ÍNDICE DE MEMÓRIA

Indice.....1
Resumen 3
Resum.....3
Abstract 3
Objeto.....5
Alcance del proyecto 5
Capítulo 1: Introducción 7
1.1. Situación energética actual 8
1.2. El hidrógeno 9
1.3. Pilas de combustible 10
1.4. Métodos de obtención de hidrógeno 11
1.4.1. Hidrólisis del agua 11
1.4.2. Gasificación 11
1.4.3. Oxidación parcial 12
1.4.4. Reformado con vapor. Proceso y esquema de reacción 12
1.4.5. Comparación de procesos 13
1.5. Uso de catalizadores 14
1.5.1. Tipos de catalizadores 14
1.5.2. Soporte para los catalizadores.....16
1.5.3. Método de precipitación por urea 17
Capítulo 2: Seguridad y medio ambiente 19
2.1 Elementos de seguridad 20
2.2 Normas básicas del laboratorio 20
2.3 Normas para trabajar con productos químicos 20
Capítulo 3: Método experimental 22
3.1. Creación de estructuras monolíticas 23
3.2 Preparación de las disoluciones y recubrimiento de los monolitos.....24
3.3 Caracterización 28
3.3.1 Estabilidad mecánica.....28
3.3.2 Análisis microscópico 29
3.3.3 Análisis Rayos X 29

3.4 Reacción catalítica 31
Capítulo 4: Resultados y discusiones 33
4.1 Estabilidad mecánica 34
4.2 Análisis microscópico 37
4.3 Análisis rayos X 39
4.4 Reacción catalítica 43
4.5 Comparativa de resultados 49
4.5.1 Reducción de los monolitos 50
4.5.2 Comparación de los puntos de máximo rendimiento 51
Capítulo 5: Evaluación economica 54
5.1 Coste material y reactivos 55
5.2 Costes de servicios 56
5.2.1 Coste eléctrico 56
5.2.2 Coste de agua consumida 56
5.2.3 Coste total de servicios 57
5.3 Amortizaciones 57
5.4 Costes de personal 58
5.5 Coste total 58
Capítulo 6: Conclusiones 59
Capítulo 7: Agradecimientos 61
Capítulo 8: Bibliografia 62

RESUMEN

En el contenido de este proyecto se podrá visualizar el trabajo realizado en la búsqueda de catalizadores para mejorar el rendimiento de la producción de hidrógeno por el método del reformado de etanol.

A partir de las muestras de catalizadores, se realizarán pruebas de estabilidad mecánica y observación por microscopía, y finalmente, se realizará la puesta a prueba en la reacción catalítica.

RESUM

Dintre del contingut d'aquest projecte, es podrà visualitzar el treball realitzat per la recerca de catalitzadors a fi de millorar el rendiment de la producció de hidrogen pel mètode del reformat d'etanol.

Es realitzaran proves d'estabilitat mecànica i observacions per microscopía les diferents postres de catalitzadors, per la posterior posada a prova a la reacció catalítica.

ABSTRACT

Inside the content of this project, the work for searching for catalysts to improve the performance of hydrogen production by ethanol reforming method can be seen.

For each sample, mechanical stability and observation by microscopy will be done. Finally the reaction of hydrogen production will be tested for each sample of catalyst.

OBJETO

La producción de hidrógeno para posteriores usos en conveniencia partiendo del etanol, necesita la participación de un catalizador para aumentar el rendimiento de conversión y aumentar la velocidad de la misma reacción.

El objeto de este proyecto se basa en la realización y caracterización de catalizadores con estructura de monolito, diferenciándose entre ellos por la composición, con el fin de poder comparar mediante estudios analíticos la actividad de cada uno de los monolitos utilizados como catalizadores.

ALCANCE DEL PROYECTO

En resumidas cuentas, este proyecto se incluye el estudio de la producción de hidrógeno a partir de etanol, utilizando los catalizadores estudiados.

La memoria se estructurará de la siguiente manera:

-Introducción de la situación energética actual, y el actual papel del hidrógeno en nuestra sociedad.

-Los procesos de obtención del hidrógeno a partir del reformado del etanol.

-La función de los monolitos en la reacción de obtención.

-Caracterización de los catalizadores elaborados.

-Realización de pruebas en la reacción de obtención de hidrógeno con los catalizadores estudiados.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Situación energética actual

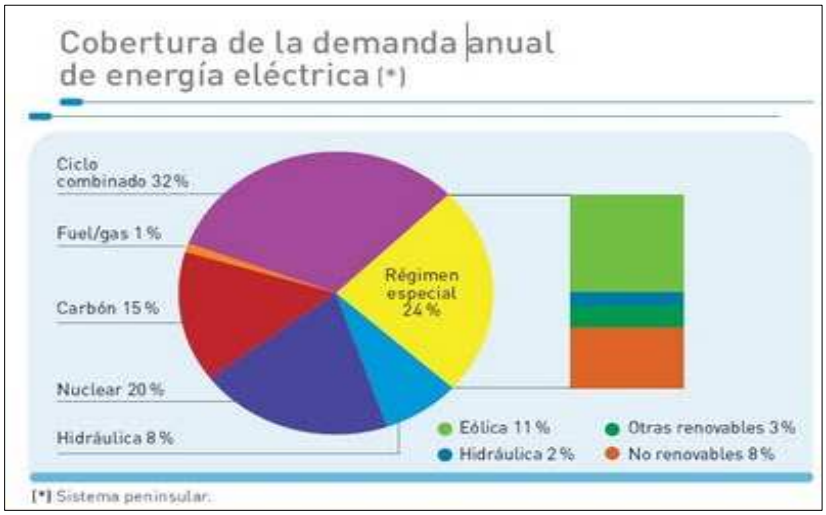


***Figura 1**. Diagrama circular, correspondiente a las fuentes de energía para producir electricidad.*

En la figura 1 podemos observar según fuentes de investigación, que la cobertura de energía eléctrica en la demanda actual, sigue siendo encabezada por el petróleo.

Sin embargo, el campo de las energías renovables, ha crecido exponencialmente respecto años anteriores, por lo cual, quita la necesidad de utilizar fuentes de energías fósiles para la obtención de energía eléctrica.

Uno de los mayores motivos de los que hacen que las energías renovables no prosperen como es debido, es causado por la falta de métodos eficaces de almacenaje de la energía obtenida a partir de fuentes renovables en situaciones de baja demanda energética.

Una solución actualmente estudiada, es la manipulación de hidrógeno para la facilitación de los problemas actuales.

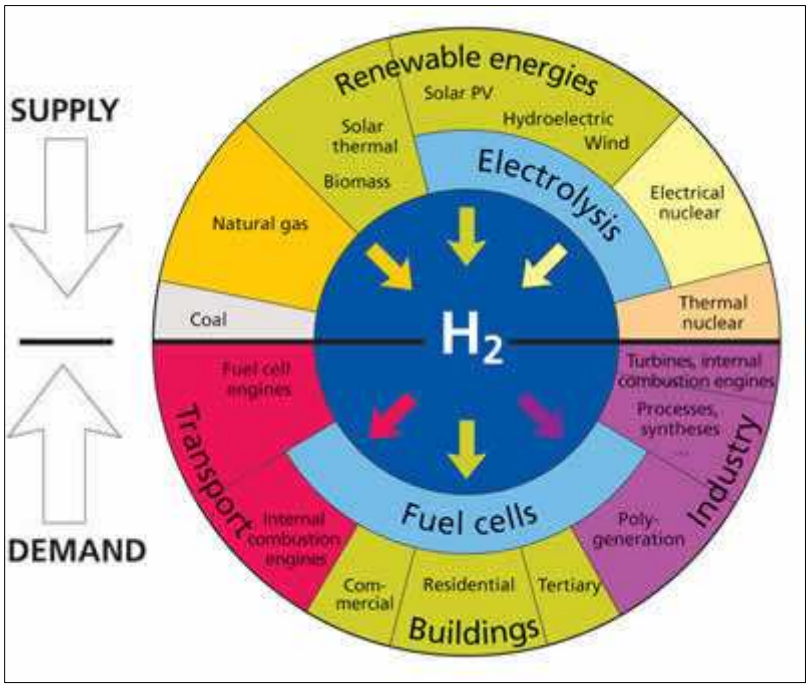


***Figura 2**. Esquema detallado del ciclo de demanda, producción de hidrógeno.*[1]

Como podemos ver en la figura 2, se puede obtener energía a partir de la obtención de hidrógeno que proviene de las energías anteriormente comentadas.

El hidrógeno entonces, actuaría como un vector energético, el cual facilitaría el almacenamiento y el trasporte de la energía, e igualmente en la prospera trasformación del hidrógeno en el tipo de energía necesitada.

1.2. El hidrógeno

El hidrógeno a pesar de ser el elemento más abundante en el universo no existe de forma aislada, sino que es componente de otras sustancias tales como: agua, hidrocarburos y compuestos orgánicos en general, y por lo tanto, no puede ser considerado como una fuente de energía, sino como un vector energético de transferencia o almacenamiento de la misma.

Es un combustible limpio cuando se quema con aire y produce emisiones no contaminantes, excepto para algunas relaciones H2/aire donde la temperatura elevada de la llama produce concentraciones significativas de NOx en la combustión.

El hidrógeno presenta las siguientes ventajas frente a los combustibles fósiles:

-Contiene la mayor cantidad de energía por unidad de masa después de los combustibles nucleares.

-Se puede obtener a partir de diversos procesos y fuentes de energías renovables y no renovables.

-El producto de la utilización del hidrógeno en las pilas de combustible es agua, por lo que no existen emisiones de sustancias contaminantes.

-La conversión de hidrógeno en electricidad tiene lugar con elevada eficacia.

1.3. Pilas de combustible

Las pilas de combustible también llamadas células o celdas de combustible, son dispositivos electroquímicos de conversión de energía química a electricidad según la reacción:

$$\boxed{\begin{aligned} &H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \\ &O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \end{aligned}}$$

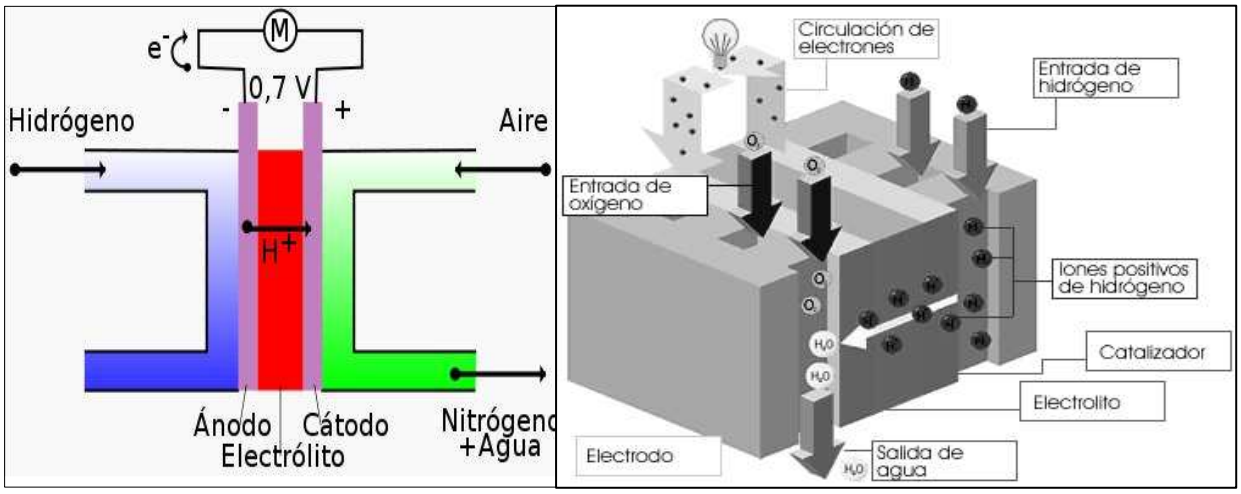


***Figura 3**. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible.*

El oxígeno se puede obtener directamente del aire pero el hidrógeno no existe de forma aislada como ya se ha comentado anteriormente, por lo cual es necesario obtenerlo mediante un proceso sostenible y a partir de fuentes primarias de energía renovables.

1.4. Métodos de obtención de hidrógeno

1.4.1. Hidrólisis del agua

Consiste en la ruptura de la molécula de agua, mediante el aporte de una corriente eléctrica, para generar hidrógeno y oxígeno. Este es el proceso más adecuado en términos medioambientales, ya que no produce emisiones de CO_2 in situ. Sin embargo, dependiendo de la forma de generación de la electricidad necesaria para producir la electrolisis, se podría contribuir al calentamiento global por emisión de CO_2. Para evitar este hecho, la energía eléctrica debe ser generada a partir de fuentes de energía no fósiles que cumplan las elevadas necesidades energéticas, como la energía solar, eólica, o hidráulica

1.4.2. Gasificación

Consiste en un proceso de combustión incompleta a partir de combustibles sólidos, o líquidos para obtener gas de síntesis (40-65 % de CO y 25-37 % de H_2).

En el caso del carbón, éste es tratado con vapor de agua de manera que se obtiene monóxido de carbono e hidrógeno. El problema es que se trata de una reacción muy endotérmica (ΔH = 119 kJ/mol)) y necesita temperaturas muy elevadas para que se produzca, por lo que se añade una pequeña cantidad de oxígeno de manera que se produce su oxidación parcial que libera energía:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

$$C + 1/2\ O_2 \rightarrow CO$$

Si se parte de biomasa, por ejemplo celulosa, el proceso de gasificación se encuentra formado por etapas de despolimerización y las reacciones de formación de combustibles y conversión de metano:

$$C_6H_{10}O_5 + aO_2 \rightarrow CH_4 + (5 - a)CO + aCO_2 + (3\text{-}a)H_2 + aH_2O$$

$$C_6H_{10}O_5 + aH_2O \rightarrow CH_4 + (5 - a)CO + aCO_2 + (3 + a)H_2$$

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$$

Para obtener un buen rendimiento de la mezcla gaseosa resultante, es necesaria una temperatura mínima de 700 ºC, por lo que este proceso se suele realizar entre 800 y 1500 ºC. Por tanto, se trata un proceso con un elevado consumo energético, aunque no tan elevado como en el caso de la electrolisis.

1.4.3. Oxidación parcial

Se trata de una reacción exotérmica en la que un combustible reacciona con una cantidad de oxígeno inferior a la necesaria para que se produzca la combustión completa del mismo, obteniéndose hidrógeno. La reacción global se puede representar como:

$$C_nH_m + (n+a)/2O_2 \rightarrow (n-a)CO + aCO_2 + (m/2)H_2$$

Presenta la ventaja de que la tecnología utilizada para este proceso se encuentra muy desarrollada, pero produce CO_2, lo cual es un problema, puesto que las materias primas de las que se parte suelen ser combustibles fósiles. Además, otro inconveniente es su elevado coste de inversión

1.4.4. Reformado con vapor. Proceso y esquema de reacción

Como ya se ha mencionado en apartados anteriores, en el proceso global de reformado de etanol reacciona una molécula de dicho alcohol con tres moléculas de agua para la obtención de dos moléculas de dióxido de carbono y seis de hidrógeno, según la reacción:

$$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$$

El proceso de reformado con vapor de etanol se desarrolla en tres principales etapas:

-Reacción de reformado: En este paso, el etanol es introducido en un reactor donde se rompe térmicamente para dar lugar a especies carbonosas de menor numero de carbono, las cuales pueden reaccionar con el vapor sobre los catalizadores para producir una mezcla de hidrógeno y otros componentes como CH_4, CO, CO_2, CH_3CHO, C_2H_4 o CH_3COCH_3.

-Reacción del gas de agua: Es un paso importante, ya que además de producir más hidrógeno, elimina el CO que es el principal causante del envenenamiento del catalizador. Es una reacción reversible, por lo que se puede dar a baja temperatura (200 ºC), favoreciéndose la formación de H_2 y CO_2, o a alta temperatura (400 ºC), limitando la conversión de CO. Industrialmente, a alta temperatura, se emplea como catalizador cromo y como promotor óxido de hierro y, a baja temperatura, óxido de cobre y de zinc.

-Purificación: Se puede hacer por diferentes métodos, como metanación, con la cual se puede reducir la cantidad de CO hasta valores menores a 10 ppm, o bien

adsorción por cambio de presión (PSA), destilación criogénica ó reactores de membrana, con lo que se obtiene un hidrógeno de 99,9 % de pureza.

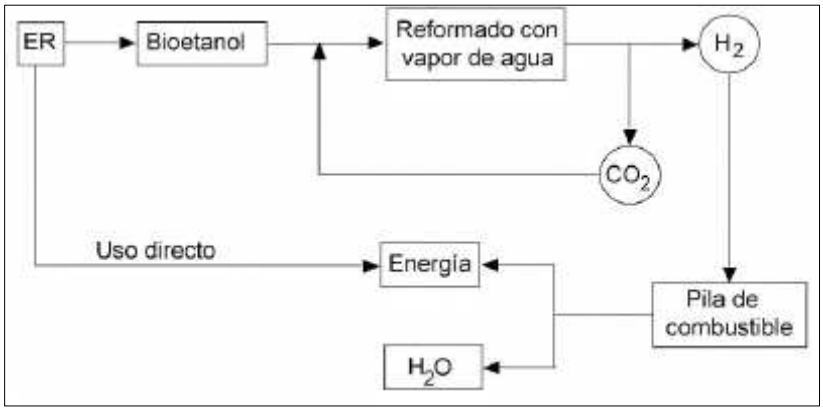


***Figura 4**. Esquema resumido de la producción-utilización del hidrógeno*

En nuestro caso, el etanol que se utiliza para la reacción de reformado con vapor, proviene de fuentes de biodegradación.

De esta manera, como se puede observar en el esquema *, el CO2 emitido en la reacción del reformado, en parte, será compensado por la absorción de los cultivos para la producción del bioetanol.

1.4.5. Comparación de procesos

De acuerdo con lo que en ella se expone, se puede derivar que el reformado con vapor es una opción muy viable por su elevada conversión y sus bajos costes de inversión. Sin embargo, presenta el inconveniente de la generación de dióxido de carbono si el tipo de materia prima de la que se parte son combustibles fósiles o alcoholes obtenidos a partir de estos. Si se realiza el reformado con vapor de alcoholes (metanol y etanol) obtenidos a partir de la fermentación de la biomasa (bio-alcoholes), las emisiones globales de dióxido de carbono se pueden considerar menores, ya que el CO2 producido durante el reformado con vapor sería equivalente al que previamente captaron y utilizaron las plantas y microorganismos hasta producir el bio-alcohol como desecho, durante el desarrollo de su metabolismo. Por otro lado, hay que tener en cuenta la toxicidad que presenta el metanol, lo cual crea un gran problema durante su manipulación, mientras que el etanol no es tóxico y, además, su obtención es sencilla y accesible a partir de la biomasa.

Proceso	Ventajas	Inconvenientes
Electrolisis del agua	Mínimas emisiones de CO_2 Hidrógeno de gran pureza Tecnología probada	Elevados costes de energéticos
Gasificación	Desarrollo de la tecnología Materias primas abundantes Bajo coste de las materias primas	Grandes emisiones de CO_2 Eficacia baja Gran infraestructura
Oxidación parcial	Tecnología utilizada muy avanzada	Emisiones de CO_2 Elevados costes de inversión Gran infraestrucutra
Reformado con vapor	Elevada eficiencia Perfectamente desarrollado a gran escala Hidrógeno a bajo coste	Emisiones de CO_2 según materia prima Gran infraestructura Unidades a pequeña escala no comerciales

***Tabla 1**. Comparación de los diferentes métodos de obtención de hidrógeno*

1.5. Uso de catalizadores

El uso de catalizadores en la obtención de hidrógeno por reformado de etanol es casi imprescindible para el aumento del rendimiento, asimismo que aumentamos la velocidad de la reacción sin alterar en ningún caso la termodinámica de la reacción.

Un catalizador adecuado, no debe alterar su composición durante el proceso de la reacción, y no debe reducir su funcionalidad al transcurso del tiempo.

En el caso particular del reformado de etanol, el catalizador también actúa como selectivo de los productos obtenidos en la reacción, evitando de esta manera los productos medios de las reacciones.

Por estos motivos, las principales características que mayor observación necesitan son la estabilidad mecánica, la actividad, y la selectividad de estos.

1.5.1. Tipos de catalizadores

Catalizadores de cobalto:

Los catalizadores basados en Co han sido postulados como una buena alternativa por ofrecer una actividad catalítica elevada. Los catalizadores de Co/Al2O3 son muy selectivos en la reacción global por suprimir etapas de metanación de CO y descomposición de etanol a productos indeseables, siendo capaces de convertir

el 100 % del etanol con una selectividad de hidrógeno alrededor del 70 % para contenidos de Co alrededor del 8 %p/p. Dicha selectividad y la distribución de productos depende del método de incorporación del metal al soporte. Mediante el método de impregnación a humedad incipiente de la fase metálica sobre el soporte, se obtiene una selectividad de 67,3 %, mientras que si el catalizador se prepara por el método de sol-gel, sólo se consigue un 50,7% bajo las mismas condiciones de reacción. Sin embargo, el catalizador de cobalto soportado sobre alúmina forma cantidades considerables de CH4, C2H4, CH3CHO y depósitos de coque. La formación de C2H4 se puede prevenir aumentando el contenido de cobalto por encima del 8%.

Entre todos los catalizadores que se han estudiado, los de Co/ZnO han mostrado el mejor comportamiento en términos de actividad, selectividad y estabilidad, ya que, al contrario que la alúmina, el ZnO promueve la reducción del cobalto. Con este tipo de catalizadores se pudo convertir completamente el etanol, con selectividades hacia hidrógeno entre el 80 y el 90 %, aunque las propiedades del catalizador dependen del precursor de cobalto y del pre-tratamiento del catalizador antes de ser usado en la reacción. Sin embargo, estos catalizadores presentan una cantidad considerable de coque depositado, aunque el inconveniente característico de los catalizadores de cobalto radica en su desactivación por oxidación superficial del Co y por la sinterización del metal.

Catalizadores de níquel

El níquel ha sido ampliamente utilizado como catalizador en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación por su elevada actividad y bajo coste.

En el reformado con vapor, se han empleado soportes basados en Al2O3, La2O3 y MgO para este tipo de catalizadores y se observó que proporcionaban elevadas actividades y buenas selectividades hacia el H2.

Los catalizadores de Ni/Al2O3 convierten todo el etanol a 400ºC y, por encima de los 500 ºC, se puede obtener una selectividad a hidrógeno del 91 % con un contenido en Ni del 35 %p/p, siendo su comportamiento equivalente al de catalizadores con Rh.

Sin embargo, estos catalizadores se desactivan rápidamente debido a la formación de coque, ya que la alúmina promueve la deshidratación del etanol con la formación de C2H4, que es un precursor de la formación de coque. En comparación, el catalizador Ni/La2O3 muestra similar actividad catalítica, pero mayor estabilidad, ya que el La2O3 promueve la deshidrogenación y el craqueo de etanol, aunque la selectividad a metano es mayor.

Catalizadores de rodio y metales nobles:

Entre los catalizadores basados en metales nobles, los de Rh soportado sobre óxidos son prometedores para el reformado de etanol con vapor por su elevada actividad. El catalizador Rh/MgO es capaz de convertir el 100% del etanol para contenidos de tan sólo 3 %p/p de rodio, pero sus principales inconvenientes son la producción de cantidades significativas de CH_4 y la formación de coque. Otro catalizador con buenas propiedades para el reformado de etanol con vapor es el Rh/CeO_2, que aunque presenta menor actividad que Rh/Al_2O_3 para contenidos del 1 %p/p, consigue mayor rendimiento a hidrógeno, es más estable y muestra más actividad para la reacción del gas de agua . El único inconveniente reside en la formación de CO.

Sin embargo, el Rh/Al_2O_3 es el que presenta la mayor actividad, dentro de los catalizadores de rodio soportado sobre óxidos (en comparación con el uso de CeO_2, TiO_2, ZrO_2, MgO y SiO_2 como soportes). El comportamiento de este catalizador está muy influido por la carga de rodio, de modo que para contenidos en torno al 0,5 %p/p, se produce CH_4 y desactivación por coque, pero con un 5% p/p de rodio, se convierte el 100 % del etanol sin formación de coque.

No obstante, los inconvenientes que presentan los catalizadores de rodio son la desactivación por sinterización y, sobre todo, su elevado coste, que lo coloca en desventaja y hace que sea preferible el uso de otros metales.

Por otro lado, también se ha utilizado una gran variedad de catalizadores con otros metales nobles como fase activa, como Pd/CeO_2, Pt/CeO_2, Au/CeO_2, Pd/Al_2O_3, $Pt\text{-}Pd/CeO_2$. Sin embargo, la actividad de estos catalizadores es inferior cuando se comparan con los mencionados anteriormente.

Se puede concluir que tanto los catalizadores basados en cobalto como los de rodio poseen elevada actividad catalítica, pero los primeros se desactivan fácilmente por la sinterización y oxidación superficial de cobalto, mientras que el elevado coste del Rh.

1.5.2. Soporte para los catalizadores

Los componentes catalíticos, pueden utilizarse de distintas maneras, pero en el caso particular, se utilizarán estructuras monolíticas para aumentar el rendimiento de la catálisis.

Figura 5*. Imagen de la estructura de un monolito.*

La utilización de los monolitos comporta las siguientes ventajas:

-El paso de los gases a su través se produce con una pérdida de carga muy pequeña.

-Presentan una gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen.

-El flujo de gases es muy uniforme.

-Se reducen las limitaciones causadas por fenómenos de transferencia de materia

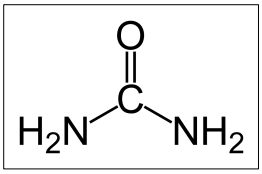
-Se comportan como sistemas casi adiabáticos

Los monolitos posteriormente, son colocados dentro del reactor de manera que el flujo del gas reactivo, aproveche al máximo la superficie de catálisis.

***Figura 6**. Muestra de un reactor contenedor del monolito catalítico.*

1.5.3. Método de precipitación por urea

El método de precipitación por urea, consiste en añadir urea a la disolución catalizadora, para poder mejorar la adherencia de los componentes que nos interesan sobre la superficie cerámica de la estructura monolítica.



Según el artículo sobre catalizadores para el reformado del etanol del departamento INTE[1], la adherencia y la homogeneidad de los componentes catalizadores sobre la superficie, utilizando el método de precipitación por urea, son excelentes, además de aportar mayor vida útil.

Una de las ventajas que proporciona este método es el de rebajar la temperatura necesaria en el reactor para conseguir rendimientos mayores, la cual reduce el gasto energético para la producción de hidrógeno.

Por lo tanto se puede concluir en que la precipitación por urea de los componentes catalizadores en la reacción del reformado de etanol, proporciona muchas ventajas sobre los métodos convencionales.

CAPÍTULO 2: SEGURIDAD Y MEDIO AMBIENTE

2.1 Elementos de seguridad

- Situación de las salidas de emergencia del laboratorio.

-Situación de los elementos de seguridad: lava-ojos, ducha, extintores y mantas ignífugas.

-Situación de los recipientes para la recogida de residuos líquidos y sólidos.

-Conocer los procedimientos de eliminación de residuos.

-Conocer las normas básicas de laboratorio.

-Saber qué hacer en caso de accidente (contacto de reactivos con la piel, derrames,…)

2.2 Normas básicas del laboratorio

-Uso obligatorio de bata y gafas de seguridad en el laboratorio, aunque no se esté trabajando con productos químicos.

-Guantes para manipular los productos químicos.

-No es recomendable utilizar lentillas porque en caso de salpicadura en los ojos son difíciles de quitar y además se pueden acumular gases que pueden irritar los ojos.

-No es recomendable llevar pantalones cortos y zapatos descubiertos porque en caso de salpicadura o derramamientos se pueden producir heridas en la piel.

-Las personas con pelo largo, deberán llevarlo recogido.

-Se debe mantener el lugar de trabajo limpio y ordenado para evitar derramar o romper el material de laboratorio.

-Está prohibido comer y beber en el laboratorio.

2.3 Normas para trabajar con productos químicos

-Antes de utilizar un producto químico, se debe leer la etiqueta (símbolos de peligrosidad, frases de los riesgos que presentan (Frases R) y frases de las medidas de seguridad a tener en cuenta (Frases S) y, si fuera necesario, consultar las fichas de seguridad.

-No se debe volver a introducir ningún reactivo al recipiente original, para evitar la contaminación del mismo.

-Los productos que desprendan vapores tóxicos o inflamables se tienen que manipular en la vitrina, usando el extractor de gases.

-Cuando se calienten líquidos, no se debe dirigir la obertura del recipiente hacia uno mismo o hacia otro compañero, ya que pueden producirse proyecciones del líquido debidas al borboteo.

-Siempre que se añada a un reactivo otro, ha de hacerse lentamente y con agitación.

CAPÍTULO 3: MÉTODO EXPERIMENTAL

En el método experimental, se embarga el procedimiento desde la creación de los monolitos catalizadores, hasta la prueba de reacción de reformado del etanol.

Dentro de este marco, se podrán distinguir cuatro subapartados:

-Creación de estructuras monolíticas

-Preparación de las disoluciones y recubrimiento de los monolitos

-Caracterización

-Pruebas catalíticas

3.1. Creación de estructuras monolíticas

A partir de piezas cerámicas con estructura de panal, éstas se recortan y modelan con el propósito de encajarlos dentro del reactor.

La forma del monolito deberá ajustarse el máximo posible para evitar los bypass del flujo que transcurre dentro del reactor.

***Figura 7**. Imagen de estructuras monolíticas preparadas.*

De esta manera se obtienen los monolitos de estructura hexagonal de 1,8cm x 1,8cm.

Sobre estos monolitos, posteriormente se les recubrirá con la solución catalizadora. Posteriormente, se recubrirá sobre estos monolitos una solución catalizadora.

3.2 Preparación de las disoluciones y recubrimiento de los monolitos

Para la realización de las pruebas catalíticas en busca de la eficacia del óxido de cerio en las reacciones de catálisis, se realizarán varias muestras difiriendo entre ellas la composición en base seca.

Tabla 2. *Lista de proporciones de las diferentes muestras.*

Nº muestra	% Co	% Ce	Estequiometria
1	50	50	1:1
2	20	80	1:4
3	10	90	1:9
4	2	98	1:50

A partir de los porcentajes de los componentes, se realizarán las consecuentes disoluciones, partiendo de la búsqueda de un total del 15% en peso del monolito inicial, de los nuevos componentes catalizadores en el monolito.

Partiendo de que se quiere un total de un 15% en el peso del monolito inicial, se realizarán las consecuentes disoluciones, a partir de los porcentajes de los componentes.

Para el cobalto se utilizará el nitrato de cobalto, y para el cerio se utilizará el nitrato de cerio, ambos en estado sólido en forma de polvo.

Para una mayor adherencia de éstos componentes, se utilizará la técnica de recubrimiento por baño y precipitación mediante urea, la cual representa de manera estequiométrica 1:1 respecto a la suma de los dos anteriores componentes catalíticos.

La urea, en este caso, actúa simplemente como agente precipitante.

Para la obtención de los monolitos recubiertos de catalizador, se han seguido los siguientes pasos:

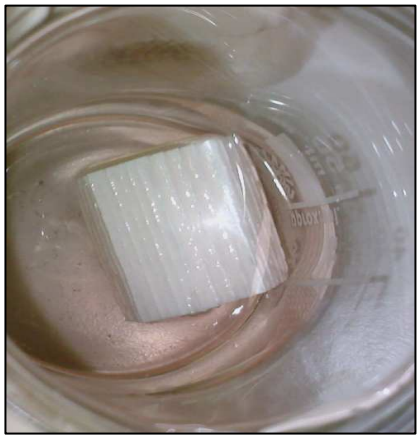
-*Preparación de las disoluciones*

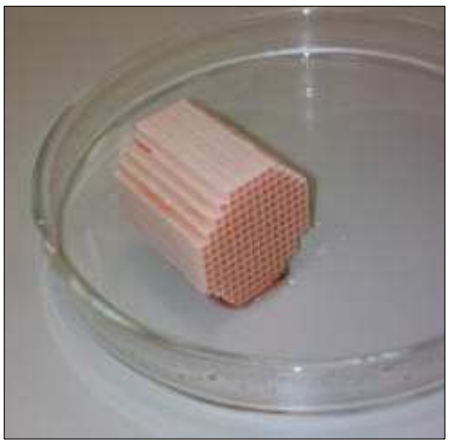
Con una base de agua desionizada, se prepara la disolución con los respectivos componentes previamente pesados con su respectiva cantidad (anexo I), y seguidamente, son mezclados durante un minuto.

***Figura 8**. Imagen de la disolución catalítica.*

-Recubrimiento de los monolitos con la disolución preparada

Los monolitos son introducidos dentro de la disolución con una duración prudencial para asegurar el completo contacto de toda la superficie del monolito con la disolución.





***Figuras 9 y 10**. Imágenes de los monolitos recubiertos con la disolución catalítica.*

- Secado

Inmediatamente después de la introducción de los monolitos en la disolución, éstos serán colocados en el horno, con su respectivo soporte, exclusivamente realizado para ésta función.

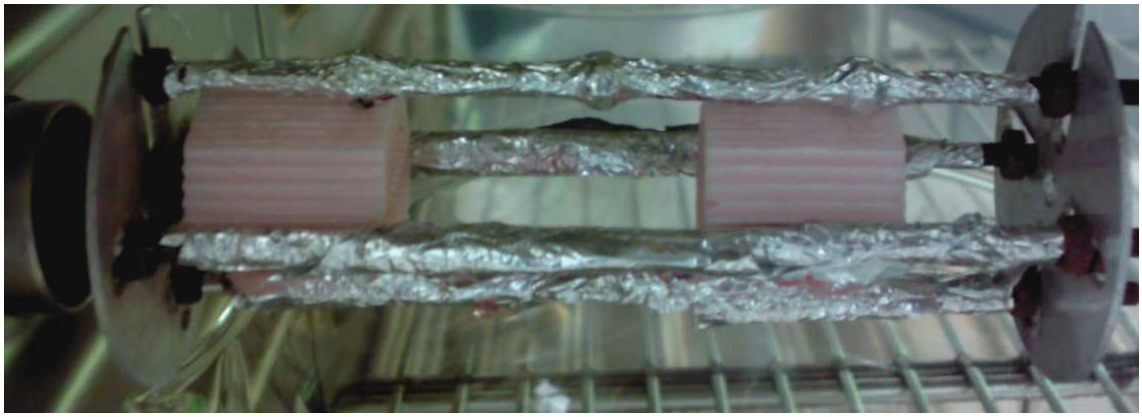


***Figura 11**. Estructura de soporte de los monolitos.*

De esta manera, los monolitos serán secados a una temperatura de 70 ºC, y una duración aproximada de 12 horas.

En este proceso se consigue la descomposición progresiva de la urea, con lo cual, la deposición de los metales se realiza de forma homogénea a lo largo de la superficie monolítica.

Una vez secados, los molitos cogerán un color más vivo, dependiendo de la cantidad de nitrado de cobalto se haya utilizado.

***Figura 12**. Monolito secado durante 12 horas a 70ºC.*

-Calcinación de los monolitos

Una vez acabado el proceso de secado de los monolitos, se procede a la calcinación de los mismos.

El proceso seguido para la calcinación esta detallado en el grafico siguiente.

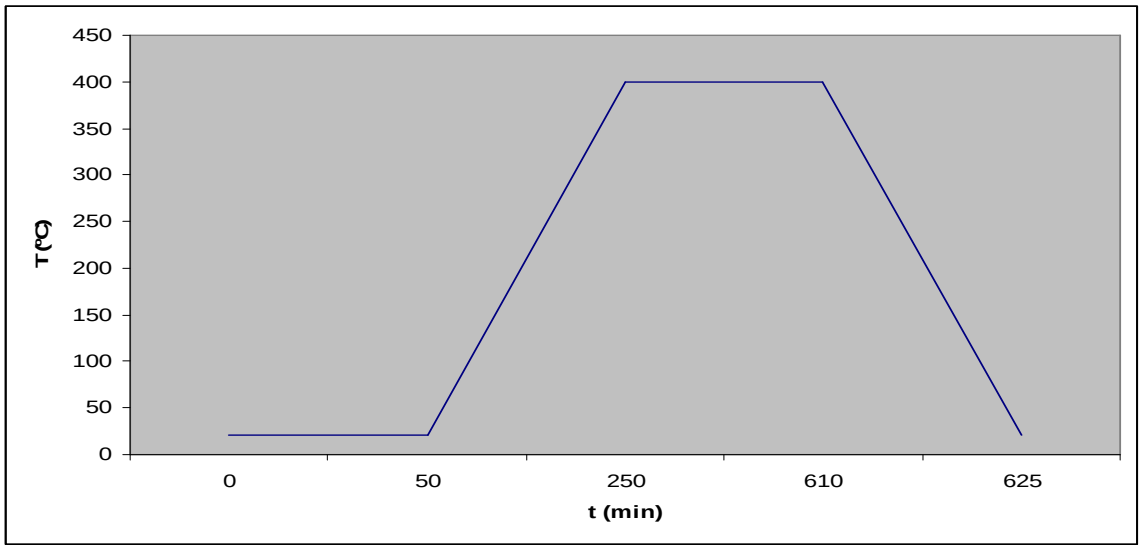


Gráfico 1. *Representación de la temperatura en relación del tiempo en el proceso de calcinación.*

A continuación se resume en una tabla los pesos equivalentes de los componentes catalizadores respeto al total del monolito.

Tabla 3*. Resultados obtenidos después de la calcinación.*

Muestra	**%Co**	**%Ce**	**Peso monolito (gramos)**	**Peso comp. Catalizador**	**% peso de comp. Cat.**
1	*50*	*50*	*4,065*	*0,684*	*12,43*
2	*20*	*80*	*3,119*	*0,421*	*13,49*
3	*10*	*90*	*3,010*	*0,308*	*10,23*
4	*2*	*98*	*3.074*	*0,329*	*10,70*

Como podemos observar, a pesar de realizar la disolución con la previsión de obtener un 20% (se ha aumentado el margen de error por las posibles perdidas)

del total del peso del monolito, los resultados indican que el porcentaje no llega superar el 15%.

3.3 Caracterización

La caracterización de los monolitos se basa en dos tratamientos:

-Estabilidad mecánica

-Análisis microscópico

3.3.1 Estabilidad mecánica

Las pruebas de estabilidad mecánica se realizan mediante exposiciones a ultrasonidos temporales con un tiempo máximo total de 30 minutos.

Para la realización de esta prueba, los monolitos son partidos por la mitad y introducidos en un vaso de precipitados sumergidos con metanol.

Una vez preparados, éstos son introducidos en un aparato de ultrasonidos, en intervalos de tiempos establecidos, para poder realizar el seguimiento de las pruebas mecánicas.

***Figura 13**. Aparato de ultrasonidos.*

Después de cada intervalo, los monolitos son secados y pesados, para poder realizar el seguimiento de las pérdidas de peso.

3.3.2 Análisis microscópico

Los monolitos, una vez preparados, son cortados por la mitad para obtener un resultado más representativo y posteriormente analizados mediante un microscopio.

Con este método, se puede observar la homogeneidad en la que se han depositado los metales catalizadores, y así poder confirmar la buena repartición a lo largo de todos lo canales del mismo.

Figura 14*. Microscopio utilizado para las pruebas de uniformidad.*

3.3.3 Análisis Rayos X

La difracción de rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

Este método permite analizar de manera no destructiva, una amplia gama de materiales, incluidos los catalizadores.

La finalidad del análisis por rayos X puede ser tanto la identificación cualitativa de la composición de la muestra, como el análisis cuantitativo de componentes cristalinos, por consecuente, el tamaño de los cristales.

El método utilizado para el análisis es el Debye-Scherrer, el cual consiste en irradiar con rayos X una muestra formada por multitud de cristales colocados al

azar. El resultado, se mostrará entonces en un grafico en el cual se podrán diferenciar picos, los cuales determinaran el tamaño y composición de la muestra.

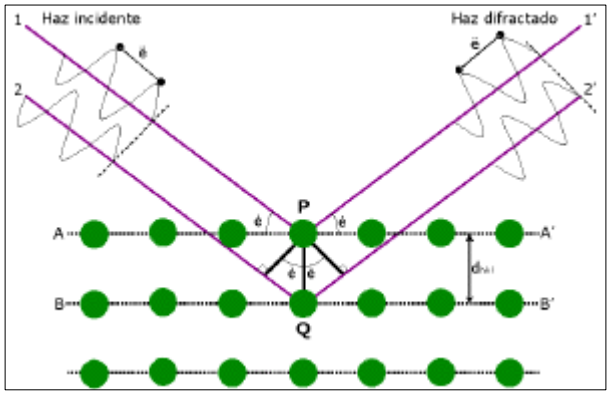


***Figura 15**. Representación gráfica de la difracción de los rayos X sobre las partículas.*

El fundamento del método de análisis por difracción de rayos X, consiste en la ley de Bragg.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\ \theta$$

Donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es la distancia interplanar correspondiente a cada familia de planos denotadas por los índices de Miller correspondientes (h, k, l) y θ es el ángulo de difracción. La intensidad de los haces reflejados a cada ángulo se denomina difractograma y, a partir de él, pueden determinarse las distancias atómicas interplanares características de el sólido analizado.

La relación entre el ensanchamiento de los picos (β) y el tamaño de los cristales de la muestra a analizar viene dada por la ecuación de Scherrer:

$$\boxed{\beta = \frac{0.9 \cdot \lambda}{D_{hkl} \cdot \cos\theta}}$$

Donde Dhkl es la dimensión media de los cristales en la dirección normal a los planos (hkl) que producen la difracción.

Finalmente, se requiere fijar la relación entre la contribución instrumental y la debida al tamaño de cristal. Scherrer propuso una relación lineal:

$W_{1/2} = b + \beta$,

Siendo $W_{1/2}$ la anchura del pico medida en el punto medio de la vertical trazada en el máximo de intensidad.

3.4 Reacción catalítica

Finalmente, se han realizado las pruebas catalíticas de las muestras obtenidas.

El monolito se introduce dentro del reactor y se prepara el sistema como se puede observar en la siguiente imagen. Este proceso se repetirá de igual manera para cada muestra de catalizador.

***Figura 16**. Sistema para la reacción de obtención de hidrógeno.*

El monolito se encuentra dentro del reactor, el cual esta envuelto por el horno para trabajar a las temperaturas deseadas.

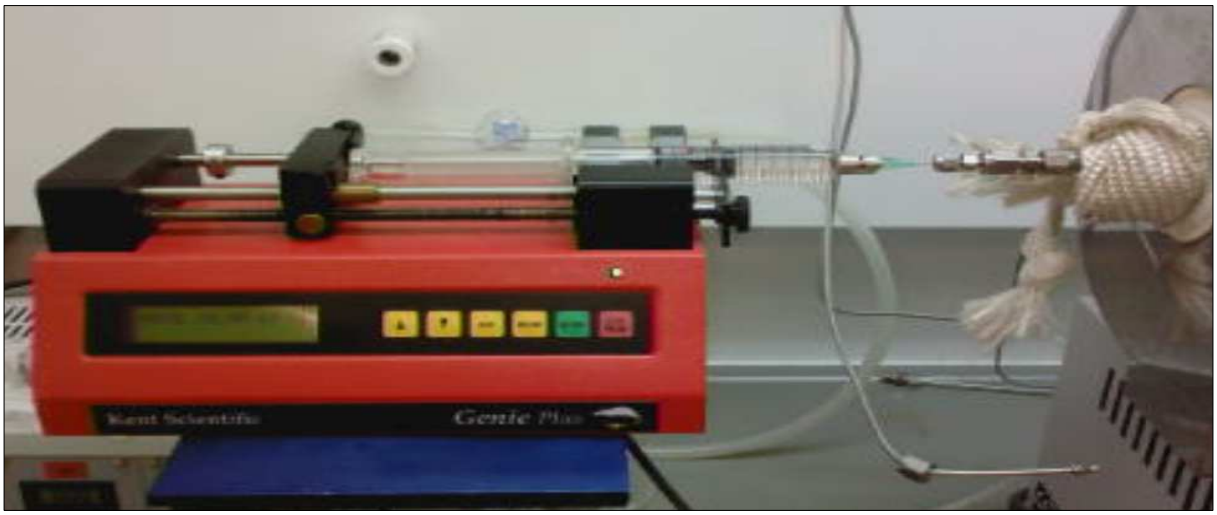


***Figura 17**. Inyección de mezcla de etanol-agua.*

Por medio del dispensador electrónico, se regula el caudal que deseamos introducir al reactor, mediante la ayuda de una jeringuilla común.

Es importante el sellado para evitar fugas o posibles entradas de agentes no deseados.

Figura 18. *Cromatógrafo.*

Los productos obtenidos de la reacción son enviados al cromatógrafo, y se analizan mediante un programa informático para poder determinar las cantidades exactas de cada producto de la reacción.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUCIONES

4.1 Estabilidad mecánica

Una vez realizadas las pruebas de estabilidad mecánica de cada una de las muestras del conjunto catalizador, podemos valorar dicha estabilidad mediante el cálculo de la proporción de peso perdido por el conjunto.

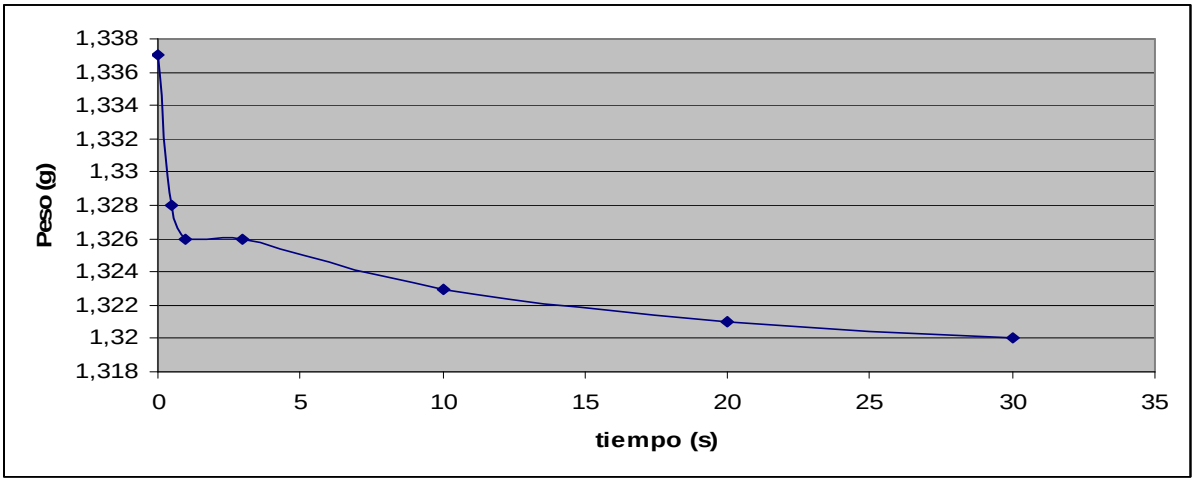


***Gráfico 2**. Muestra 1 (50% Co, 50% Ce)*

Como se puede observar, la variación de peso del conjunto catalizador de la muestra 1, se acentúa en los primeros segundos de la prueba.

Un motivo podría ser el desprendimiento de polvo, o de partículas que han quedado en un estado frágil después de cortar los monolitos por la mitad.

En total, la pérdida de peso en las pruebas mecánicas de la primera muestra, representan el 1,27% del peso total.

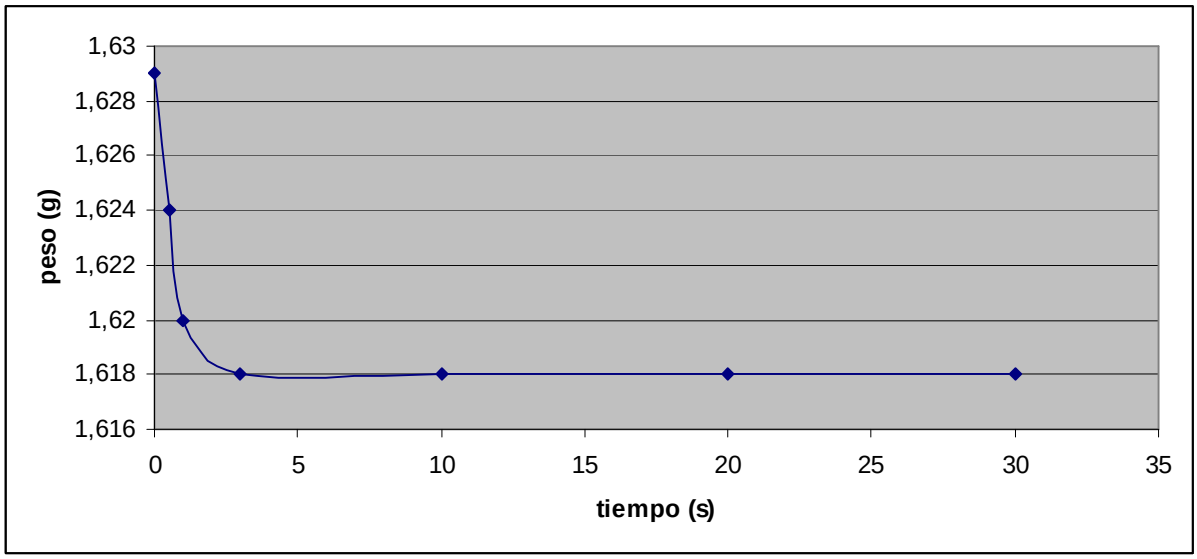


***Gráfico 3**. Muestra 2 (20% Co, 80% Ce)*

En el caso de la segunda muestra, las pérdidas de peso se producen dentro de los 3 primeros minutos, siendo nula la pérdida en los siguientes minutos.

La pérdida total de peso en relación al peso total del conjunto, representa el 0,67%.

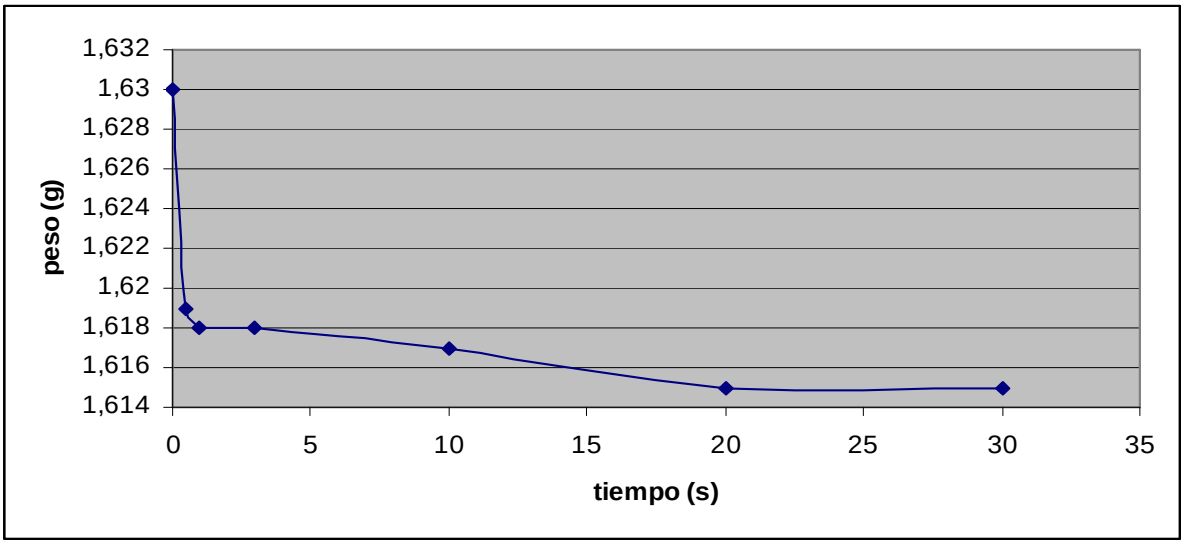


***Gráfico 4**. Muestra 3 (10% Co, 90% Ce)*

El descenso de peso en la muestra 3 es gradual durante los primeros minutos, manteniéndose finalmente uniforme.

La pérdida de peso después de las pruebas mecánicas representa en este caso del 0,92% del peso total.

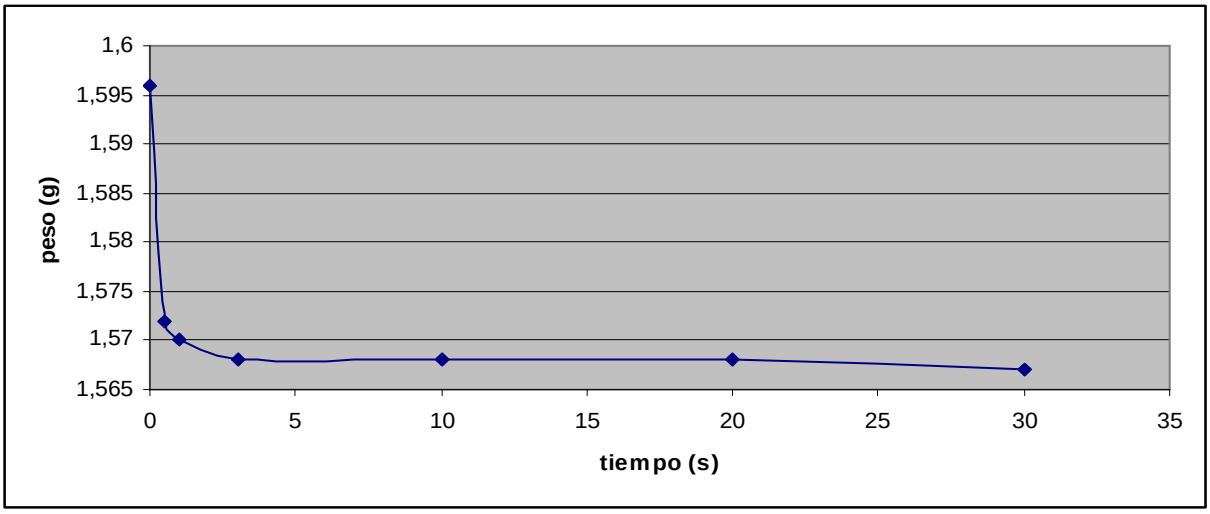


***Gráfico 5.** Muestra 4 (2% Co, 98% Ce)*

En el caso de la muestra 4, se observa como en casos anteriores, la pérdida de peso se produce dentro de los tres primeros minutos de la prueba mecánica.

La proporción de peso perdido representa un 1,69%.

Si sobreponemos los resultados obtenidos en un solo gráfico podremos comparar la progresión de la pérdida de peso de los monolitos y, obtener así un patrón.

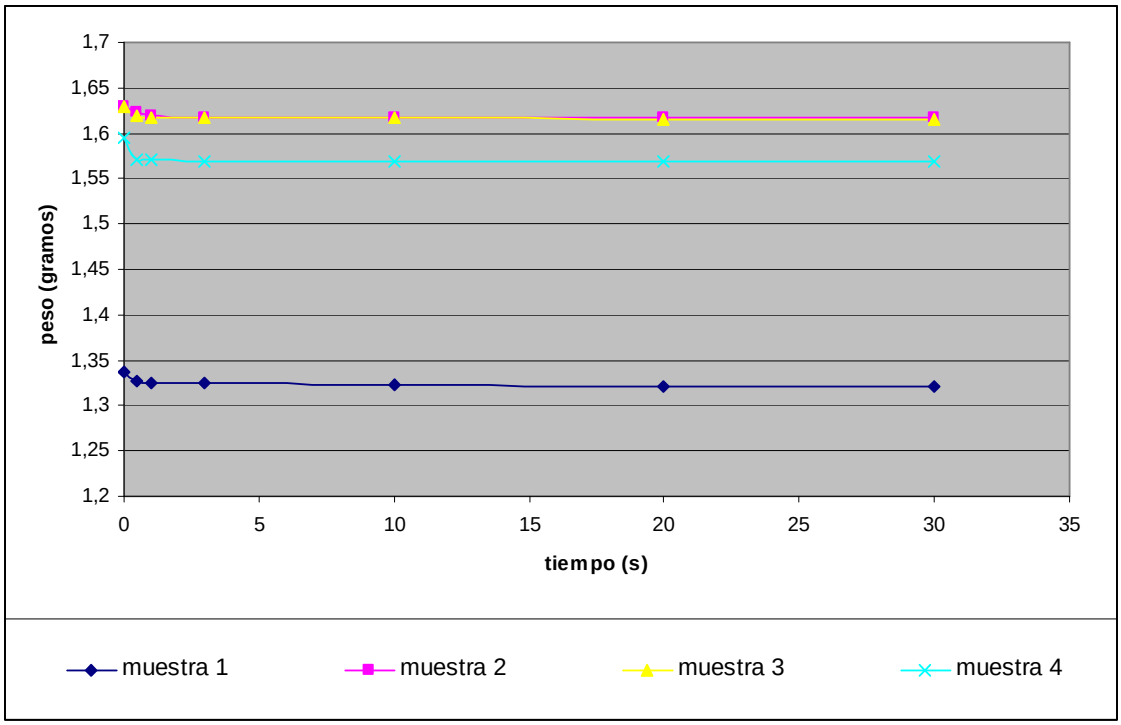


***Gráfico 6**. Resultados de la prueba de estabilidad.*

Si observamos las rectas que definen la trayectoria marcada por la pérdida de peso, podemos observar que todas se mantienen constantes a partir del minuto 5.

Con esto se puede afirmar que la estabilidad mecánica que se ha conseguido es elevada.

Podemos así suponer que las pérdidas de peso transcurridos los 30 minutos serán menospreciables.

En cambio, si miramos detenidamente la relación de peso perdido en cada una de las muestras, podemos observar lo siguiente:

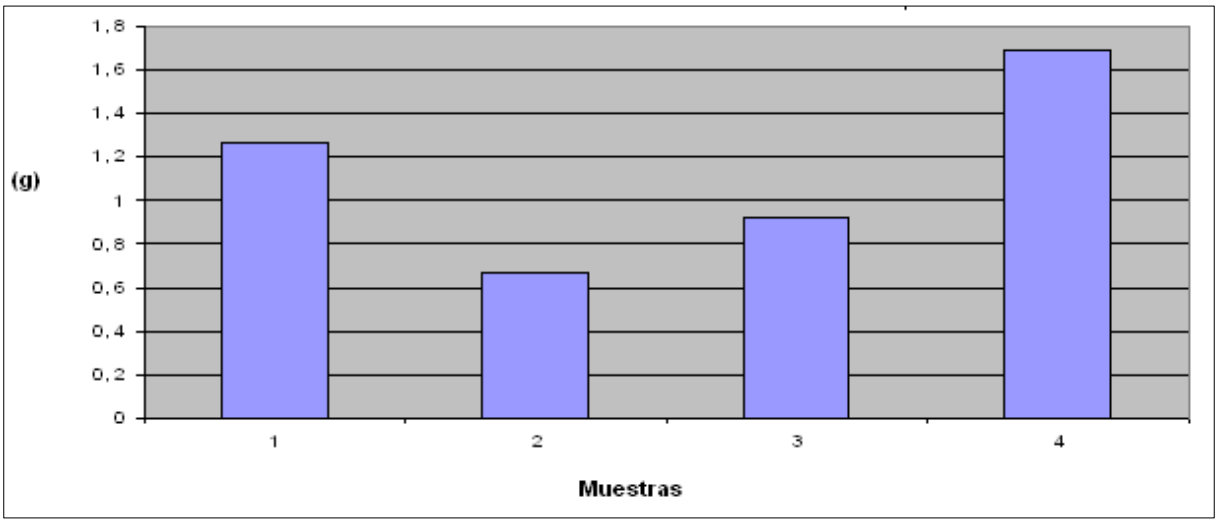


***Gráfico 7**. Pérdida de peso proporcional de cada muestra.*

Según el gráfico obtenido de los resultados, se observan picos que se podrían justificar con la composición utilizada para la realización de las diferentes muestras de catalizadores.

Asimismo podemos determinar que la muestra 2, es la que presenta mejor estabilidad mecánica respeto a las demás.

Siguiendo con la crítica de resultados, se podría decir que a medida que la composición se va alejando de los componentes utilizados en la muestra 2, la estabilidad mecánica se ve afectada, tal y como indican los dos extremos, con la proporción más elevada de pérdida de peso durante la prueba.

4.2 Análisis microscópico

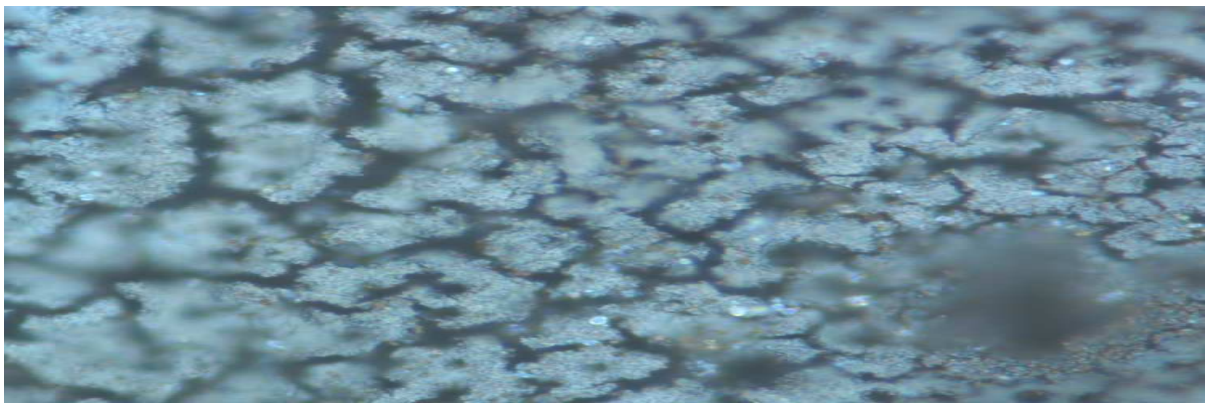


***Figura 19**. Imagen de la muestra 1 (50% Co, 50% Ce) x100*

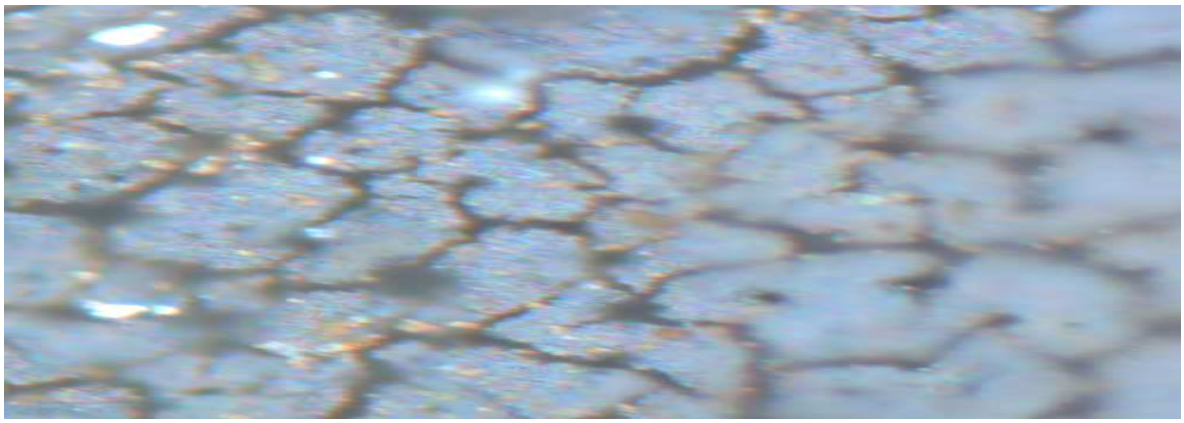


***Figura 20**. Imagen de la muestra 2 (20% Co, 80% Ce) x100*

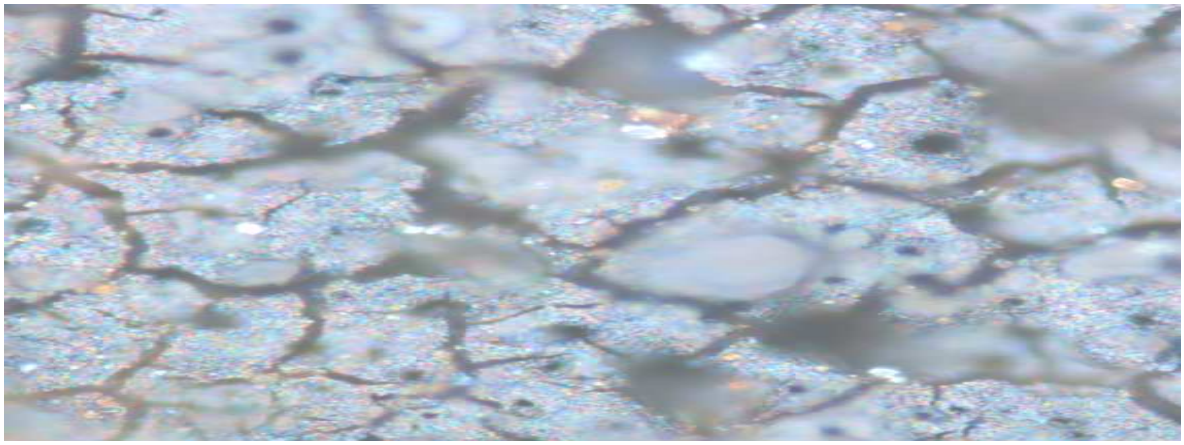


***Figura 21.** Imagen de la muestra 3 (10% Co, 90% Ce) x100*

***Figura 22.** Imagen de la muestra 4 (2% Co, 98% Ce)*

El objetivo principal del análisis microscópico de las diferentes muestras de monolitos, es la supervisión de la uniformidad en la que se ha depositado y adaptado el componente catalítico sobre la estructura cerámica de los monolitos.

Como podemos observar, la diferencia más visible entre las diferentes muestras de monolitos, recae en el color. Los monolitos con más cantidad de Cobalto representarán un color más azulado debido al color morado de su metal.

Las estructuras con aspecto quebradizo pueden ser debidas a la calcinación de las mismas, aún así, se ha demostrado con las pruebas de estabilidad mecánica, que éstas tienen una consistencia firme.

En las imágenes se pueden apreciar cierta porosidad, la cual informa de la extrema delgadez de la capa que recubre el monolito, siendo un factor positivo en cuanto a la repartición entre los canales.

El color uniforme de las muestras indica un uniforme recubrimiento, lo cual responde satisfactoriamente a nuestras expectativas.

4.3 Análisis rayos X

Una vez realizados los análisis por difracción de rayos X para cada muestra de conjunto catalizador, se obtienen los resultados que posteriormente serán tratados mediante la hoja de cálculo Excel.

El resultado del tratamiento de los valores obtenidos del análisis se puede entonces resumir en un gráfico, en el cual podremos obtener la información que necesitamos para la evaluación cualitativa-cuantitativa de la muestra.

Seguidamente se muestran los gráficos obtenidos para cada muestra:

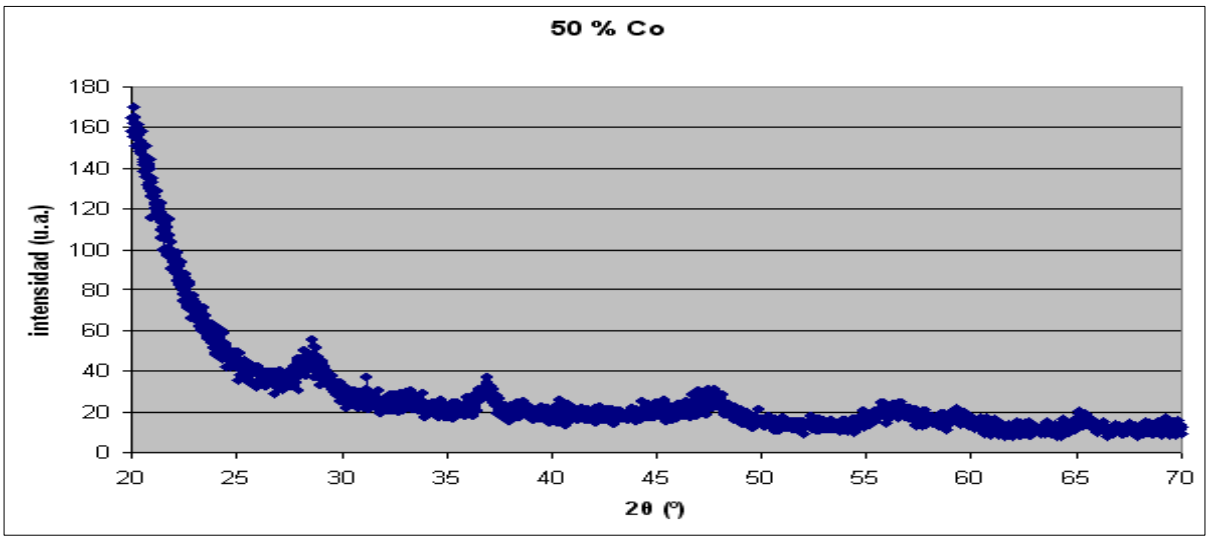


***Gráfico 8**. Resultados del análisis por difracción de rayos X obtenidos para la muestra de 50% de cobalto.*

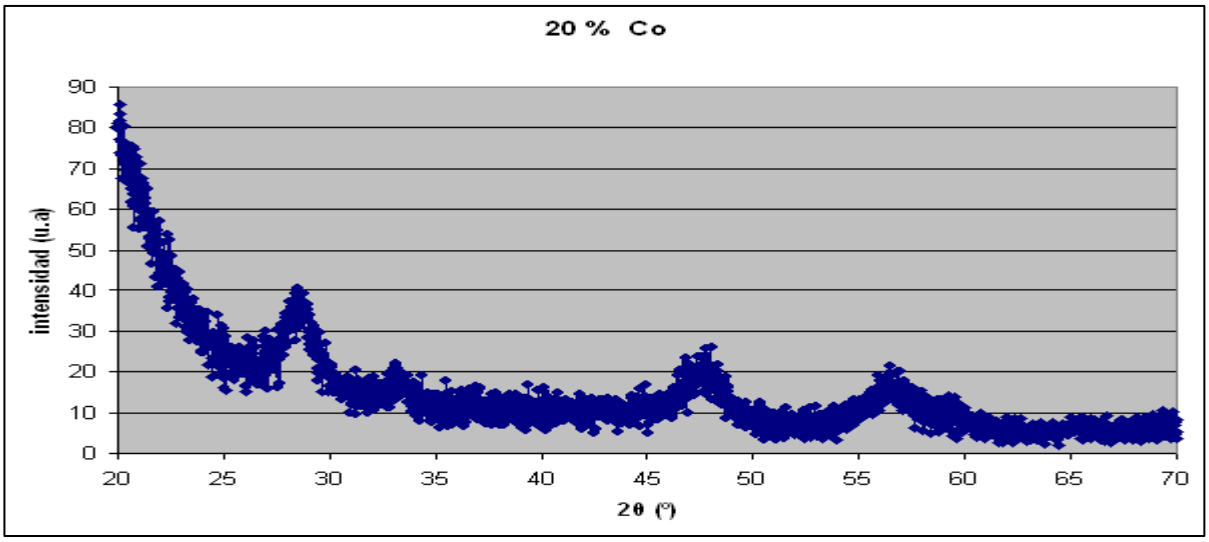


Gráfico 9. *Resultados del análisis por difracción de rayos X obtenidos para la muestra de 20% de cobalto*

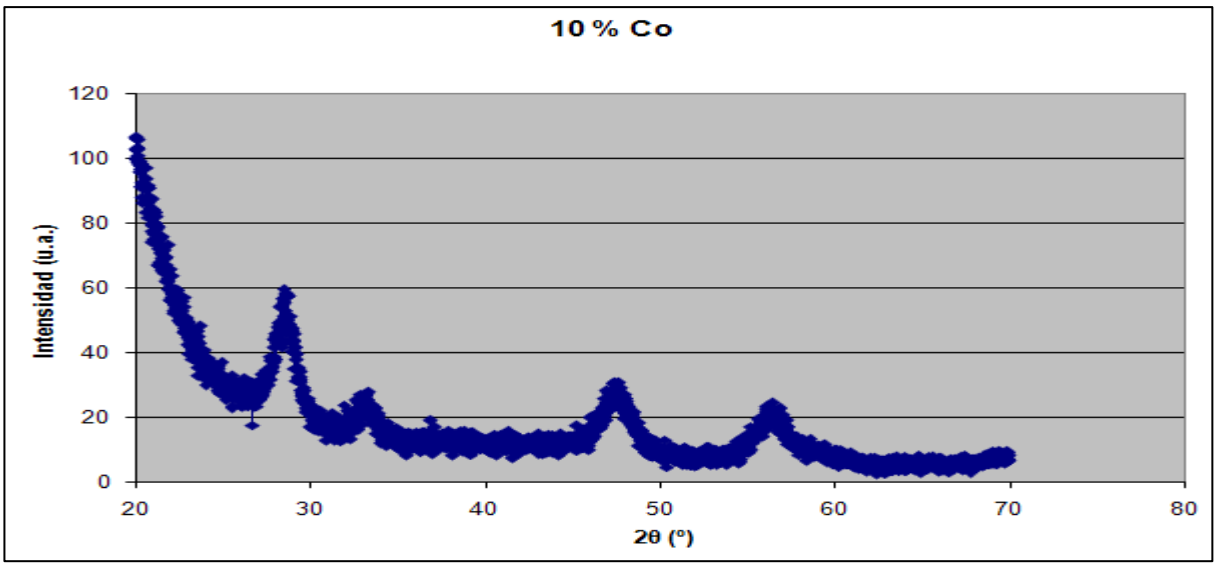


Gráfico 10*. Resultados del análisis por difracción de rayos X obtenidos para la muestra de 10% de cobalto*

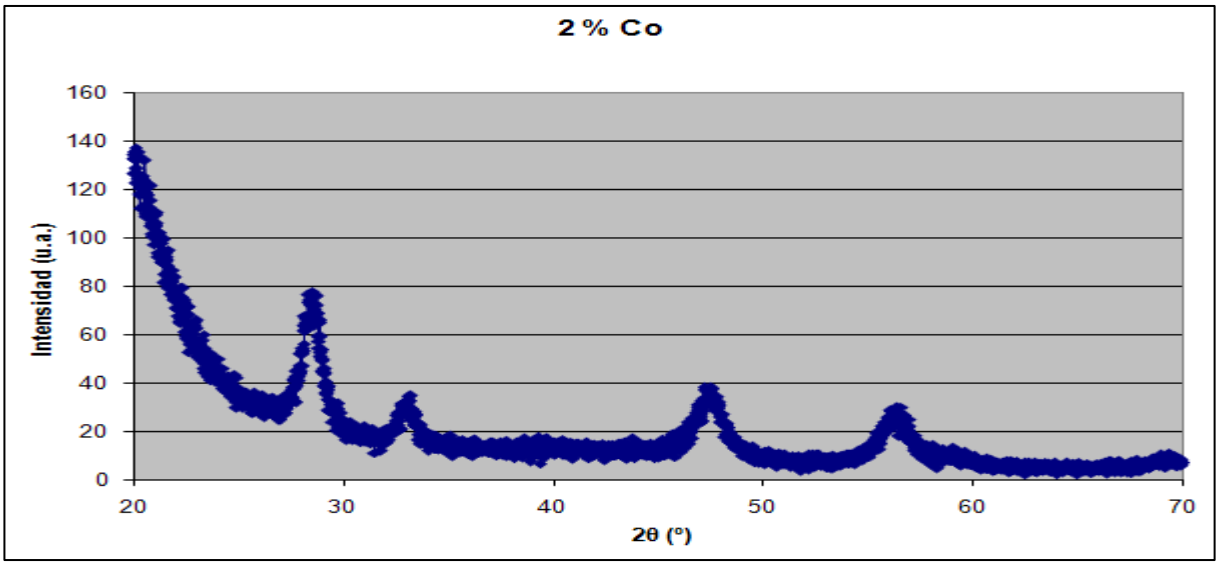


***Gráfico 11**. Resultados del análisis por difracción de rayos X obtenidos para la muestra de 2% de cobalto*

De los gráficos anteriores podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- Tamaño de los espectros:

***Tabla 4**. Longitudes obtenidas por el análisis por difracción de rayos X*

	50% Cobalto	**20% Cobalto**	**10% Cobalto**	**2% Cobalto**
Longitud (nm)	*5*	*4.1*	*4.5*	*6.2*

- En las muestras de los catalizadores con 2, 10, 20 % de cobalto en el conjunto de componentes catalizadores, sólo se pueden apreciar picos que pertenecen al óxido de cerio (CeO2).
- En la muestra del catalizador con un 50% de cobalto, se pueden observar, a parte de los picos del oxido de cerio, picos que corresponden al óxido de cobalto (CoO).
- Los picos son siempre anchos, lo que da a interpretar que las partículas de óxido de cerio y óxido de cobalto, son muy pequeñas.

El hecho de que sólo se puedan observar picos correspondientes al óxido de cobalto en la muestra del catalizador con un 50% de Cobalto, se puede explicar mediante la siguiente representación:

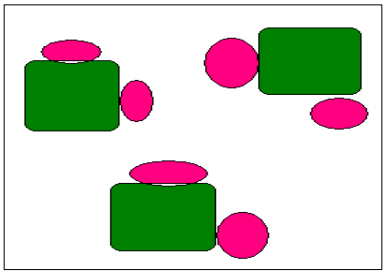


***Imagen 23**. Representación de la distribución de las partículas de Cobalto en la muestra con un 50% de Cobalto.*

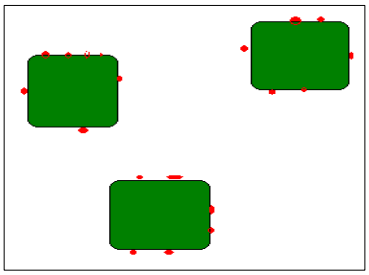


***Imagen 24**. Representación de la distribución de las partículas de Cobalto en la muestras con un 2, 10, y 20% de Cobalto.*

Respecto a las representaciones anteriores, tenemos en cuenta que el cerio, con un peso atómico mayor que el cobalto, corresponde a la figura cuadrada, mientras que el cobalto es correspondido con la figura circular.

Entonces, como se puede observar, en el caso de la muestra con un 50% de cobalto, se han formado conglomeraciones de cobalto encima del cerio, principalmente debido a la mayor cantidad de cobalto añadido en la solución catalizadora.

En cambio, en las muestras con un 2, 10, y 20% de cobalto, no se pueden observar los picos que anteriormente se podían observar en la anterior muestra, debido a la buena dispersión del cobalto entre el cerio.

4.4 Reacción catalítica

Realizadas las correspondientes pruebas catalíticas para cada muestra, se procederá al tratamiento y análisis de los resultados obtenidos.

Uno de los factores más importantes en un catalizador, es la capacidad de llevar a cabo la reacción deseada con el mayor rendimiento posible.

En el caso del reformado de etanol con vapor de agua, buscaremos la máxima conversión del etanol en sus diferentes productos de reacción. Cuanto mayor sea la conversión, podremos hablar de un mejor catalizador.

Realizados los experimentos, se puede resumir la conversión obtenida del etanol para las diferentes muestras de catalizadores, en función de la temperatura.

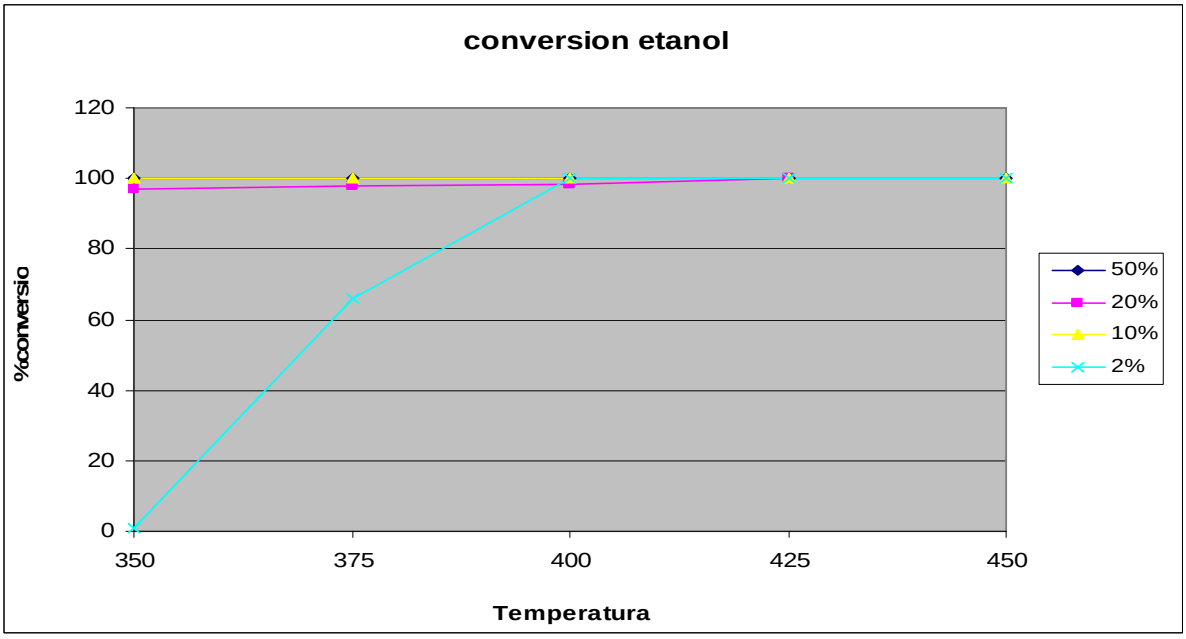


***Gráfico 12**. Rendimiento en la conversión del etanol para cada muestra*

Observando entonces el gráfico 12, se puede deducir que la temperatura es un factor de peso en la reacción catalítica, siendo positivo respeto a la conversión el aumento de la temperatura.

En los experimentos, a partir de estimaciones de pruebas anteriores, se ha realizado entre el margen de 350ºC hasta los 450ºC.

Las muestras con un contenido alto en cobalto, como son el de 50, 20 y 10 por ciento en cobalto, muestran una alta conversión en la temperatura inicial de

350ºC manteniéndose de forma constante durante el aumento de la temperatura hasta los 450ºC.

En cambio, la muestra con el menor contenido en porcentaje de cobalto (2% Co), no facilita la reacción de conversión del etanol, hasta el aumento de la temperatura hasta los 375 ºC.

Viendo los resultados positivos en la conversión del etanol, se realiza el estudio de la selectividad de los productos resultantes de la reacción. En este estudio se podrá evaluar la calidad del catalizador, ya que la relación de productos deseados con los no deseados es de peso en el tema de catalizadores.

Como se comenta en la introducción, teniendo como reactivos el bioetanol y agua, esperamos obtener hidrógeno y CO2, pudiendo darse el caso de obtener productos intermedios como seria el CH4, CO, CH3CHO, C2H4 o CH3COCH3.

Un producto con el que deberíamos tener especial cuidado es el CO, el cual puede formar residuos carbonosos en la estructura del monolito, causando de esta manera un envenenamiento del conjunto catalizador.

Seguidamente analizaremos individualmente cada muestra, para poder realizar una comparación posterior.

Muestra 1: Catalizador con un 50% de Cobalto de componente catalizador.

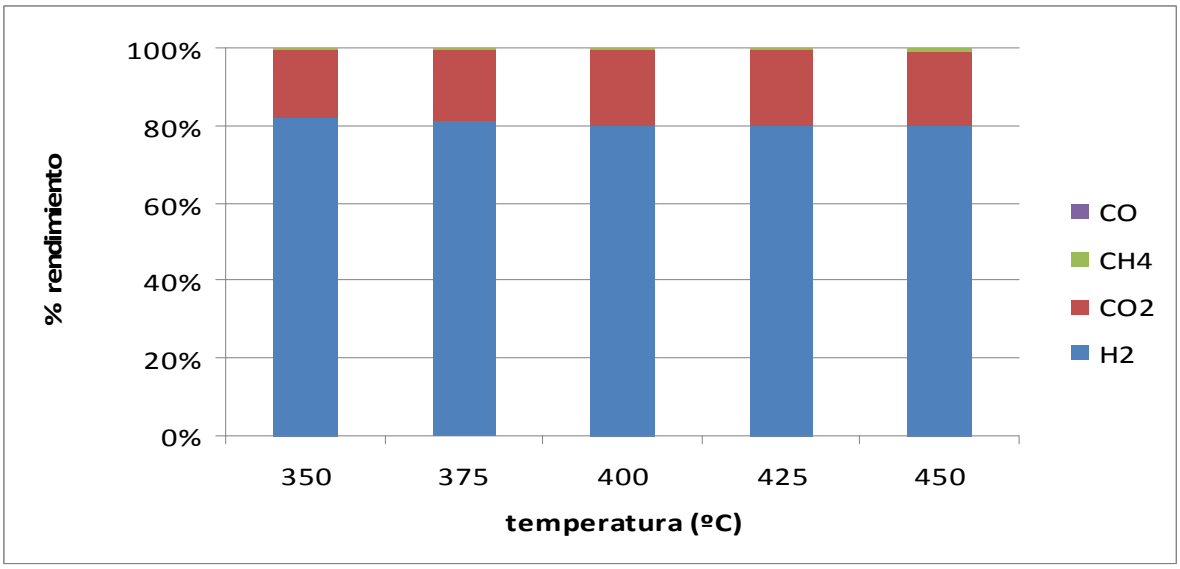


***Gráfico 13**. Representación gráfica del rendimiento y la selectividad de la muestra 1 (50% cobalto)*

La conversión del etanol, alcanza el máximo rendimiento ya empezando con una temperatura de 350 ºC, manteniéndose dicho rendimiento hasta alcanzar la máxima temperatura de la prueba catalítica.

A medida que va aumentando la temperatura, el nivel de CO2 se ve aumentado ligeramente, siendo menospreciables los valores obtenidos de productos medios de reacción como puede ser el metano y el monóxido de carbono.

Pero además de tener en cuenta la selectividad y rendimiento de la reacción, también tendremos en cuenta el caudal obtenido, para poder dimensionar las producciones obtenidas respecto a los valores previstos teóricamente.

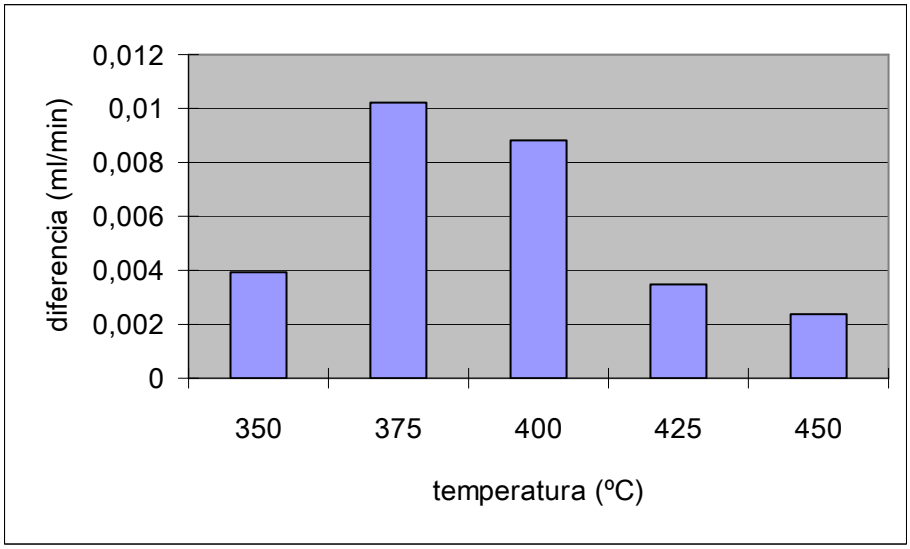


***Gráfico 14**. Diferencia de caudales obtenidas para la muestra 1 (50% de cobalto)*

En este caso en concreto, la diferencia de caudales entre la teórica y la real, se minimizan al llegar alrededor de los 450 ºC.

Si tenemos en cuenta que para determinar el punto de mayor rendimiento se debe tener presente tanto la selectividad, el rendimiento, y el caudal obtenido, exactamente para la muestra de 50% de cobalto, la temperatura de máximo rendimiento se encuentra a los 450ºC.

Muestra 2: Catalizador con un 20% de Cobalto de componente catalizador.

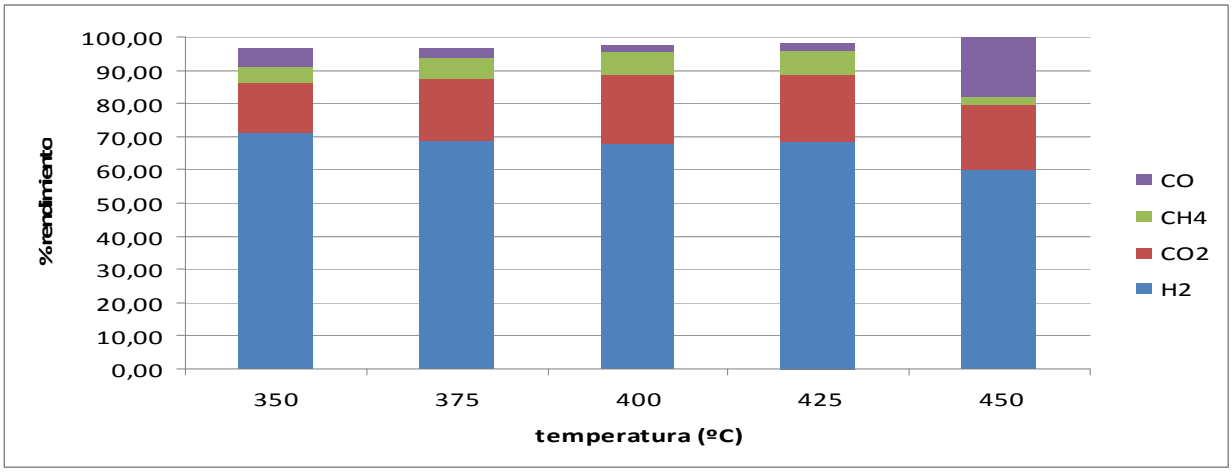


***Gráfico 15**. Representación gráfica del rendimiento y la selectividad de la muestra 2 (20% cobalto)*

Al disminuir la proporción de cobalto en la disolución catalítica, justo en el inicio de la prueba, y por consecuente, trabajando con una temperatura de reacción menor, se nota un decrecimiento del rendimiento de la conversión del etanol. A medida que la temperatura aumenta progresivamente, el rendimiento crece paralelamente.

En los resultados obtenidos se puede determinar la existencia de productos medios, en concreto, se observa unas cantidades importantes de metano y sobretodo de monóxido de carbono a temperaturas altas y bajas. Debido a esto, se puede concluir que la reacción para esta muestra, representa un rendimiento selectivo bastante bajo.

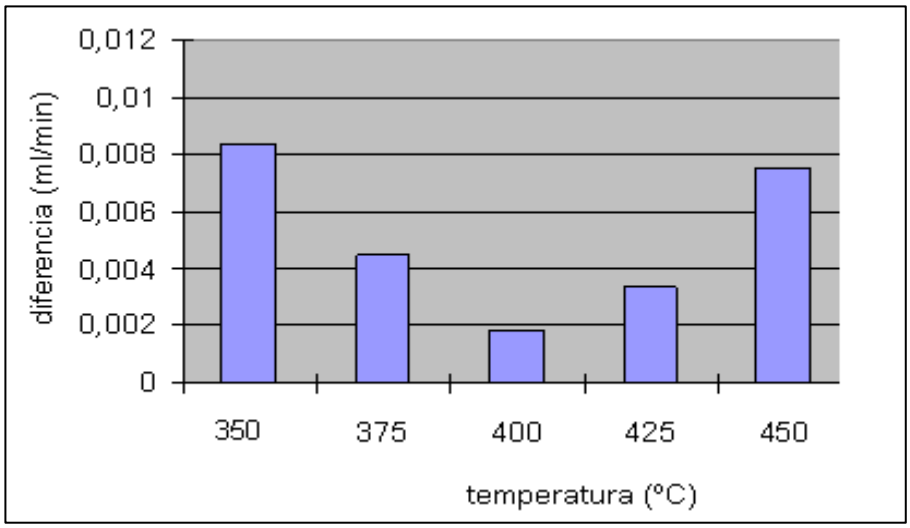


***Gráfico 16**. Diferencia de caudales obtenidas para la muestra 2 (20% de cobalto)*

Si nos centramos entonces en los caudales obtenidos en la reacción catalítica, se puede distinguir una parábola con un mínimo alrededor de los 400ºC.

Entonces, al tener una selectividad equiparable a las diferentes temperaturas de reacción, nos basaremos únicamente en las diferencias de cabales para determinar la temperatura con un máximo rendimiento. Por lo tanto, 400ºC será la temperatura de máximo rendimiento.

Muestra 3: Catalizador con un 10% de Cobalto de componente catalizador.

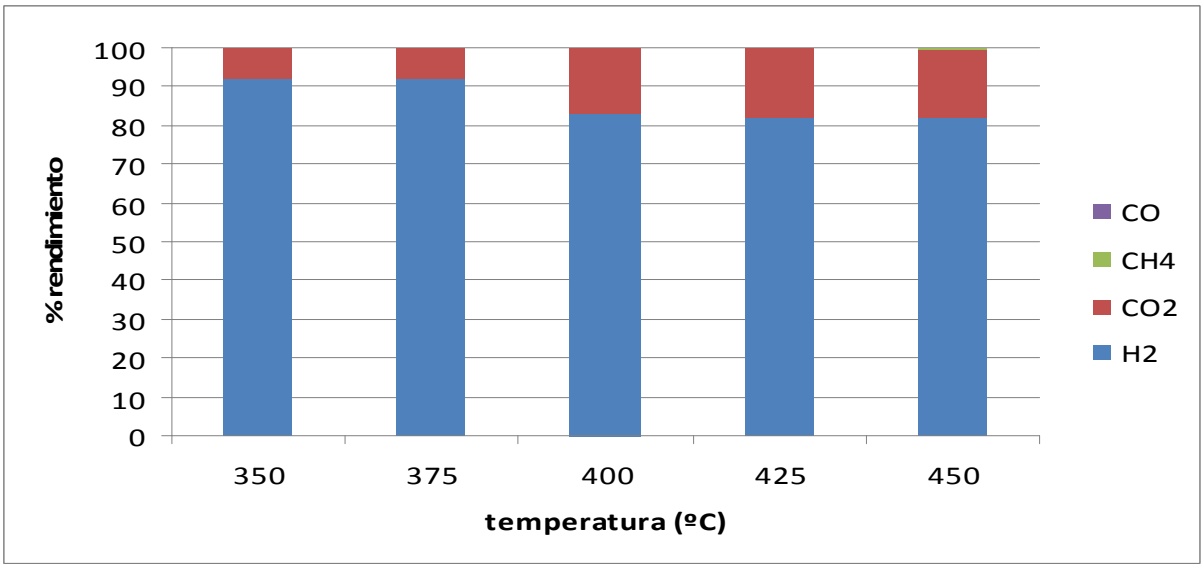


***Gráfico 17**. Representación gráfica del rendimiento y la selectividad de la muestra 3 (10% cobalto)*

Los resultados obtenidos para la muestra 3, en primera vista resultan ser bastante positivos.

El rendimiento de conversión es máximo de principio a final de la prueba catalítica, siendo menospreciables los valores cuantitativos de los productos medios de la reacción.

Se puede observar que el porcentaje de hidrógeno supera considerablemente el valor teórico que puede alcanzar según la reacción principal del reformado del etanol.

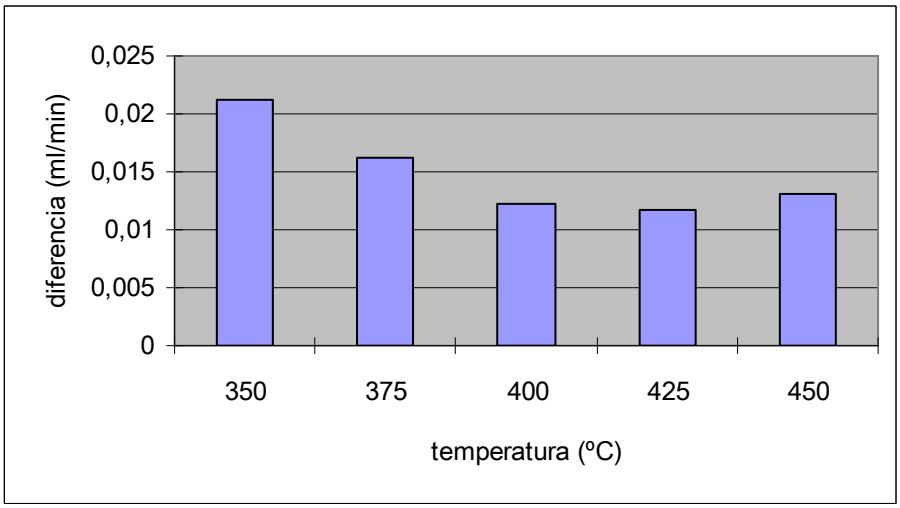


***Gráfico 18**. Diferencia de caudales obtenidas para la muestra 3 (10% de cobalto)*

La mínima diferencia de caudal en referencia a la teórica, se obtiene en este caso a los 425 ºC. Esta temperatura no equivale al punto de máximo rendimiento en selectividad de productos, pero en este caso, se marcaría como temperatura de máximo rendimiento.

La razón de establecer la prioridad a la diferencia de caudal, delante del rendimiento de la selectividad, se debe a la mayor aproximación de los productos obtenidos en la reacción con los valores teóricos. Es decir, los valores obtenidos en la selectividad para el hidrógeno, alcanzan valores de hasta un 90%.

Esto puede ser debido a:

-Formación de carbón sólido, aumentando de esta manera la concentración de hidrógeno en el gas que analizamos.

-Formación de un compuesto con carbono que no ha sido analizado.

Por lo tanto, al no interesarnos la formación de compuestos carbonosos, evitamos entonces esta franja.

Muestra 4: Catalizador con un 2% de Cobalto de componente catalizador.

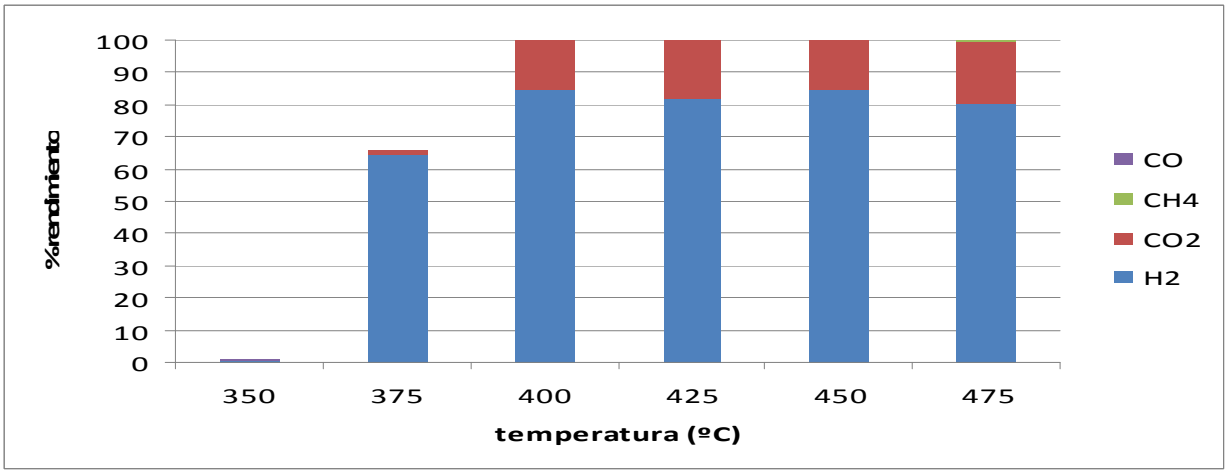


Gráfico 19. *Representación gráfica del rendimiento y la selectividad de la muestra 4 (2% cobalto)*

Finalmente, analizando los resultados correspondientes al catalizador con el menor porcentaje de cobalto como componentes catalíticos, éste se diferencia de las demás muestras por su bajo rendimiento en temperaturas inferiores. La diferencia llega a ser tal, que a 350ºC la conversión de etanol es casi nula. No

obstante, como en las muestras anteriores, el rendimiento aumenta paralelamente a la temperatura.

En este caso, tampoco obtenemos productos medios, por lo cual, en cuanto a selectividad, el rendimiento es muy bueno.

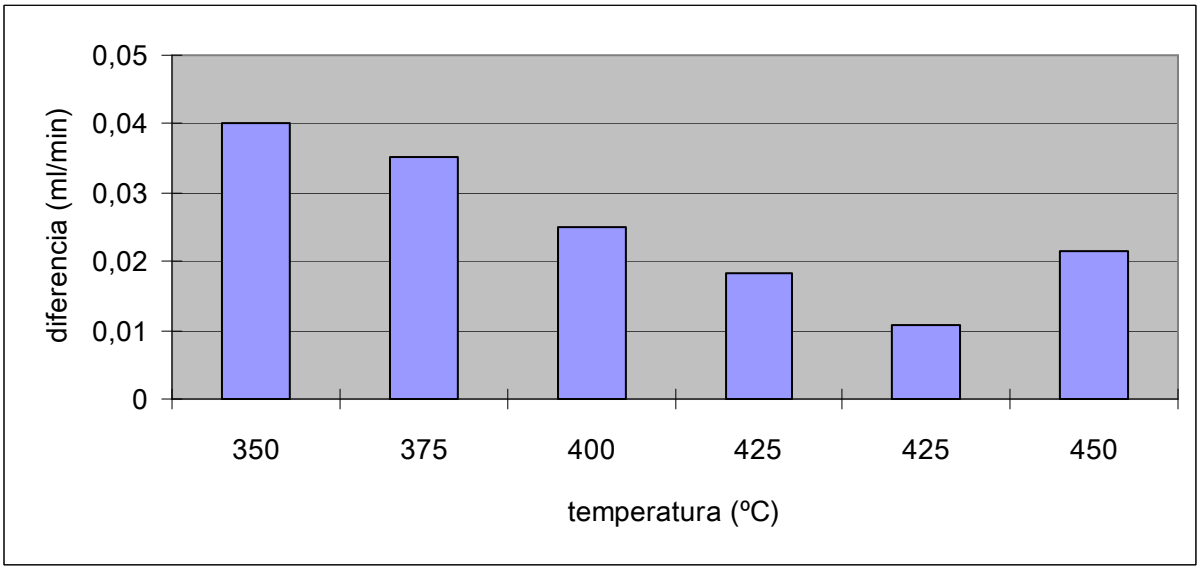


Gráfico 20. *Diferencia de caudales obtenidas para la muestra 4 (2% de cobalto)*

Siguiendo los patrones de valoración, la temperatura óptima de reacción viene a ser a los 425 ºC.

4.5 Comparativa de resultados

La diferencia más significante se encuentra en los resultados obtenidos en la prueba catalítica de la muestra 2 (20% cobalto).

Por parte de la muestra 2, se observan cantidades elevadas de productos intermedios que en las demás muestras no se han encontrado.

La principal causa de esta diferencia, no viene dada por la diferente relación de cantidad de cobalto que caracteriza a la muestra, ya que interpolando los resultados con los obtenidos para las muestras de 10, y 50 % de cobalto, no resultan ser equiparables.

Entonces, el verdadero motivo del cambio brusco en la respuesta del catalizador en la prueba catalítica, es la previa reducción del monolito que ha sufrido antes de la puesta en marcha del experimento.

En resumen, el monolito con su base catalizadora de la muestra 2, ha sido el único que ha sido reducido mediante un flujo de argón e hidrógeno, para poder obtener los metales en estado de oxidación 0.

4.5.1 Reducción de los monolitos

Este método es utilizado para asegurar antes de la reacción que los óxidos de metal que forman el conjunto catalizador, se transformen hasta llegar al estado de oxidación 0, ya que este estado es el que realmente efectuará de catalizador.

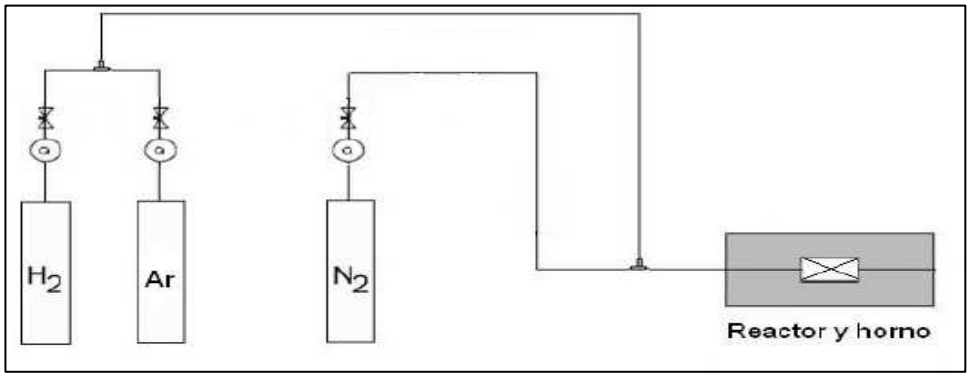


***Imagen 25**. Esquema seguido para la reducción de los metales con H2 y Ar*

Tal y como se visualiza en el esquema superior, el monolito, situado dentro del reactor y horno, recibe un caudal continuo y constante de Hidrógeno y Argón. Mientas tanto, el reactor recibe calor del horno a fin de llevar a cabo una rampa de 2 ºC por minuto.

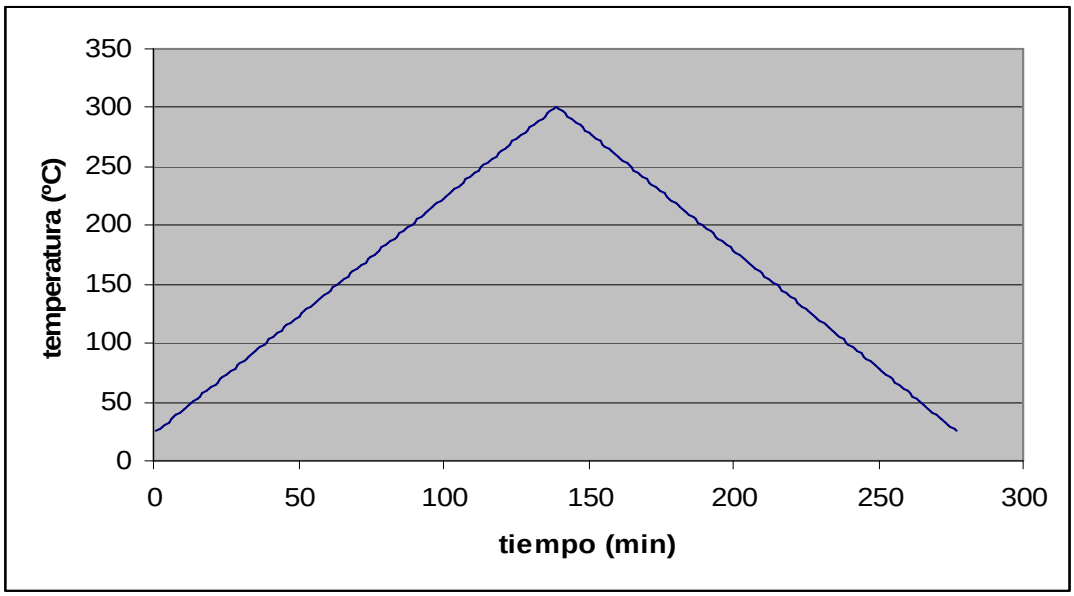


***Gráfico 21**. Rampa de temperatura seguida para la reducción del catalizador.*

El motivo por el cual, la muestra 2 (20% cobalto) es la única por la que ha pasado por una reducción previa, es por la obtención de mejores resultados evitando este primer paso.

Por lo tanto, la muestra 2, ha sido la primera y única muestra que ha sido reducida previamente por el método explicado anteriormente.

4.5.2 Comparación de los puntos de máximo rendimiento

Para poder determinar el catalizador de mayor rendimiento, se han juntado los valores obtenidos tanto en selectividad como en caudal obtenido, en la respectiva temperatura señalada anteriormente.

Los criterios básicos a seguir para determinar si un catalizador es mejor que otro, son:

- Selectividad de productos
- Rendimiento en conversión de etanol
- Caudal obtenido
- Formación de residuos carbonosos

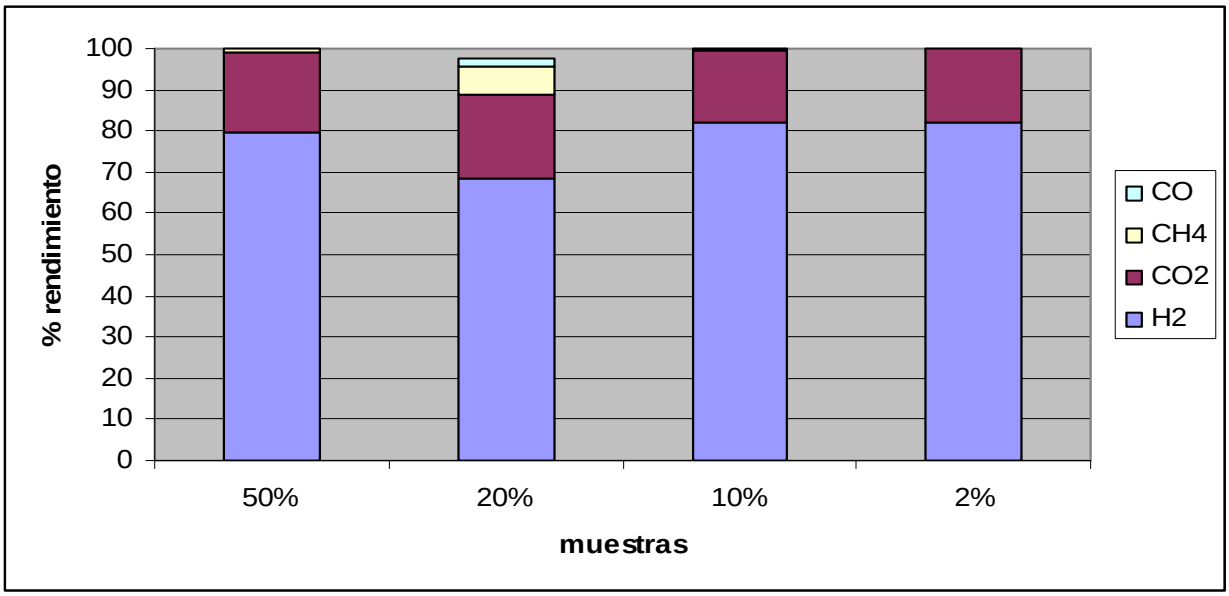


***Gráfico 22**. Comparación del rendimiento en los puntos de mayor rendimiento de cada muestra*

Los puntos donde se han marcado los máximos para cada muestra, resultan tener una máxima conversión de etanol, exceptuando de la muestra del 20% de cobalto.

La selectividad también resulta ser equiparable en las diferentes muestras, exceptuando de nuevo la muestra con un 20% de cobalto.

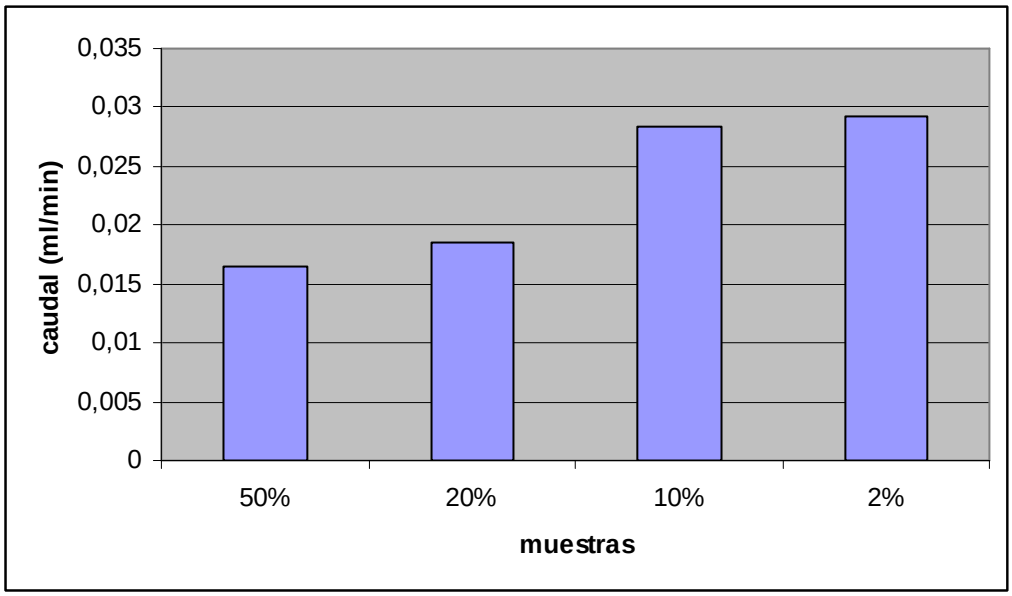


Gráfico 23. *Caudal neto obtenido por cada muestra*

En todas las muestras se ha inyectado el mismo caudal y, en exceso para poder evitar la reducción del caudal obtenido por falta de reactivo. Por lo tanto, se puede comparar el caudal obtenido en la anterior gráfica, viendo entonces que la muestra que contiene un 2% en cobalto aporta un mayor caudal de productos.

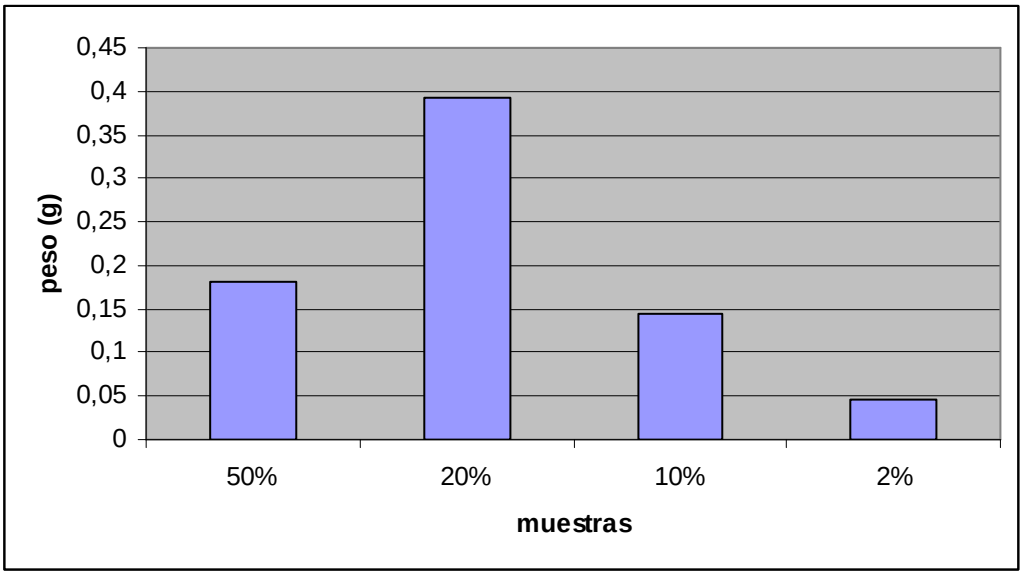


Gráfico 24*. Peso aumentado por la formación de residuos carbonosos de cada muestra.*

Finalmente, la formación de residuos carbonosos en el catalizador ha sido valorada a partir de la diferencia de peso una vez terminada la reacción.

La muestra con más carbón depositado resulta ser la de 20% de cobalto, mientras que la de 2% es la que menos residuo ha producido.

Entonces, una vez valorados los aspectos más importantes para la determinación del mejor catalizador, se puede concluir que la muestra con un 2% de cobalto tiene un mayor rendimiento tanto en caudal, como en formación de residuos, siendo equiparable a los otros en selectividad y conversión del etanol.

CAPÍTULO 5: EVALUACIÓN ECONÓMICA

La evaluación del proyecto de estructurará de la siguiente forma:

- Coste material y reactivos.
- Coste de servicios.
- Amortizaciones.
- Costes de personal.

5.1 Coste material y reactivos

En este apartado se incluyen los costes del material y reactivos utilizados para la realización del proyecto.

***Tabla 5**. Costes materiales*

Material	Unidades	Precio (€/unidad)	Coste (€)
Capsulas de porcelana	*3*	*50*	*150*
Vasos precipitados	*3*	*18*	*54*
Pinzas	*1*	*3*	*3*
		Total	***207 €***

***Tabla 6**. Costes de reactivos*

Material	Peso (g) / Volumen (l)	Precio €/g / €/l	Coste (€)
Etanol	*0,5*	*16*	*8*
Hidrogeno	*50*	*0,22*	*0,11*
Nitrógeno	*60*	*0,09*	*0,54*
Argón	*30*	*0,12*	*3,6*
Nitrato cobalto	*20*	*0,056*	*1,12*
Nitrato de cerio	*30*	*0,078*	*2,34*
Urea	*20*	*0,06*	*1,2*
		Total	***16,91***

Costes totales de material y reactivos = 223,91 €

5.2 Costes de servicios

5.2.1 Coste eléctrico

En la evaluación del coste eléctrico, no tendremos en cuenta los impuestos indirectos, como son por ejemplo los costes fijos de tarificación de la red eléctrica.

***Tabla 7**. Coste eléctrico*

Aparato	**Potencia (Kw)**	**Horas usadas**	**precio** (€/KW.h)	**Coste**
Balanza analítica	*0,01*	*3*	*0,1*	*0,003*
Baño Ultrasonidos	*0,72*	*4*	*0,1*	*0,28*
Estufa	*0,4*	*20*	*0,1*	*0,8*
Mufla	*3*	*50*	*0,1*	*15*
Horno	*0,4*	*80*	*0,1*	*3,2*
			Total	***19,283***

5.2.2 Coste de agua consumida

***Tabla 8**. Coste Agua consumida*

	Litros consumidos	**Coste (€/litro)**	**Coste (€)**
Agua destilada	*1*	*1*	*1*
Agua	*15*	*0.01*	*0,15*
		Total	***1,15***

5.2.3 Coste total de servicios

Coste total= Coste electrico + Coste de agua consumida = 20,43€

5.3 Amortizaciones

Los valores de amortización se calcularán de con la siguiente fórmula:

$$Amortización = \frac{Coste - Valor_residual}{Vida_útil}$$

La vida útil de los elementos se declará como 12 años de promedio.

***Tabla 9**. Coste amortizaciones*

	Vida útil (años)	**Coste adquisición (€)**	**Coste amortización (€)**
Balanza	*12*	*1500*	*125*
Ultrasonidos	*12*	*600*	*50*
Estufa	*12*	*1000*	*83,33*
Mufla	*12*	*3000*	*250*
Reactor	*12*	*300*	*25*
Horno	*12*	*5000*	*416,66*
Cromatógrafo	12	32000	*2666,66*
		Total	***3616,65 €***

5.4 Costes de personal

Según el vigente convenio de ámbito estatal para los centros de educación universitaria e investigación, BOE (09.01.07), se obtienen los salarios para cada cargo del proyecto.

***Tabla 10**. Coste personal*

Cargo	Horas realizadas	Salario €/mes	Horas mes	Costes (€)
Investigador	*20*	*1399,42*	*150*	*186,58*
Colaborador de Investigador	*450*	*1304,50*	*150*	*3913,5*
			Total	***4100,08 €***

5.5 Coste total

***Tabla 11**. Coste total.*

Concepto	**Costes (€)**
Coste material y reactivos	*223,91 €*
Coste de servicios	*20,43€*
Amortizaciones	*3616,65 €*
Coste personal	*4100,08 €*
Total	***7961,07 €***

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

Las conclusiones de base experimental que se obtienen una vez terminado el proyecto son:

- El método de precipitación por urea utilizado para la creación de los catalizadores, proporciona una gran estabilidad mecánica, y al mismo tiempo una homogeneidad en la dispersión sobre la superficie excelente.
- Con una proporción mayor del 20% de cobalto en el catalizador, produce conglomeración de partículas de cobalto encima del cerio, provocando una menor homogeneidad en la dispersión sobre la superficie del catalizador.
- Evitando la reducción previa mediante un flujo constante de hidrógeno y argón, podemos aumentar de manera importante el rendimiento a hidrógeno del catalizador en todos los aspectos.
- Mediante la reducción de los metales con el propio hidrógeno formado por la reacción del reformado del etanol, aumenta el rendimiento y la selectividad, consiguiendo de este modo, la obtención de valores despreciables de productos intermedios.
- Al finalizar la reacción, los monolitos que no han sido reducidos previamente, presentan muy poca degradación en cuanto a residuos carbonosos depositados, lo cual presenta una ventaja en cuanto a tiempo de vida útil.
- Según la tendencia, los catalizadores formados por una menor cantidad de cobalto, necesitan una mayor temperatura de reacción, para lograr el máximo rendimiento en conversión del etanol.
- Los caudales de hidrógeno obtenidos experimentalmente, aumentan proporcionalmente al disminuir la cantidad de cobalto en los monolitos.
- A raíz de los resultados obtenidos, se declara como mejor catalizador el que contiene un 2% de cobalto, ya que presenta una mayor selectividad, actividad, y producción neta de hidrógeno.
- Al no tener más muestras con una cantidad inferior al 2% de cobalto, se propondría experimentar con catalizadores con menos cantidad de cobalto, para poder determinar el papel que realiza el cobalto sobre el catalizador.

CAPÍTULO 7: AGRADECIMIENTOS

La realización de este proyecto ha contado con la colaboración de muchas personas que de una u otra manera me han ayudado a alcanzar el resultado final.

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento al director del proyecto el Dr.

Jordi Llorca Piqué, por el apoyo recibido desde el primer momento y por toda su dedicación durante la realización de este trabajo.

Agradezco a los compañeros del laboratorio, que han estado a mi lado en todo momento.

De una forma u otra agradecer a los profesores que me han impartido las diferentes materias realizadas durante mi etapa universitaria en la EUETIB.

Finalmente, me gustaría agradecer a mi familia y amigos ya que sin su apoyo incondicional y comprensión a lo largo del tiempo que he dedicado a la realización de este proyecto, no hubiera sido posible acabarlo de forma satisfactoria.

CAPÍTULO 8: BIBLIOGRAFIA

[1] Albert Casanovas, Carla de Leitenburg, Alessandro Trovarelli, Jordi Llorca. Catalytic monoliths for ethanol steam reforming. Catal. Today (2008),

Albert Casanovas a, Carla de Leitenburgb, Alessandro Trovarelli b, Jordi Llorcaa. Ethanol steam reforming and water gas shift reaction over Co–Mn/ZnO catalysts. Chemical Engineering Journal (2009)

J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J.L.G. Fierro, P.R. Piscina. Effect of sodium addition on the performance of Co–ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol. Journal of Catalysis 222 (2004) 470-480.

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Camino de Valdelatas s/n. Cantoblanco. 28049 Madrid. España

Fernando Mariño, Betina Schönbrod, Máximo Moreno, Graciela Baronetti, Miguel Laborde; Oxidación Preferencial de CO (CO PROX) sobre catalizadores CuO-CeO2; Congresos y reuniones científicas; Gramado, Brasil

Instituto para la Diversificación y el Ahorro de la Energía (IDAE). Plan de energías renovables en España 2005-2010. Ministerio de Industria, Turismo y comercio, 2005.

A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. Energy & Fuels 19 (2005) 2098-2106.

Therdthianwong; Hydrogen production by Catalytic Ethanol Reforming. ScienceAsia 2001, 27, 193-198