

DESEMPEÑO CATALÍTICO DE NÍQUEL SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE CERIO EN LA REACCIÓN DE REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA Y DE SUBPRODUCTOS DE REACCIÓN

Barbagelata, Ignacio.¹

¹Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-UNL-CONICET

Director/a: Fornero, Esteban Luis

Codirector/a: Vecchiatti, Julia

Área: Ingeniería

Palabras claves: Hidrógeno, Energía, Selectividad, Desactivación.

INTRODUCCIÓN

La transición de una economía basada en combustibles fósiles no renovables a una basada en fuentes renovables es un gran desafío de la sociedad moderna. En ese contexto, la producción de hidrógeno a partir de (bio)etanol, que se obtiene principalmente de biomasa, es una alternativa atractiva debido a la relativamente alta relación hidrógeno-carbono, la no toxicidad y la facilidad de manipulación y almacenamiento del alcohol. Entre los procesos básicos considerados para la producción de H₂ a partir de etanol, el reformado con vapor de agua (ESR) es el más estudiado debido a su alto rendimiento de hidrógeno [Hou et al. 2015]. Los catalizadores más utilizados para dicho proceso están basados en metales como Co y/o Ni sobre un soporte oxidico, donde aquellos con buenas propiedades redox y básicos (como el CeO₂) destacan por su impacto sobre la estabilidad y selectividad. Subproductos tales como etileno, acetaldehído y acetona son comúnmente asociados a la acumulación de carbón sobre el catalizador [Kontchouo et al. 2023], lo que puede bloquear sitios activos y disminuir la actividad catalítica [Shi et al. 2022]. Así, la estabilidad catalítica asociada con la resistencia a la deposición de carbón durante ESR sigue siendo un reto de relevancia que justifica el esfuerzo científico conducente a dar respuestas a esta problemática.

OBJETIVOS

Evaluar el desempeño de un catalizador en forma de polvo basado en níquel soportado en óxido de cerio bajo condiciones de reformado de etanol con vapor de agua (ESR) y de reformado de subproductos de ESR (acetaldehído, etileno y acetona) con vapor de agua.

Título del proyecto: "Producción de Hidrógeno por Reformado de Etanol: Influencia de Características Físicoquímicas en la Formación/Remoción de Coque y Estabilidad Catalítica"

Instrumento: PICT-2020-SERIEA 00836 (2022-2024)

Año convocatoria: 2020

Organismo financiador: Agencia I+D+i, FONCyT

Director/a: Fornero Esteban



METODOLOGÍA

El catalizador de níquel soportado sobre ceria policristalina, 0,5 %p/p Ni/CeO₂, se sintetizó mediante impregnación a humedad incipiente. El procedimiento consistió en (i) tamizar el soporte, (ii) preparar la solución de níquel, (iii) impregnar la ceria (60 m²/g) con la solución (volumen y concentración calculadas para obtener un 0,5 %p/p de níquel en el catalizador), (iv) secar el precursor obtenido (120 °C, 12 h), y (v) calcinar el producto final (500 °C, 4 h).

El sistema experimental utilizado para las medidas de desempeño catalítico consiste en líneas de administración de gases que se conectan a un reactor tubular 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) o subproducto es suministrada mediante una bomba peristáltica (ISMATEC), que alimenta un evaporador operado a 230 °C. La mezcla gaseosa generada es arrastrada mediante un gas inerte (Ar), conectado a un controlador de flujo másico (Cole-Parmer). Además de la línea de gases reactivos (H₂O/C₂H₅OH/Ar), el sistema consta de una línea de barrido (Ar) y pretratamiento (H₂). El sistema analítico de detección y cuantificación está compuesto por dos cromatógrafos (Shimadzu-9A) conectados en serie. El primero, 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 segundo, 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. Cabe destacar que todas las líneas de gases están calefaccionadas, con el fin de evitar la condensación de agua, etanol y aquellos productos de reacción condensables en caso los hubiere.

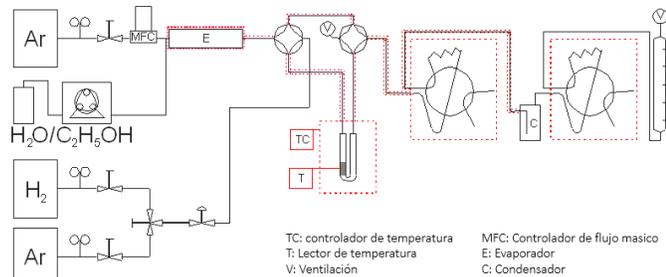


Figura 1: Diagrama del equipo de reacción.

Se evaluó el desempeño del catalizador en las reacciones de reformado de etanol, de acetona, de acetaldehído y de etileno con vapor de agua, bajo las siguientes condiciones: H₂O/reactivo = 6/1 mol/mol, T = 500 °C, tiempo = 4 h, 100 mg de catalizador diluido con cuarzo. Los caudales de reactivos se ajustaron para obtener 0,14 g_{Ni}.h/mol_{reactivo}. Previo a las medidas de actividad catalítica, el material se activó in situ bajo flujo de H₂ puro a 450 °C (60 min) seguido de una corriente de Ar (30 min) a la misma temperatura. Además, se realizaron blancos de reacción utilizando cuarzo (diluyente) y soporte puro (CeO₂).

Luego de cada experimento de evaluación de desempeño, se realizó la oxidación a temperatura programada (TPO) para cuantificar los depósitos de carbón en los catalizadores utilizados. Se utilizó 100 cm³/min de 20% O₂/Ar y una rampa de calentamiento de 10 °C/min de 30 a 700 °C. Se empleó el mismo equipo descrito anteriormente. La composición de los gases a la salida del reactor fue monitoreada continuamente por espectrometría de masas, registrando las siguientes señales de masa/carga (m/e): 18 (H₂O), 28 (CO), 32 (O₂), 40 (Ar) y 44 (CO₂).

Se utilizaron las siguientes ecuaciones para calcular conversión de reactivos y rendimiento a productos:

$$X_r = \frac{(m_r^{in} - m_r^{out})}{m_r^{in}} * 100$$

$$Y_{H_2} = \frac{m_{H_2}^{out}}{C_e * m_r^{in}} * 100$$

$$Y_i = \frac{n_{C_i} m_i^{out}}{n_{C_r} * m_r^{in}} * 100$$

Ecuación 1. Conversión de reactivos (%)

Ecuación 2. Rendimiento a hidrógeno:

Ecuación 3. Rendimiento al producto -i:

Donde: m_r^{in} = moles de reactivo a la entrada del reactor, m_r^{out} = moles de reactivo a la salida del reactor, $m_{H_2}^{out}$ = moles de hidrógeno a la salida del reactor, C_e = coeficiente estequiométrico que relaciona los moles de hidrógeno con respecto al reactivo en la reacción de reformado, n_{C_i} = cantidad de carbonos del producto formado, n_{C_r} = cantidad de carbonos en el reactivo, m_i^{out} = moles de producto a la salida del reactor.

CONCLUSIONES

En la Figura 2 se presenta la conversión de etanol y el rendimiento a hidrógeno bajo condiciones de reformado de etanol con vapor de agua (ESR) para Ni/CeO₂. Se puede observar que la conversión de etanol ($X_{C_2H_5OH}$) es cercana al 100% durante las 4 h bajo condiciones de reacción, por su parte el rendimiento a hidrógeno (Y_{H_2}) inicia en 90% y decrece hasta valores próximos al 70%. La Figura 3 exhibe los distintos productos con contenido de carbón para ESR. Se destaca el dióxido de carbono como principal producto de reacción (70-60 %), lo que indica que el catalizador está reformando el etanol ($C_2H_5OH + 3 H_2O \rightarrow 6 H_2 + 2 CO_2$). Es preciso destacar en este punto que el CeO₂ convierte el 100% del etanol durante 4 h bajo las mismas condiciones, sin ninguna desactivación; los rendimientos a hidrógeno rondan el 20%, y el principal producto con contenido de carbón es el etileno (40 a 60%).

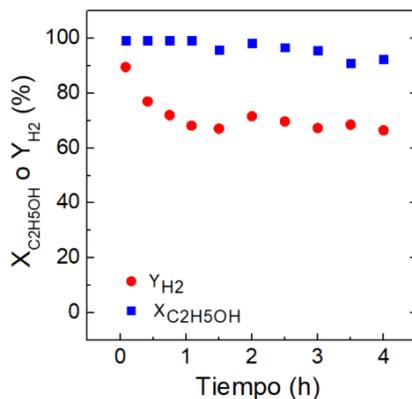


Figura 2: Conversión de etanol y rendimiento a hidrógeno bajo condiciones de ESR con Ni/CeO₂.

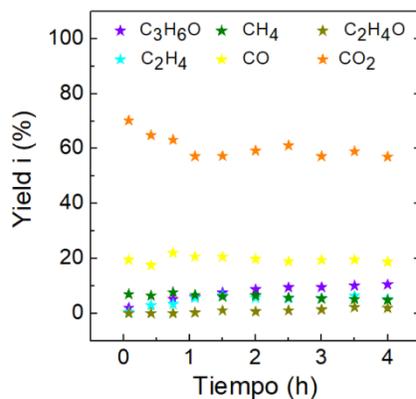


Figura 3: Productos de reacción con contenido de carbón bajo condiciones de ESR con Ni/CeO₂.

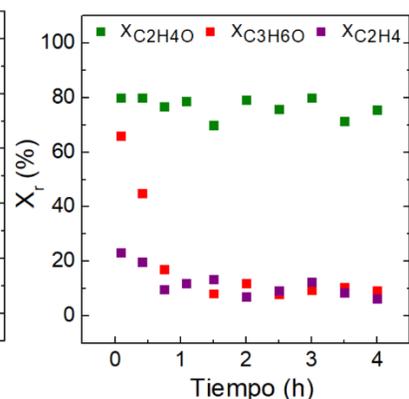


Figura 4: Conversión de acetona, acetaldehído y etileno bajo condiciones de reformado con Ni/CeO₂.

En la Figura 4 se presentan las conversiones de acetona, acetaldehído y etileno durante la reacción de reformado de dichos reactivos empleando Ni/CeO₂. Se destaca que, a diferencia del ESR, las conversiones son menores al 100%, y para el caso de reformado de acetona decae rápidamente hasta valores cercanos al 10% indicando una desactivación casi completa del catalizador. Para los tres experimentos, los principales productos de reacción obtenidos con el catalizador fueron CO₂, CO y CH₄.

Con el soporte desnudo, CeO₂, se observó lo siguiente bajo condiciones de reformado de C₂H₄O, C₃H₆O y C₂H₄ (figuras no mostradas por razones de espacio): (i) X_{C₂H₄O} ~ 80 % (sin desactivación), acetona el principal producto; (ii) X_{C₃H₆O} ~ 60-40 % (algo de desactivación), acetaldehído el principal producto; (iii) prácticamente no se convierte etileno.

Por último, la Figura 5 muestra los resultados de combustión del carbón acumulado en la superficie de Ni/CeO₂ luego de 4 h a 500 °C bajo condiciones de reacción. Se observan diferencias en cuanto a la temperatura a la cual se produce el pico de combustión y también las cantidades de CO₂ liberado. La cantidad de carbón acumulada en la superficie del catalizador fue aproximadamente tres veces mayor bajo condiciones de reformado de acetaldehído y dos veces mayor bajo condiciones de reformado de acetona comparando con la cantidad para ESR, y prácticamente no se acumuló carbón bajo condiciones de reformado de etileno. En el soporte desnudo se acumuló una cantidad similar bajo condiciones de reformado de acetaldehído, y tres veces menos para el reformado de acetona, comparando con Ni/CeO₂.

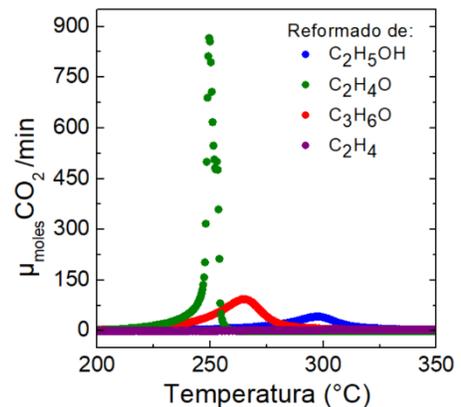


Figura 5: Oxidación a temperatura programada para Ni/CeO₂.

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que el subproducto etileno no produce acumulación de carbón ni desactivación en el catalizador de Ni/CeO₂ o en el soporte, bajo las condiciones empleadas en este estudio. Por otro lado, el subproducto acetaldehído se acumula tanto en la superficie del catalizador como del soporte, pero no causa una desactivación significativa de los mismos. En contraste, si bien la acetona produce menor acumulación de carbón en comparación con el acetaldehído, genera una desactivación drástica en el catalizador de Ni/CeO₂. En otras palabras, la acetona es el subproducto que afecta en mayor medida la estabilidad del catalizador bajo condiciones de reacción.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Hou, T; Zhang, S; Chen, Y; Wang, D; Cai, W. 2015. Hydrogen production from ethanol reforming: catalysts and reaction mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 132-148.

Kontchouo, F.M.B; Shao, Y; Zhang, S; Gholizadeh, M; Hu, X. 2023. Steam reforming of ethanol, acetaldehyde, acetone, and acetic acid: understanding the reaction intermediates and nature of coke. *Chemical Engineering Science*, 265, 118257-118268.

Shi, K; An, X; Wu, X; Xie, X. 2022. Modification strategies for enhancing anti-coking of Ni-, Co-based catalysts during ethanol steam reforming: a review. *International journal of hydrogen energy*, 47, 39404-39428.