₃	92.2	96.5	3.4	3.5	2.1	0.0	2.1	0.0

En esta Tabla es evidente la ventaja del uso de un absorbente de CO₂ en comparación de la operación convencional de la reformación de vapor de etanol. Por ejemplo, tanto en los valores experimentales como en equilibrio se obtienen purzas de H₂ por arriba del 92% con el uso de absorbentes, en comparación con la reformación convencional, la cual alcanza solo un 69.6%. En específico, los datos experimentales de la reformación sin absorbente muestran valores menores de H₂ con respecto a los datos de equilibrio y la formación de carbón sobre la superficie del catalizador de Ni/Al₂O₃. También este comportamiento es acompañado por concentraciones de CO₂ por arriba de las de equilibrio, mientras que las de CO y CH₄ se encuentran por debajo de éstas. Este comportamiento puede ser atribuido a la formación de carbón sobre la superficie del catalizador mediante la reacciones de descomposición del metano (8), la desplazamiento de agua (water-gas-shift, WGS) inversa (9) y de Boudouard (10):



El metano formado se descompone en carbón depositado e hidrogeno, el hidrogeno reacciona con el CO₂ mediante la reacción inversa de WGS, la cual es favorecida a altas temperaturas (por ejemplo 600°C) para producir CO, el cual a su vez se descompone en carbón y CO₂. Esta ruta de reacciones subsecuentes explica el comportamiento que presentan los datos experimentales. Estos datos experimentales concuerdan con los reportados por Alberton et al. [27] quienes estudiaron la formación de carbón sobre catalizadores de Ni/Al₂O₃ en la reformación de vapor del etanol.

Para el caso de la reformación de etanol combinada con un absorbente de CO_2 no se encontró formación de carbón en ninguna de las corridas experimentales y esto constituye una gran ventaja de este sistema de reacción con respecto a la reformación convencional. Estos resultados están de acuerdo con el análisis termodinámico anteriormente presentado en donde no se encontró formación de carbón a relaciones molares de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \geq 3.0$ y lo cual concuerda con otros estudios que se han llevado a cabo recientemente [13, 28]. El comportamiento relacionado una menor tendencia a la formación de carbón con el uso de un absorbente de CO_2 (muy bajo riesgo de formación de carbón), está directamente relacionado con la reducción en el contenido de CO que se observa tanto en los resultados de equilibrio como en los experimentales. Li et al. [28] reporta que la formación de carbón grafítico se suprime con la absorción de CO_2 . Según este autor, la reacción Boudouard (10) se desplaza hacia los reactantes debido a que su constante de equilibrio está relacionada con el cuadrado de la concentración de CO, inhibiendo así la formación de carbón

Por otro lado en la Tabla 1 se muestra la comparación de los valores de equilibrio con respecto a los experimentales para la reformación de etanol usando CaO como absorbente. Aquí se puede apreciar que los valores de concentración experimentales son muy cercanos a los de equilibrio, solo con excepción del metano el cual está por arriba de la concentración en equilibrio. Lysikov et al. [10] compararon varios hidrocarburos para la producción de H_2 a través de reformación combinada con absorción de CO_2 utilizando una mezcla de un absorbente de CaCO_3 calcinado y un catalizador de Ni comercial. El etanol presentó varias ventajas sobre los otros hidrocarburos estudiados debido a su alta producción y pureza de H_2 .

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la dolomita calcinada como absorbente de CO_2 en la reformación de vapor del etanol. Aquí como anteriormente se discutió se presentan valores de concentración de H_2 (96.2%) por encima de la concentración en equilibrio (92.1%). También este fue el caso para el absorbente Na_2ZrO_3 el cual alcanza una concentración de 96.2% de H_2 la cual fue superior a la del equilibrio termodinámico (92.2%). Esto se debe principalmente a la reacción de reformación de metano y la WGS, las cuales promueven una mayor producción de H_2 y CO provocando que las concentraciones de estos últimos se encuentren ligeramente por encima de los valores de equilibrio. Este mismo comportamiento fue observado por Iwasaki et al. [29] quienes realizaron un estudio experimental utilizando 1% en peso de catalizador Rh/CeO₂ y Li₄SiO₄ como absorbente y alcanzaron una pureza de H_2 más alta que la del equilibrio la cual fue de 96% a 550 ° C. También ellos reportaron que una concentración de H_2 por encima del 99%, con CO por debajo de 0,12%, se obtuvo utilizando un catalizador comercial con 58% en peso Ni/Al₂O₃ y Li₄SiO₄ como absorbente a 577-627 ° C, 1 atm, y $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 3.15$. Finalmente, cabe mencionar que el CaO y CaO*MgO, han sido ampliamente estudiados como absorbentes de CO_2 , no obstante que han exhibido un excelente desempeño, la literatura reporta desventajas de su aplicación bajo multiciclos absorción-regeneración. La rápida degradación tanto del CaO como de la dolomita es el resultado de la

sinterización acelerada por su exposición a la combinación de las altas temperaturas y al vapor de agua. La sinterización puede hacer que el sistema de poros de estos materiales se cierre a través de las partículas y así reducir el área superficial de estos absorbentes [30]. Como resultado, se dificulta la reacción de carbonatación ya este proceso inhibe el acceso del CO_2 al CaO sin reaccionar. El material absorbente, el cual forma la especie de CaCO_3 tiene una baja resistencia a la sinterización dado que el CaCO_3 presenta un punto de fusión a $1339\text{ }^\circ\text{C}$, considerablemente inferior a los $2927\text{ }^\circ\text{C}$ que exhibe el CaO . Por lo tanto, el CaCO_3 es propenso a la rápida sinterización en presencia de vapor de agua, en comparación con condiciones secas [31-33].

Por lo discutido anteriormente puede considerarse al Na_2ZrO_3 como un prometedor absorbente alternativo a los basados en CaO (calcita y dolomita) y con una termodinámica y desempeño experimental comparable al absorbente CaO de referencia para la reformación de vapor del etanol. Además este absorbente sintético ha mostrado un excelente desempeño (estabilidad térmica y rápida cinética) en pruebas multiciclos de absorción-regeneración en comparación con la limitada duración de los absorbentes CaO y $\text{CaO}*\text{MgO}$ y que hacen a este zirconato un candidato ideal para ser utilizado en la reformación de vapor del etanol. Sin embargo, es necesario su evaluación bajo un esquema de reformación de etanol que contemple varios ciclos de absorción-regeneración y que finalmente corroboren la estabilidad de este bajo el presente sistema de reacción.

6. Conclusiones

En este trabajo se presentan resultados del análisis termodinámico y evaluación experimental de la producción de hidrógeno mediante la reformación de etanol combinada con captura de CO_2 , utilizando la mezcla de un absorbente sólido de CO_2 y un catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los resultados del análisis termodinámico de la reformación de etanol con absorción de CO_2 conducen a un máximo de 96.6 % H_2 con CaO , 94.1 % H_2 con $\text{CaO}*\text{MgO}$ y 92.2 % H_2 con Na_2ZrO_3 a $T = 600^\circ\text{C}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Absorbente} = 6:1:2.5$. A partir de estos resultados, las condiciones experimentales se establecieron como: relación molar de alimentación $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 6$, velocidad espacial = 414 h^{-1} , temperatura = 600°C y tamaño de partícula de material absorbente de $840\text{ }\mu\text{m}$. El catalizador sintetizado mostró una alta actividad con una conversión de etanol, del 100%, alta selectividad hacia el H_2 y como subproductos CH_4 , CO y C . Con la adición del absorbente de CO_2 se incrementó la producción de H_2 y se inhibió la formación de carbón, logrando un mejor desempeño del catalizador. La producción de H_2 es muy cercana a los valores del equilibrio termodinámico determinados por el estudio termodinámico para la reformación combinada con absorción. El proceso de reformado de etanol combinado con la absorción de CO_2 in situ, resulta altamente atractivo para la producción de H_2 , ya que incrementa la producción de H_2 y se obtiene de alta pureza, el cual puede ser usado en celdas de combustible. El absorbente Na_2ZrO_3 se puede considerar como un prometedor absorbente alternativo al CaO y $\text{CaO}*\text{MgO}$ ya que posee una termodinámica y desempeño experimental comparable a estos absorbentes y ha

mostrado una superior estabilidad térmica a repetidos ciclos de absorción-regeneración de CO₂ a temperaturas elevadas.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al M.C. Enrique Torres Moye, la M.C. Karla Campos Venegas, al Ing. Wilber Antúnez Flores por sus aportaciones en los resultados de DRX y SEM. Así como al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por su apoyo en financiamiento e infraestructura.

6. Referencias

- [1] Kruse, B., Grinna, S., Buch, C., Hydrogen - Status and Possibilities, The Bellona Foundation, (2002).
- [2] Sheikh Zaki Yamani, The future of energy: The end of the Oil Age, The Economist, (2003), <http://www.economist.com/node/2155717>
- [3] U. S. Energy Information Administration, Annual Energy Review, Washington, D. C., www.eia.gov/aer. (2011)
- [4] Klapp J., Cervantes-Cota J. L., Longoria-Gandara L. C., Gabbasov R., "Energy for the Present and Future: A World Energy Overview", Environmental Science and Engineering, Vol. 77, Springer Berlin Heidelberg New York, (2007).
- [5] Laborde, M.Á., González, F.R., La energía del hidrógeno. In: González F.R. (Ed.). Ediciones CYTED Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Programa Iberoamericano (2010)
- [6] Wang Y.D., Huang Y., McIlveen D. Wright, Hewitt N., Eames P., Rezvani S., McMullan J., Fuel, 85, 2133 (2006).
- [7] Discepoli G., Cinti G., Desideri U., Penchini D., Proietti S., Int. J. Greenhouse Gas Control, 9, 372 (2012).
- [8] Campanari S, Chiesa P, Manzolini G., Int. J. Green. G. Tech., 4, 441 (2010).
- [9] Comas J. Laborde M., Amadeo N. J. Power Sources, 138, 61 (2004).
- [10] Lysikov, A, Trukhan S., Okunev A., Int. J. Hydrogen Energy, 33, 3061 (2008).
- [11] Barelli, L., Bidini G., Gallorini F., Servili S., Energy 33, 554 (2008).
- [12] López A., Perez N. G., Reyes A., Lardizábal D., Sep. Sci. Technol., 39, 3559 (2004).
- [13] Collins-Martínez V. Escobedo Bretado M. Meléndez Zaragoza M., Salinas Gutiérrez J., Lopez Ortiz A., Int. J. Hydrogen Energy, In Press, Corrected Proof., Available online December (2013).
- [14] Roine HSC Chemistry®, 6.1, "Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Data base", (2010).
- [15] Escobedo-Bretado M, Collins-Martínez V, López-Ortíz A., Int J Chem Reactor Eng, 6, 51 (2008).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [16] Frusteri F., Freni S., Chiodo V., Spadaro L., Di Blasi O., Bonura G., Cavallaro, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 847 (2012).
- [17] Silaban A, Harrison D. P. *Chem. Eng. Comm.*, 47, 149 (1996).
- [18] Bandi A, Specht M, Sichler P, Nicoloso N. In situ gas conditioning in fuel reforming for hydrogen generation. In: 5th international symposium on gas cleaning at high temperature. Morgantown West Virginia; 2002. Available at: http://www.zsw-bw.de/en/docs/research/REG/pdfs/REG_5th_ISGC_2002.pdf.
- [19] Hufton J. R., Mayorga S., Sircar S., *AIChE Journal*, 45, 248 (1999).
- [20] Ding Y., Alpay E., *Process Saf. Environ. Prot.*, 79, 45 (2001).
- [21] Nakagawa K., Ohashi T. J., *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1344 (1998).
- [22] Kato M., Yoshikawa S., Essaki K., Nakagawa K., Toshiba Corporation. INTERMAC, Japan Electric Measuring Instruments Manufacturers' Association, Joint Technical Conference. SE-3, 1021 (2001).
- [23] Ochoa-Fernández E., Lacalle-Vilà C., Zhao T., Rønning M. D., Chen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 167, 159 (2007).
- [24] Jakobsen J. P., Halmøy E., *Energy Procedia*, 1, 725 (2009).
- [25] Barraza Jiménez D., Escobedo Bretado M. A., Lardizábal Gutiérrez D., Salinas Gutiérrez J. M., López Ortiz A., Collins-Martínez V., *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 2557 (2013).
- [26] Alcerreca-Corte I., Fregoso-Israel E, Pfeiffer H., *J. Phys.Chem. C*, 112, 6520 (2008).
- [27] Albertona A. L., Souza M. M.V.M., Schmal M. *Catal. Today*, 123, 257 (2007).
- [28] Li H., Berntsen H., and Chen D. *J. Phys. Chem. A*, 114, 3834 (2010)
- [29] Iwasaki, Y., Suzuki, Y., Kitajima, T., Sakurai, M., Kameyama, H. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 40, 178 (2007).
- [30] Sandler, S. I. *Chemical and engineering thermodynamics*, 3rd ed., Wiley: New York, 1999.
- [31] Borgwardt, R. H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 493 (1989).
- [32] L'vov, B. V. *Thermochim. Acta*, 303, 161 (1997).
- [33] Readman, J. E.; Blom, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 1214 (2005).