



Desempeño de catalizadores Co/ceria(-galia) para la producción de hidrógeno mediante la reacción de reformado de etanol

Boucinha Rodrigues, Manuela

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-UNL-CONICET

Director: Fornero, Esteban Luis

Codirector: Bonivardi, Adrian Lionel

Área: Ingeniería

Palabras claves: Actividad, selectividad, estabilidad, coque

INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes desafíos que la sociedad enfrenta es la necesidad de cambiar de una economía basada en combustibles fósiles no renovables a una basada en fuentes renovables, a fin de reducir las emisiones de dióxido de carbono. En ese contexto se incluyen las reacciones catalíticas de importancia ambiental, tales como el reformado de (bio)etanol para la producción de hidrógeno y posterior utilización como vector energético. Con respecto a esta reacción, se deben abordar cuestiones de carácter científico-tecnológico para posibilitar la implementación práctica de esta tecnología, a saber: (i) reducir la recirculación del agua con la que normalmente se retroalimenta al reactor de reformado; (ii) trabajar a bajas temperaturas; (iii) evitar la producción de metano y coque; (iv) reducir la selectividad a CO y (v) reducir el costo del catalizador (Zanchet y col., 2015).

Entre los procesos básicos considerados para la producción de H₂, el reformado de etanol con vapor de agua (SRE, steam reforming of ethanol) es el proceso más estudiado debido a que, al obtenerse hidrógeno a partir del etanol y también del agua, produce el mayor rendimiento de hidrógeno (Hou y col., 2015). No obstante, actualmente el mayor reto en el desarrollo de catalizadores para SRE es la mejora en la estabilidad, es decir, evitar o disminuir la desactivación. Entre los principales mecanismos de desactivación catalítica, la formación de coque suele tener el impacto negativo más destacado. Usualmente, dicha formación se asocia a los productos de reacciones laterales que afectan la selectividad, la temperatura de reacción y las propiedades fisicoquímicas del catalizador.

OBJETIVOS

Este trabajo tiene como objetivo analizar el desempeño (actividad, selectividad y estabilidad) de catalizadores en forma de polvo basados en cobalto soportados en óxido de cerio (y óxido mixto de cerio-galio) respecto del SRE, con particular énfasis en la formación de coque.

Título del proyecto: Correlaciones entre desempeño catalítico y estructura de materiales basados en óxidos reducibles para el diseño de procesos catalíticos selectivos

Instrumento: PICT 2015-3651 (2016-2019)

Año convocatoria: 2015

Organismo financiador: Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica

Director: Adrian L. Bonivardi

METODOLOGÍA

Catalizadores evaluados y condiciones de reacción estudiadas

Se evaluó el desempeño de catalizadores de cobalto soportado sobre óxido de cerio (1.0% p/p Co/CeO₂) y óxido mixto de cerio-galio (1.0% p/p Co/CeO₂-Ga₂O₃) respecto del SRE empleando el equipo que se describe más abajo. Se utilizaron 80 mg de cada catalizador diluido con cuarzo (1:5 p:p), una relación molar H₂O/C₂H₅OH = 3,1/1, un caudal de líquido de 10 µl/min (W/F= 914 g_{cat}min/mol_{C₂H₅OH}) a 400 °C durante 32 h. Previamente a los ensayos de desempeño catalítico, cada catalizador se activó in situ bajo flujo de H₂ puro a 450 °C (100 cm³/min, 60 min) seguido de una corriente de Ar (100 cm³/min, 30 min) a la misma temperatura.

Posteriormente, se estudió la formación de coque en los catalizadores mediante oxidaciones a temperatura programada (TPO) ex-situ. Se utilizó una relación O₂/Ar = 20/80 v/v (100 cm³/min) y una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde 30 hasta 700 °C.

Sistema de reacción utilizado

El sistema que se utilizó para para evaluar el desempeño de los catalizadores (Figura 1)

consiste en líneas de suministro de gases que se conectan a un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo y flujo pasante, en forma de U (diámetro interno = 4,3 mm), el cual se calienta mediante un horno conectado a un controlador de temperatura. La mezcla líquida de agua (H₂O) y etanol (C₂H₅OH) es suministrada mediante una bomba peristáltica, que alimenta un evaporador operado a 230 °C. La mezcla gaseosa generada es arrastrada mediante un gas inerte, el argón (Ar), conectado a un controlador de flujo másico. Además de la línea de gases reactivos (H₂O/C₂H₅OH), el sistema

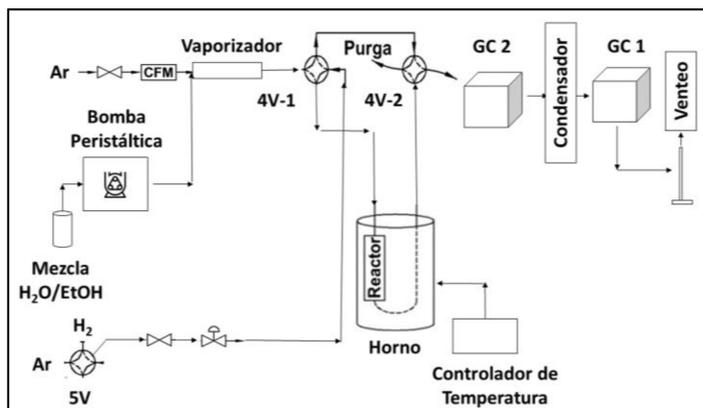


Figura 1: Esquema del set-up experimental.

consta de una línea de barrido (Ar) y pretratamiento (H₂) que cuenta con una válvula de 5-vías (5V) para la selección del gas, una válvula de aguja para regulación del caudal y una válvula de apertura/cierre. El sistema posee dos válvulas de cuatro vías (4V-1 y 4V-2), una ubicada corriente arriba del reactor y la otra corriente abajo. La primera de dichas válvulas permite direccionar los gases hacia el reactor o hacia un by-pass, mientras que la segunda permite conducir los gases hacia un venteo o hacia el sistema analítico de detección y cuantificación compuesto por dos cromatógrafos (GC-1 y GC-2, Shimadzu-9A) conectados en serie. El GC-2, equipado con columnas de relleno Porapak QS y dos detectores (FID y TCD), se utiliza para cuantificar etanol, agua, metano, etileno, acetaldehído, acetona e isopropanol. Por su parte el GC-1, equipado con columnas de relleno Carbosieve SII y un detector (TCD), permite cuantificar hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. El sistema se completa con un condensador de gases entre los dos GC y un medidor de caudal de gases incondensables. Todas las líneas de gases están

calefaccionadas con el fin de evitar la condensación de agua, etanol y aquellos productos de reacción condensables.

Para las medidas de oxidación a temperatura programada (TPO) sobre los catalizadores usados, es decir, luego del ensayo de reactividad, se utilizó el equipo descrito anteriormente, con alimentación de O₂ y Ar al reactor mediante caudalímetros de flujo másico y un sistema de detección mediante espectrometría de masas (MS, Balzers QMS 421) en lugar de los CG's. La composición de los gases a la salida del reactor se monitoreó en forma continua, registrándose las siguientes señales de masa/carga (m/e): 18 (H₂O), 28 (CO), 32 (O₂), 40 (Ar), 44 (CO₂). Se efectuaron medidas de calibración diarias de reactivos y productos mediante flujo por bypass de la mezcla reactiva y de una mezcla gaseosa patrón de 5% v/v CO₂/Ar.

Tratamiento de los datos

A partir de las áreas obtenidas de los cromatogramas y utilizando curvas de calibrado, se calcularon los moles de los compuestos identificados y la fracción molar de los reactivos y productos en la corriente de salida del reactor. Luego, se calculó la conversión en base a carbón (X_C), el rendimiento a hidrógeno (Y_{H₂}) y la selectividad a los productos que contienen carbón (S_i).

$$X_C = \frac{\sum nC \cdot m_j}{2 \cdot m_{C_2H_5OH-i}} * 100 \quad ; \quad Y_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{3 \cdot m_{C_2H_5OH-i} + m_{H_2O-i}} * 100 \quad ; \quad S_i = \frac{nC \cdot m_j}{2 \cdot \Delta m_{C_2H_5OH}} * 100$$

donde m indica número de moles producidos, j representa la especie carbonácea considerada, -i denota inicial, Δ se corresponde con los moles consumidos, y nC el número de moles en base a carbón por cada mol de especie considerada.

Para el análisis de la formación de coque a partir del TPO, se calculó el caudal molar de dióxido de carbón (CO₂) a la salida del reactor utilizando la señal m/e = 44 obtenida durante el experimento y la obtenida en el calibrado con la mezcla patrón.

RESULTADOS/CONCLUSIONES

La Figura 2 muestra la conversión en base a carbón (X_C, símbolos llenos) y el rendimiento a hidrógeno (Y_{H₂}, símbolos vacíos) bajo condiciones de SRE (H₂O/C₂H₅OH = 3,1/1, W/F = 914 g_{cat}/min/molC₂H₅OH, 400 °C) para Co/CeO₂ (símbolos rojos) y Co/CeO₂-Ga₂O₃ (símbolos verdes). Se observa que el decaimiento en X_C es mayor para el catalizador Co/CeO₂ que para el catalizador promovido con galio (aproximadamente 40 % y 25 %, respectivamente). No obstante, ambos catalizadores presentan igual Y_{H₂} y decaimiento de la producción de hidrógeno.

Las selectividades a acetaldehído (símbolos vacíos) y acetona (símbolos llenos), que fueron los principales productos bajo las condiciones de reacción utilizadas, se muestran en la Figura 3. Este resultado está en concordancia con la observación

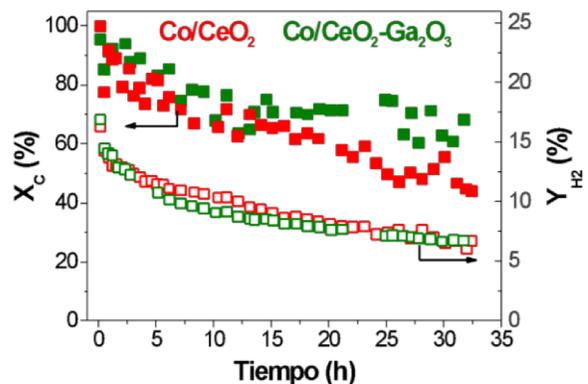


Figura 2: Conversión en base a carbón y rendimiento a hidrógeno para los catalizadores estudiados.

realizada por Greluk y col. (2019), quienes reportaron que 420 °C sería la temperatura óptima para producir acetaldehído y acetona con catalizadores de Co/CeO₂ bajo condiciones de SRE.

En la Figura 3 se observa que la acetona es el principal producto de reacción para Co/CeO₂. Por su parte, para Co/CeO₂-Ga₂O₃, la selectividad a acetona decrece conforme se incrementa la selectividad a acetaldehído. Este último resultado podría indicar que, en el catalizador con galio, la acetona se produce a partir de acetaldehído (por ejemplo, por condensación aldólica) lo que estaría relacionado con las características físico-químicas del catalizador (por ejemplo, sus propiedades ácido-base).

Finalmente, la Figura 4 presenta la evolución de la producción de CO₂ durante el experimento de TPO para cada catalizador usado, que se corresponde con el carbón acumulado en la superficie del catalizador bajo condiciones de SRE luego de 32 h de reacción. Se observa que el pico de producción de CO₂ se encuentra entre 200 y 350 °C (máximo a aprox. 275 °C) para ambos catalizadores, lo que sugiere que se ha producido el mismo tipo de carbón sobre ambos catalizadores. Sin embargo, se ha acumulado 130 y 300 μmolC/80 mg_{cat} para Co/CeO₂ y Co/CeO₂-Ga₂O₃, respectivamente. La diferencia significativa estaría asociada con los principales productos de reacción obtenidos con cada catalizador, es decir acetona para el catalizador binario y acetaldehído para el ternario. Se concluye que, pese a una mayor producción de carbón, ésta no se correlaciona con un mayor decaimiento en X_C y Y_{H₂}, lo que motiva a continuar investigando acerca del tipo de coque producido (amorfo, filamentos o gráfico) y su localización (sobre el metal o el soporte).

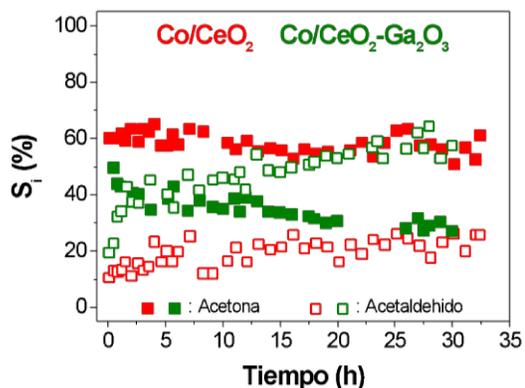


Figura 3: Selectividad a acetaldehído y acetona en función del tiempo bajo condiciones de SRE.

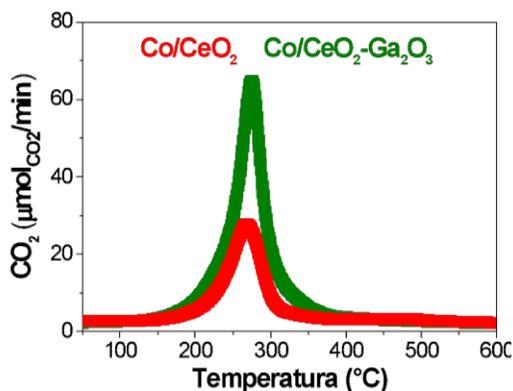


Figura 4: TPO post-reacción de los catalizadores evaluados.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Greluk, M., Rotko, M., Słowik, G., Turczyniak-Surdacka, S., 2019. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. *J. Energy Inst.*, 2 (2), 222-238.
- Hou, T., Zhang, S., Chen, Y., Wang, D., Cai, W., 2015. Hydrogen production from ethanol reforming: catalysts and reaction mechanism. *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 44, 132-148.
- Zanchet, D., Santos, J.B., Damyanova, S., Gallo, J.M.R., Correa Bueno, J.M., 2015. Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming. *ACS Catal.*, 5 (6), 3841-3863.