

ENERGÍAS RENOVABLES: PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE REFORMADO OXIDATIVO DE BIO-ETANOL

Ferreira Nicolás^A
Director: Múnera John F^A
Codirector: Cornaglia Laura^A

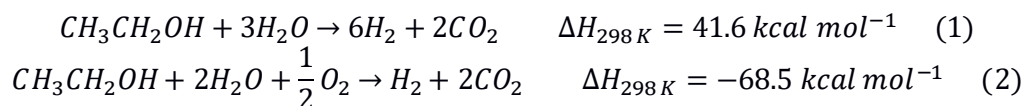
^A Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL-FIQ, CONICET

Área: Ingeniería
Sub-Área: Química
Grupo: Y

Palabras clave: Hidrógeno, Catalizador, Oxi-Reformado de etanol

INTRODUCCIÓN

La demanda de energía que se tiene en la actualidad, ha ocasionado una fuerte dependencia de los combustibles fósiles. Los cuales son fuentes de energía no renovables responsables de problemas ambientales como la polución del aire, emisión de gases de efecto invernadero y el agotamiento de los recursos naturales [1]. Una posible solución es el uso de hidrógeno como un vector energético de alto poder calorífico. Sin embargo, cerca del 95 % de la producción mundial de hidrógeno se realiza a partir de combustibles fósiles [2] (gas natural, gasolinas y carbón); por esta razón se hace necesario un proceso de producción que contemple recursos renovables, como es el caso del reformado de etanol con vapor (**Ecuación 1**). Sin embargo, algunas de las limitaciones de dicha reacción son el alto grado de endotermicidad y la alta probabilidad de formación de depósitos carbonosos, los cuales podrían causar la desactivación del catalizador en condiciones de reacción. Con el fin de disminuir el requerimiento energético y oxidar los depósitos carbonosos, una posible solución es el agregado de oxígeno al sistema reaccionante (**Ecuación 2**) [3]. Adicionalmente, es indispensable contar con catalizadores activos, estables y selectivos a hidrógeno.



En este trabajo se prepararon catalizadores en base a Co soportados sobre óxidos mixtos de lantano-silicio, los cuales fueron caracterizados por distintas técnicas con el fin de determinar sus propiedades fisicoquímicas. Con el objetivo de producir H₂, los sólidos fueron evaluados en las reacciones de reformado y oxi-reformado de etanol.

METODOLOGÍA

Síntesis de catalizadores

Los catalizadores y soportes fueron sintetizados mediante la técnica de impregnación a

Proyecto: PICT 2151 "Producción de energía renovable mediante oxireformado de bio-alcoholes en reactores no convencionales"

Director del proyecto: John Múnera

Director del becario/tesista: John Múnera

humedad incipiente. La base de SiO₂ empleada fue Aerosil 200 calcinado a 900 °C. Las sales precursoras para las impregnaciones fueron La(NO₃)₃·6H₂O y Co(NO₃)₂·6H₂O para el soporte y el catalizador, respectivamente. Posterior a cada impregnación la muestra fue calcinada en flujo de aire a 550°C durante 6 h. La cantidad de cobalto en todos los catalizadores se mantuvo fija en 15 w/w%. Se prepararon soportes de 0, 15 y 50 w/w% de La₂O₃. La nomenclatura a utilizar para los catalizadores fue Co(15)/La₂O₃(X)-SiO₂, donde X representa el contenido de lantano en el soporte

Caracterización de las muestras

Los catalizadores fueron analizados mediante Difracción de Rayos X (DRX), Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) con el fin de determinar las especies cristalinas, la reducibilidad, los estados de oxidación y la composición superficial.

Test catalítico

La reacción de reformado de etanol con vapor se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo de 6 mm de diámetro interno. Se cargaron 20 mg del catalizador, diluido en 60 mg de cuarzo (Mesh 70). El lecho catalítico fue calentado en flujo de Ar hasta 500 °C (8 °C/min), y tratado en H₂ a la misma temperatura por dos horas. Seguidamente, se alimentó la mezcla reaccionante agua/etanol (relación molar 5) diluida en Ar. El flujo de inerte (Ar) se mantuvo en 60 mL min⁻¹ mediante un controlador de flujo. La mezcla líquida agua-etanol (0,5 mL min⁻¹) fue alimentada por medio de una bomba jeringa (Apema PC11U) a un evaporador que opera a 220 °C. Todas las líneas por donde fluyen reactivos o productos condensables fueron calefaccionadas a 180 °C. Los productos y reactivos fueron cuantificados mediante un cromatógrafo Shimadzu GC-2014, equipado con una columna rellena Hayesep D® de 10 m de longitud y un detector de conductividad térmica.

Las evaluaciones catalíticas de oxi-reformado, se llevaron a cabo a las mismas condiciones del reformado explicadas previamente, manteniendo constante la velocidad espacial ($W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$) y adicionando un flujo de oxígeno a la corriente de reacción, con una relación molar EtOH 1: H₂O 5: O₂ 0,5.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades de los catalizadores

Mediante DRX se determinó la presencia de la fase espinela Co₃O₄. A partir de la ecuación de Scherrer fue posible estimar el tamaño de cristalita como se muestra en la **Tabla 1**. Notar que todos los sólidos presentaron tamaño nanométrico de cristales. Adicionalmente en la **Tabla 1**, se observa la temperatura asociada al máximo pico de reducción obtenida por TPR. Lo cual estaría indicando, que la adición de La al catalizador aumenta la interacción de la fase activa con el soporte, resultando en un desplazamiento del pico de reducción a mayores temperaturas. Con respecto a la reducibilidad de los materiales no se observaron diferencias significativas, lo que muestra la ausencia de especies tipo perovskita que reducen a mayores temperaturas (> 900 °C). Esto concuerda con lo obtenido por DRX donde la única fase cristalina fue el Co₃O₄.

Tabla 1: Resultados de la caracterización por DRX y TPR

Catalizador	Especie cristalina	Tamaño cristalita (nm)	Temperatura de reducción (°C)	Reducibilidad (%)
Co(15)/SiO ₂	Co ₃ O ₄	15	346	94.7
Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	Co ₃ O ₄	11	372	98
Co(15)/La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂	Co ₃ O ₄	12	416	98.7

La **Tabla 2** muestra los resultados de la caracterización superficial mediante XPS de los catalizadores reducidos. Se puede observar, que en todos los sólidos la composición de Co superficial es menor a la nominal. Esto puede deberse al modo de preparación de los catalizadores y a la carga de cobalto empleado.

Tabla 2: Resultados de la caracterización por XPS

Catalizador	Co(15)/La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂		Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂		Co(15)/SiO ₂	
	Nominal	Reducido	Nominal	Reducido	Nominal	Reducido
Co	8.40	4.62	6.27	0.82	5.66	0.71
La	8.61	6.31	1.93	2.51	0.00	0.00
Si	23.35	25.09	29.64	30.25	31.45	31.25
O	59.63	63.98	62.16	66.43	62.89	68.05
Co ⁰ (%)		37.54		41.15		38.19

Reformado de etanol con vapor

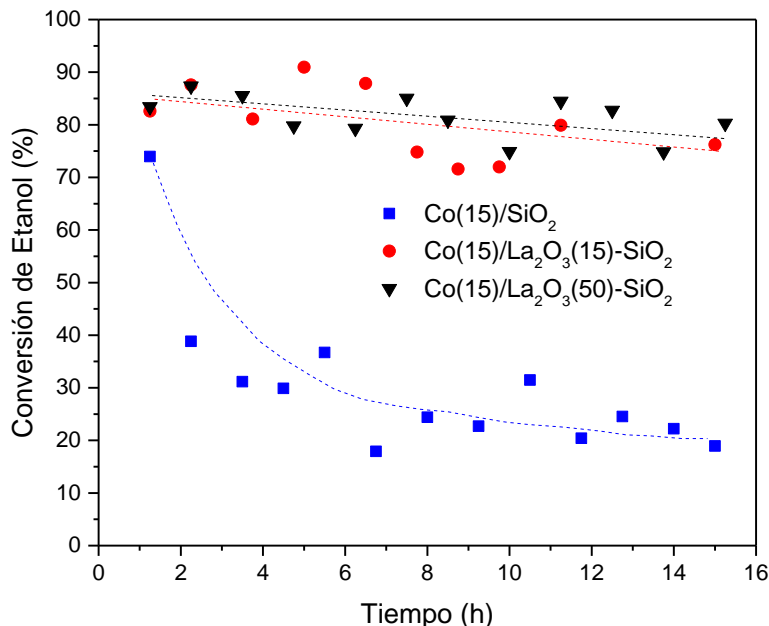


Figura 1. Conversión de los catalizadores en reformado de etanol con vapor

El comportamiento de los catalizadores evaluados en el reformado de etanol con vapor se ilustra en la **Figura 1**. Notar que el catalizador soportado sobre SiO₂ se desactivó en las primeras horas de reacción, mientras que los catalizadores soportados en el óxido mixto mantuvieron una conversión cercana al 80% durante 15 horas. La estabilidad presentada por los catalizadores con lantano puede deberse a la interacción metal

soporte, la cual fue confirmada anteriormente mediante TPR.

Posteriormente, el catalizador $\text{Co}(15)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ que presentó los mejores resultados en cuanto actividad, estabilidad y selectividad a H_2 se evaluó en la reacción de oxi-reformado de bioetanol alimentando oxígeno a la mezcla reaccionante ($\text{O}_2/\text{EtOH}= 0,5$).

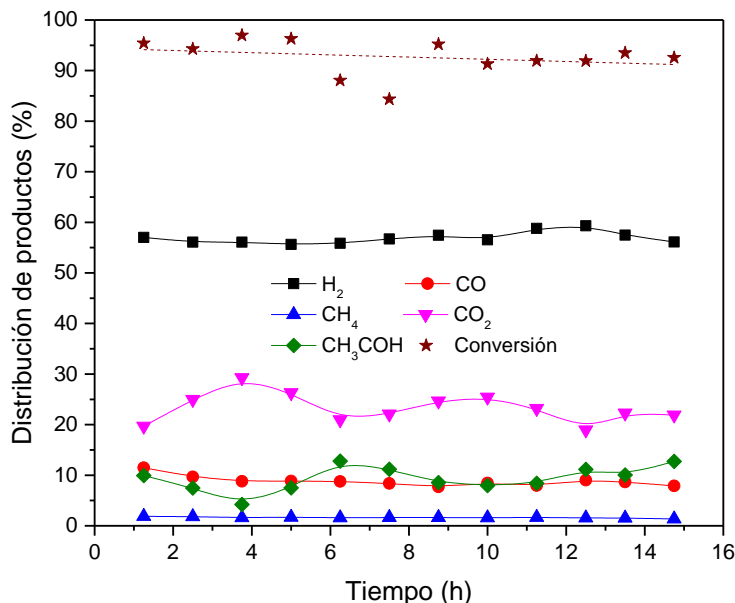


Figura 2. Conversión y distribución de productos del catalizador $\text{Co}(15)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ en oxi-reformado de etanol con vapor

La **Figura 2** muestra la distribución de productos y la conversión de etanol en la reacción de oxi-reformado. Se puede evidenciar el aumento en la conversión y estabilidad del catalizador. Si bien el H_2 se observa en mayor proporción, la presencia de monóxido de carbono, metano y acetaldehído da cuenta de reacciones adicionales a las de reformado u oxi-reformado de etanol (**Ecuaciones 1 y 2**) [4].

CONCLUSIONES

Se sintetizaron catalizadores en base a $\text{Co}(15)/\text{La}_2\text{O}_3(X)\text{-SiO}_2$ con $X= 0, 15$ y 50% . Mediante DRX se evidenció la formación de la espinela Co_3O_4 y por TPR se observó un corrimiento en el máximo del pico de reducción a mayores temperaturas con el aumento en el contenido de lantano, lo cual estaría indicando una alta interacción metal soporte. El estudio catalítico mostró la importancia del lantano en la estabilidad de las muestras sintetizadas, al igual que el efecto positivo de la adición de O_2 en la conversión de etanol.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

1. **Ni M., Leung D., Leung M.**, 2007. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int. J Hydrogen Energ.*, 32, 3238-3247.
2. **Nikolaidis P., Poullikas A.**, 2017. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew Sust. Energ. Rev.*, 67, 597-611.
3. **Morales M., Segarra M.**, 2015, Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over LaSrCoO_3 perovskite as catalyst precursor for hydrogen production. *Appl Catal. A-Gen.*, 502, 305-311.
4. **Song H., Zhang L., Ozkan U.**, 2010, Investigation of the reaction network in ethanol steam reforming over supported cobalt catalysts. *Ind. Eng. Chem.*, 49, 8984-8989.