



REFORMADO DE (BIO)ETANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE CATALIZADORES DE COBALTO SOPORTADO EN ÓXIDOS MIXTOS DE CERIO(IV) Y GALIO(III)

Dalotto, Florencia

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC (UNL, CONICET)

Director: Bonivardi, Adrian

Codirectora: Bosco, Marta

Área: Ingeniería

Palabras claves: H₂, C₂H₅OH, CeO₂, Ga₂O₃

INTRODUCCIÓN

Las preocupaciones sobre el calentamiento global han aumentado el interés en fuentes de energía que pueden reducir las emisiones de dióxido de carbono, por ejemplo, el uso de hidrógeno (H₂) como vector energético. Se vaticina que, en un futuro, parte del H₂ será producido a partir de diferentes materiales orgánicos renovables como los bioalcoholes. En particular, el reformado de (bio)etanol con vapor de agua (ec. 1) ha cobrado una importancia estratégica.



Además, pueden ocurrir simultáneamente otras reacciones, obteniéndose productos secundarios indeseados tales como: CO, CH₄, etileno, acetaldehído, acetona, alcohol isopropílico, entre otros.

Catalizadores basados en metales (e.g., Ni, Co) soportados sobre óxidos reducibles (e.g., CeO₂) han sido extensamente estudiados para reacciones de reformado de etanol con vapor de agua, pero quedan aún preguntas por resolver para el desarrollo de catalizadores de alto desempeño.

OBJETIVOS

Como objetivo principal se pretende encontrar correlaciones de tipo fundamentales entre el desempeño catalítico y la estructura de catalizadores basados en óxidos reducible del tipo Co/Ce-(Ga-)O. En particular, en este trabajo, se estudia el desempeño de diferentes catalizadores frente al reformado de etanol bajo diferentes condiciones operativas. Se procura entender el impacto de la incorporación de galio en la formulación del soporte, dado que los óxidos mixtos de ceria-galia (CeO₂-Ga₂O₃) poseen propiedades redox destacadas en vista a la mejora de la estabilidad (y selectividad) de los sistemas catalíticos mencionados.

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



Federación
Universitaria
del Litoral

100



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DEL LITORAL

METODOLOGÍA

Los diferentes catalizadores fueron evaluados en ensayos de actividad catalítica bajo condiciones típicas de proceso en un microreactor. Para una dada relación H_2O/CH_3OH se analizó el comportamiento catalítico bajo diferentes condiciones operativas (W/Fc, T) a presión atmosférica.

Sistema de reacción

El sistema de reacción empleado consiste de un microreactor tubular de cuarzo conectado a un manifold para la manipulación de los gases. La solución etanol/agua es incorporada por medio de una bomba peristáltica inyectándose a un evaporador, y los gases se arrastran con un gas inerte, en este caso, argón. La composición de los gases a la salida del reactor es cuantificada por cromatografía gaseosa (GC).

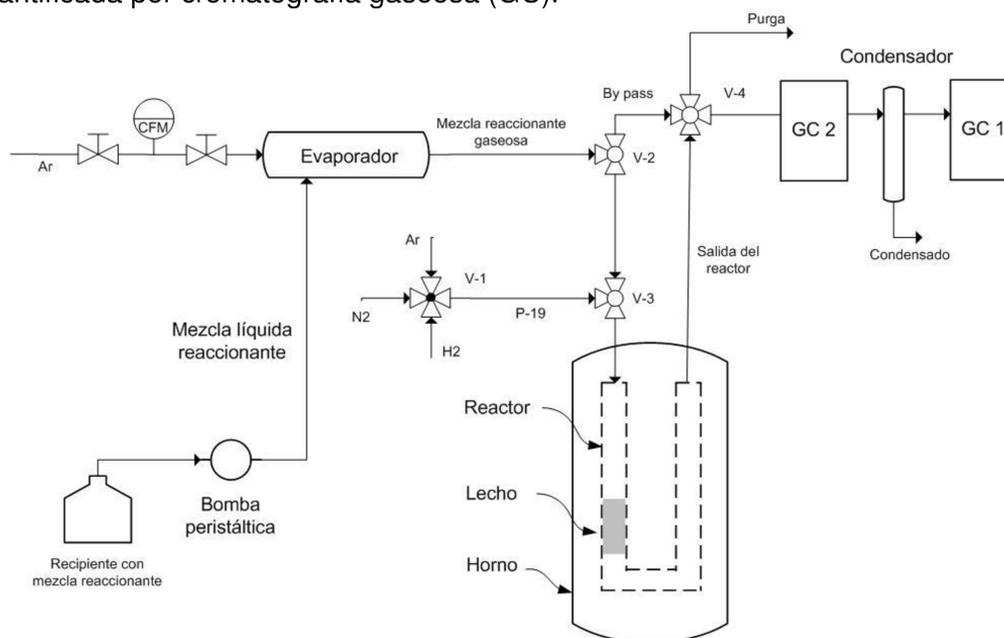


Figura 1: Esquema del sistema de reacción

El sistema instrumental consta de dos cromatógrafos, uno para efluentes condensables, y a continuación, otro para efluentes incondensables, con un condensador ubicado entre ellos. Previo a comenzar los ensayos de reacción química se realizó la calibración analítica de los equipos.

Para evaluar el desempeño del sistema se realizaron blancos de mezcla reaccionante, que consisten en utilizar el sistema sin catalizador y realizar mediciones a la salida del reactor. Realizar repetidas medidas del blanco fue útil para verificar reproducibilidad y estabilidad, tanto del sistema de reacción, como del sistema instrumental.

Para un óptimo de condiciones de reformado, se obtuvieron resultados de desempeño catalítico (actividad y selectividad) en condiciones diferenciales (baja conversión) para comparar racionalmente el desempeño de catalizadores.

Condiciones de reacción

En principio, fue necesario determinar el diámetro de las partículas de catalizador, así como también la masa (W) a colocar del mismo, de manera de lograr un lecho catalítico óptimo que garantice una buena conversión y elimine posibles problemas difusionales. Siguiendo

este objetivo, se molieron y tamizaron diferentes porciones de catalizador, determinándose que el tamaño ideal de partícula, se encontraba entre 125 μm y 106 μm .

Ensayos de desempeño catalítico

Una vez finalizadas las tareas de preparación del sistema de reacción y establecidas las condiciones de reacción y pretratamiento, se prosiguió con la evaluación del desempeño para la reacción de reformado de etanol (ESR): 1% p/p Co/CeO₂, 1% p/p Co/Ce90Ga10 (soporte con relación atómica Ce:Ga= 90:10) y CeO₂ (referencia).

Se cargaron 50 mg de cada muestra, mezclados con 200 mg de cuarzo molido, en un microrreactor tubular vidrio. Los catalizadores fueron pretratados in situ antes de las medidas de desempeño catalítico bajo flujo de H₂ a 450 °C, calentando a 5 °C/min; esa temperatura se mantuvo durante una hora con el mismo gas y 30 min bajo flujo de Ar. Luego, se enfrió el reactor bajo flujo de Ar puro hasta 200 °C y a continuación se intercambié por la mezcla reaccionante de composición molar: H₂O/Etanol = 6/1. El caudal total de gas fue de 100 ml/min y el caudal de etanol fue 0,209 $\mu\text{mol}/\text{min}$. Se midió el desempeño catalítico durante 1h.

Se ensayó cada catalizador a 3 temperaturas diferentes, 200, 300 y 400 °C. La composición de la mezcla a la salida del reactor se muestreó cada 20 min con los cromatógrafos de gases.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados promedio de conversión de etanol y producción de hidrogeno en función de la temperatura se muestran en la Figura 2a y b, respectivamente. Se observó que la mayor producción de H₂ se obtiene a 400 °C, como era de esperar. Además, se notó que el soporte CeO₂ sin agregado de metal, es muy poco activo hacia la reacción en estudio. Por otra parte, el catalizador de Co soportado en ceria-galia fue levemente más activo que el soportado en ceria.

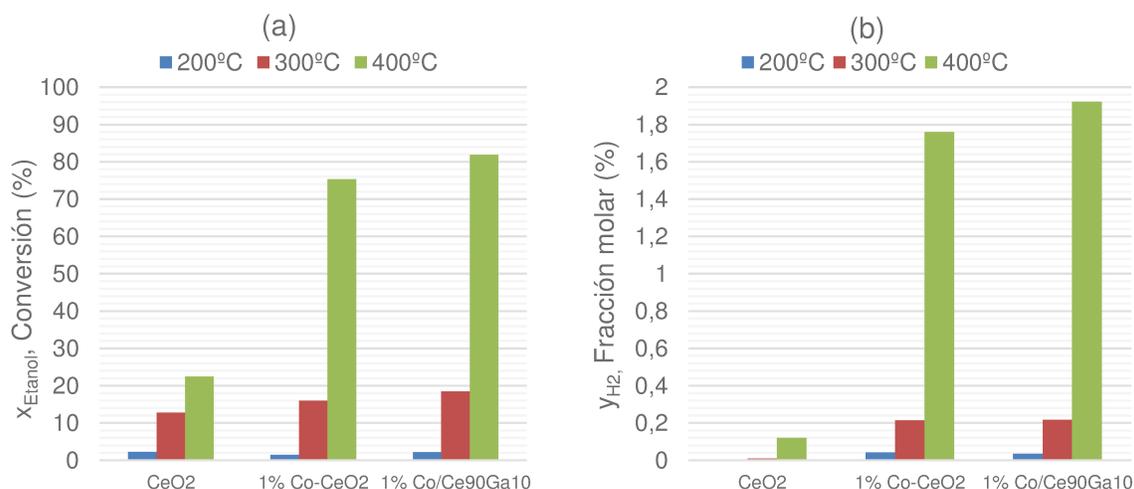


Fig. 2. (a) conversión de etanol y (b) fracción molar de hidrogeno obtenida para cada catalizador a las temperaturas correspondientes. Condiciones de reacción: W/F=239,2 mg.min/mol, H₂O/C₂H₅OH =6/1 mol/mol, 1 atm.

A su vez, se obtuvieron las composiciones de diferentes (sub)productos, siendo los más importantes acetaldehído, acetona y dióxido de carbono, cuyas fracciones molares (y) se presentan en la Figura 3. No se muestran los resultados a 200 °C ya que la actividad

catalítica fue muy baja y los errores experimentales significativos como para extraer conclusiones válidas.

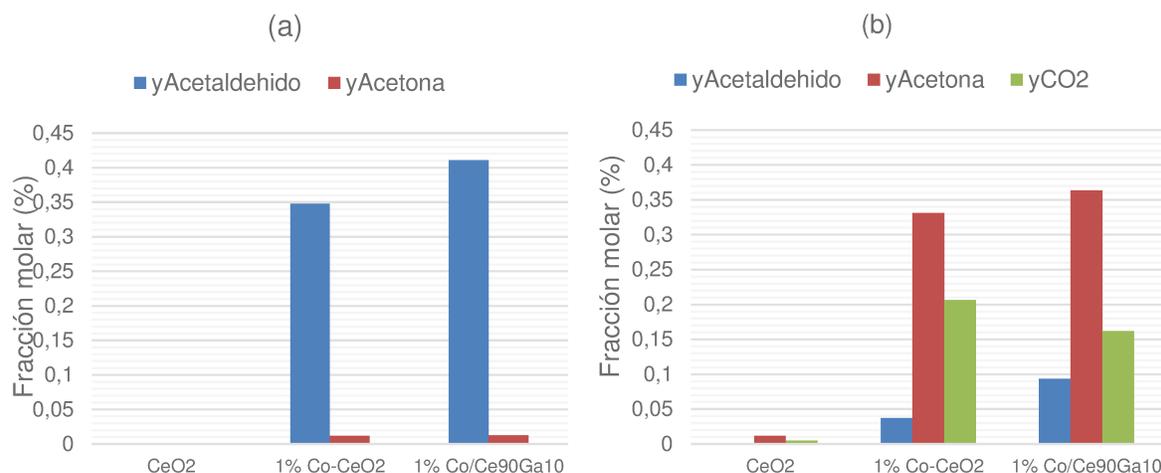


Fig. 3. Fracción molar (y) de (sub)productos (acetaldehído, acetona y dióxido de carbono) a: (a) 300 °C y 400 °C. Condiciones de reacción: W/F=239,2 mg.min/mol, H₂O/C₂H₅OH =6/1 mol/mol, 1 atm.

Se puede observar que a 400 °C predomina la formación de acetona y dióxido de carbono mientras que a 300°C predomina la de acetaldehído. También se aprecia que el agregado de galio al soporte no tuvo un impacto destacable sobre la selectividad de los subproductos bajo las condiciones.

Se concluye, en esta primera etapa, la incorporación de galio en la formulación del catalizador produce un incremento en la actividad promedio y el rendimiento a H₂, el producto buscado, sin producirse cambios significativos en la selectividad de los subproductos acetona y acetaldehído.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Barreto, L. Makihiraa, A. Riahi, K., 2003. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. *International Journal of Hydrogen Energy*, página 267.

de Lima, S. da Silva, A. da Costa, L. Graham, U. Jacobs, G., 2009. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂. *Journal of catalysis*, página 268.

Zongyuan, L. Senanayake, S. Rodriguez, J. 2016. Elucidating the interaction between Ni and CeOx in ethanol steam reforming catalysts: A perspective of recent studies over model and powder systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, página 184.