

“PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO Y/O GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE GLICEROL”

Leonardo Guse

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “Ing. José Miguel Parera” – INCAPE (UNL, CONICET),
Centro Científico Tecnológico CONICET Santa Fe (CCT-CONICET-Santa Fe).*

Director: Ing. Raúl A. Comelli.

Co-director: Dr. Esteban A. Sanchez.

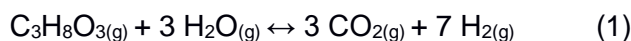
Área temática: Ingeniería.

INTRODUCCIÓN.

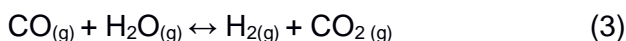
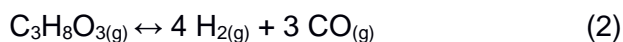
Existe un gran desafío para la ciencia actual: encontrar fuentes de energía renovables que puedan, en un futuro, reemplazar a los combustibles fósiles. Los biocombustibles se perfilan como una de las mejores alternativas para llevar esto a cabo. Algunos países han desarrollado leyes para promover la incorporación gradual de biodiésel al diésel tradicional, encaminados a promover un desarrollo económico más sustentable (Viana y col., 2012). Argentina tomó impulso en la producción de biodiésel, proceso que genera 10 % de glicerol como subproducto. Éste se ha convertido en material de interés como sustrato biorenovable para la obtención de compuestos con valor agregado y energético, como son hidrógeno (H₂), gas de síntesis (GS) y metanol (CH₄OH), constituyendo una fuente de energía alternativa. En la actualidad H₂ y GS se obtienen por reformado catalítico de hidrocarburos, por lo tanto, resulta de gran interés la posibilidad de obtener dichos compuestos mediante reformado de glicerol, utilizando el exceso de la industria del biodiésel (Dou y col., 2009).

La reacción de reformado en fase gas presenta relevante interés debido a la facilidad de manejo de las variables operativas del sistema y una elevada eficiencia de reacción, mientras que la principal desventaja es la generación de reacciones laterales que dificultan la selectividad hacia los compuestos de interés, generando la desactivación del catalizador por formación de depósitos carbonosos.

La principal reacción que interviene en el reformado en fase gas del glicerol es su conversión a H₂ (Ec. 1):



Esta reacción se obtiene por combinación de las reacciones de descomposición de glicerol (Ec. 2) y la reacción de intercambio gas-líquido o “water-gas shift” (WGS) (Ec. 3):



Título del proyecto: “Productos con valor agregado y/o energético a partir de recursos renovables en entorno de biorefinería.”

Instrumento: CAI+D 2016

Año convocatoria: 2016

Organismo financiador: Universidad Nacional del Litoral

Director: Ing. Raúl A. Comelli

Además, ocurren otras reacciones que generan productos no deseados, como la producción de CH_4 y la formación de depósito carbonoso.

El uso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte para catalizadores de reformado en fase gas del glicerol ofrece adecuada resistencia química y mecánica, elevada área específica que mejora la dispersión metálica, alta resistencia térmica, y bajo costo (Lin y col., 2012). La ventaja del Ni, abundante y barato, es su capacidad para escindir los enlaces C-C, C-H y O-H, y catalizar la reacción de WGS que elimina CO superficial. El principal problema de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es la desactivación por formación de depósito carbonoso; por ello el agregado de elementos promotores mejora el rendimiento catalítico y la resistencia a la deposición de carbón.

OBJETIVOS.

El objetivo del trabajo es la obtención de productos con valor energético, como H_2 y gas de síntesis, empleando el proceso de reformado en fase gas del glicerol mediante la utilización de un catalizador de Ni soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, modificado con otros promotores metálicos.

METODOLOGÍA.

Preparación de catalizadores.

Se preparó un catalizador de Ni (5 %) sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, siguiendo la técnica de impregnación por humedad incipiente y luego se procedió al agregado sucesivo de diferentes precursores metálicos para obtener cargas entre 2 y 5 %p/p de los metales.

Caracterización de catalizadores.

Para determinar las fases cristalinas presentes en los materiales se utilizó un difractómetro de rayos X perteneciente al CENACA (Centro Nacional de Catálisis), y para la detección de grupos funcionales presentes un espectrómetro infrarrojo (FTIR) ubicado en el mismo Centro. Las propiedades físicas del material: superficie específica BET (S_{BET}), volumen de poro (V_{P}) y diámetro medio de poros (DM_{P}) fueron determinadas por adsorción de N_2 a -196°C .

Evaluación catalítica.

El comportamiento catalítico se evaluó en un sistema de reacción formado por un reactor de cuarzo de lecho fijo y flujo continuo descendente. El reactor se cargó con 500 mg de catalizador y se alimentó con una solución acuosa de glicerol vaporizada. Las condiciones de operación fueron: temperatura del vaporizador 200°C , temperatura de reacción entre 550 y 750°C , presión atmosférica, y relación molar agua:glicerol (RMAG) 6:1. El tiempo total de reacción fue de 8 horas, en dos ciclos de reacción de 4 horas cada uno. El seguimiento de las reacciones se efectuó mediante cromatografía de gases. Se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GC-2014, equipado con una columna Carboxen 1006-PLOT y detector de conductividad térmica (DCT) para el análisis de H_2 , CO, CO_2 y CH_4 en la corriente gaseosa.

El depósito carbonoso formado sobre el catalizador se caracterizó, una vez finalizada la reacción, mediante Oxidación a Temperatura Programada (OTP).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Los perfiles DRX son presentados en la Fig. 1; ambos perfiles muestran el patrón de difracción propio de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con un pico ancho de intensidad media a 38° , y dos picos definidos y más intensos a 46° y 68° (Iriondo y col.; 2008). La no aparición de otros picos permite considerar buena dispersión de los metales sobre el soporte, revelando partículas pequeñas.

Los perfiles FTIR se muestran en la Fig. 2. Se observa una banda intensa y ancha centrada alrededor de 3500 cm^{-1} , que corresponde a la interacción entre grupos OH del soporte y/o grupos del agua quimisorbida al soporte mediante enlaces puente H, y una banda débil a 3780 cm^{-1} , debida a la presencia de grupos OH (Sanchez y col.; 2010). Las bandas a 1630 cm^{-1} y 1375 cm^{-1} fueron identificadas y asignadas al soporte.

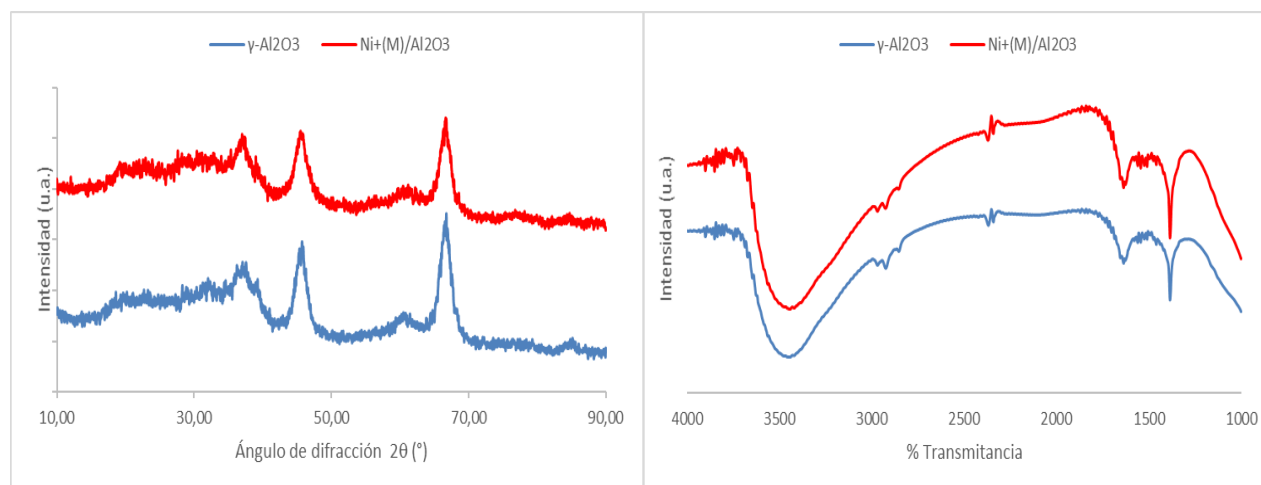


Fig. 1: Perfiles DRX del soporte y el catalizador.

Fig. 2: Perfiles FTIR del soporte y el catalizador.

La superficie específica BET (S_{BET}) y el volumen de poros (V_{P}) del catalizador disminuyeron respecto de los valores correspondientes al soporte (Tabla 1), lo cual se asocia al efecto de la deposición de fases activas de los metales que bloquean parcialmente los poros de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los resultados obtenidos en la evaluación catalítica pueden verse en la Fig. 3. Se observa una alta selectividad hacia el H_2 , y en orden decreciente, para CO_2 , CO , CH_4 . La relación H_2/CO es prácticamente 8.

El perfil de la oxidación del depósito carbonoso formado durante la reacción muestra tres picos: uno pequeño con máximo en 150°C y dos más intensos con máximos en 460°C y 670°C respectivamente (Fig. 4). El primer pico corresponde a la eliminación de productos orgánicos débilmente adsorbidos sobre los sitios del catalizador; el segundo pico, más intenso, se asocia a la eliminación de un depósito carbonoso del tipo amorfo, y el tercer pico corresponde a la eliminación de un carbón grafitico (Rynkowski y col.; 1995; Bartholomew y col.; 2001).

Tabla 1: Propiedades texturales del soporte y el catalizador determinadas por adsorción de N_2 .

Material	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{P}} (\text{mL g}^{-1})$	$DM_{\text{P}} (\text{Å})$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	201,5	0,5233	100,5
Ni+(M)/Al ₂ O ₃	165,8	0,4167	105,9

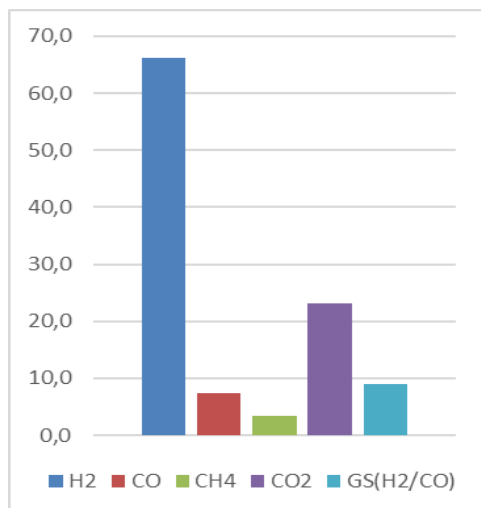


Fig. 3: Porcentajes de productos gaseosos.

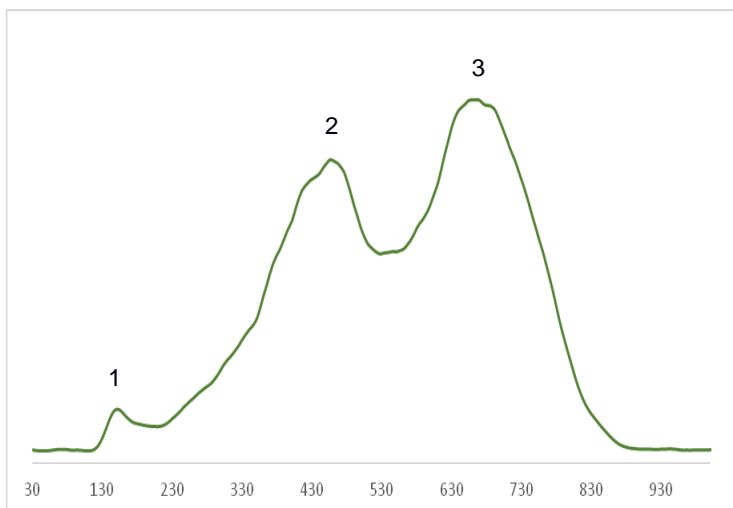


Fig. 4: Perfil de OTP del catalizador.

Mediante este trabajo, fue posible determinar que el glicerol, una materia prima económica y disponible, pudo ser transformado mediante procesos catalíticos, generando compuestos de alto valor agregado y/o energético para la industria actual, como es el H₂.

Debido a que los procesos catalíticos generan un consumo intensivo de energía y requieren de catalizadores activos y selectivos hacia los productos de interés, este trabajo identificó un material apto para el reformado en fase gas de glicerol que permite alcanzar alta actividad con elevada producción de hidrógeno.

El uso del glicerol, materia prima renovable, permite incrementar el valor económico de este subproducto, valorizar la industria de producción de biodiésel y contribuir a preservar el medio ambiente.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA.

- Bartholomew, C.H.**, (2001) Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*. 212:17-60.
- Dou B., Dupont V., Rickett G., Chen H., Ding Y., Ghadiri M.**, (2009) Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol. *Bioresource Technology* 100 (14) 3540-3547.
- Iriondo, A.; Barrio, V.L.; Cambra, J.F.; Arias, P.L.; Güemez, M.B.; Navarro, R.M.; Sánchez-Sánchez, M.C. y Fierro, J.L.G.**, (2008) Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La. *Top. Catal.* 49: 46-58.
- Knözinger, H., Ratnasamy, P.**, (1978) Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 17: 31-70.
- Lin K.H., Lin W.H., Hsiao C.H., Chang H.F., Chang A.C.C.**, (2012) Hydrogen production in steam reforming of glycerol by conventional and membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (18),13770-13776.
- Rynkowski, J.M.; Paryjczak, T., Lenik, M.**, (1995) Characterization of alumina supported nickel-ruthenium systems. *Applied Catalysis A: General*. 126: 257-271.
- Sánchez E. A., D'Angelo M. A., Comelli R.A.**, (2010) Hydrogen production from glycerol on Ni/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 5902–5907.
- Viana M.B., Freitas A.V., Leitão R.C., Pinto G. A. S., Santaella S.T.**, (2012) Anaerobic digestion of crude glycerol: a review. *Environmental Technology Reviews*, 1(1), 81-92