

HIDRÓGENO A PARTIR DEL REFORMADO DE GLICERINA

María Laura Barbelli, Ivana N. Buffoni, Francisco Pompeo, Gerardo F. Santori, Nora N. Nichio

PIDCAT, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 1 esq. 47, 1900 La Plata, Argentina.

CINDECA, Facultad de Cs. Exactas, UNLP-CONICET, 47 N° 257, 1900 La Plata, Argentina.

*E-mail: nnichio@quimica.unlp.edu.ar

INTRODUCCION

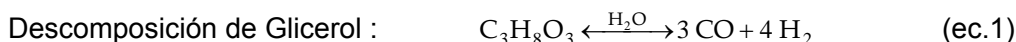
El H₂ ha sido identificado como el vector de energía ideal para suministrar energía sustentable, debido a su aplicación en celdas de combustible, generando energía eléctrica con alta eficiencia. Las dificultades para el almacenamiento de hidrógeno en cantidades importantes, lleva a la necesidad de su generación "in situ" o generación interna.

El gas natural representa la fuente actual más económica y viable para producir hidrógeno a gran escala por vaporeformación o "steam reforming", proceso que contribuye con la emisión de gases de efecto invernadero. En este sentido, la producción de H₂ a partir de fuentes renovables como la biomasa tendrá un importante efecto sobre lo ambiental, debido a la menor emisión de gases de efecto invernadero. Dentro de las materias primas disponibles provenientes de biomasa, el glicerol es una alternativa interesante debido a su alto contenido en H₂, no es tóxica, y de sencillo manejo y almacenamiento. El glicerol es el principal subproducto en la producción de biodiesel de primera generación a partir de la transesterificación de aceites vegetales. El glicerol también puede provenir de la fermentación de azúcares o por conversión de la lignocelulosa.

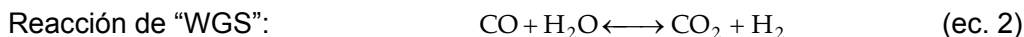
Entre los procesos de obtención de H₂ a partir de glicerol, se encuentran en fase de estudio:

- Reformado con vapor (endotérmico), (T > 400°C) [1-5]
- Reformado en fase líquida (altas presiones), (T < 300°C) [4, 6-8]
- Oxidación Parcial o Gasificación (con o sin catalizador), (T ≈ 1000°C) [9, 10]
- Reformado autotérmico (oxidación parcial + steam reforming), (550°C < T < 850°C) [10-13]
- Reformado con agua supercrítica (muy alta presión), (T > 374°C) [14, 15]
- Conversión fotocatalítica, (T ≈ 25°C) [16]

El reformado con vapor de glicerol puede llevarse a cabo a presión atmosférica, lo que favorece la selectividad a hidrógeno comparada a la obtenida con el reformado en fase acuosa. La conversión a gas de síntesis es posible mediante la reacción de descomposición de glicerol:



La máxima cantidad de H₂ es 4 moles de H₂ por mol de glicerol. Sin embargo, en condiciones de reformado con vapor, la reacción de gas de agua ("WGS") podría ocurrir simultáneamente y se podrían generar 7 moles de H₂, de acuerdo a las ecuaciones:



Por otra parte, el reformado en fase líquida (APR), representa una alternativa interesante debido a las menores temperaturas de reacción y a que el hidrógeno obtenido presenta menor contenido de CO en la corriente de salida (<1000 ppm). Otra ventaja es la eliminación de la vaporización de la solución acuosa del hidrocarburo oxigenado, lo cual reduce el consumo

energético. Debido a la menor temperatura de reacción se favorece la reacción de gas de agua (WGS) reduciendo el contenido de CO, y se minimizan las reacciones de descomposición de los compuestos oxigenados.

Los catalizadores sólidos son productos de tecnología avanzada, de muy elevado valor estratégico y económico. Las investigaciones en catálisis se caracterizan por su dinamismo, que permiten introducir modificaciones en las formulaciones de materiales o en las condiciones operativas, que conducen a la optimización de procesos existentes o dan lugar a nuevas tecnologías.

En este trabajo se estudia la formulación de catalizadores de Ni y Pt con diferentes soportes, para conducir la reacción de reformación del glicerol a niveles térmicos menores a la gasificación no catalítica de la biomasa (550-750°C).

EXPERIMENTAL

Los catalizadores de Pt y Ni estudiados en este trabajo fueron preparados por métodos de impregnación a humedad incipiente e intercambio iónico, utilizando como soporte SiO₂ Degussa (Aerosil 200, de 200 m²g⁻¹) y γ-Al₂O₃ (Cyanamid Ketjen) de 184 m²g⁻¹.

Las medidas de tamaño medio de partícula determinadas por TEM se obtuvieron en un equipo TEM JEOL 100 C, operado a 200 KV.

Las medidas de quimisorción de H₂ fueron realizadas en un equipo dinámico con detector TCD. A partir de la cantidad de hidrógeno consumida se estimaron las dispersiones, asumiendo una estequiometría de adsorción H/Me=1 (Me=Pt, Ni).

El equipo experimental utilizado para los ensayos de la reacción de reformación de glicerol con vapor consiste de un reactor de lecho fijo construido en cuarzo (8 mm de diámetro interno) operado isotérmicamente a presión atmosférica. Se alimentó al reactor una solución acuosa al 10% p/p de glicerol por medio de una bomba HPLC Waters 590, y se utilizó nitrógeno como gas de barrido. La solución líquida de alimentación ingresa al evaporador, que consiste en un tubo de cuarzo de 6 mm de diámetro con relleno de cuarzo calefaccionado por un horno eléctrico. A la salida del evaporador, esta corriente es diluida con N₂, ingresando al reactor. La salida del reactor se conecta a un separador de fases. La composición de los gases fue determinada por cromatografía gaseosa con detector TCD y las muestras líquidas fueron analizadas por cromatografía gaseosa con detector FID y CG/MS.

La conversión de glicerol a productos gaseosos (X_G%) está calculada en base a los productos gaseosos de acuerdo a la siguiente expresión:

$$X_G \% = \frac{\text{moles de C en productos gaseosos}}{3 \times \text{moles de glicerol en la alimentación}} \times 100$$

La conversión de glicerol a productos líquidos se indica como X_L % y fue calculada de acuerdo a la siguiente expresión:

$$X_L \% = \left(\frac{\text{moles de glicerol en la alimentación} - \text{moles de glicerol en productos líquidos}}{\text{moles de glicerol en la alimentación}} \right) \times 100 - X_G \%$$

La distribución de productos gaseosos se calculó como %mol/mol en base seca.

El equipo experimental utilizado para el estudio de la reacción APR consiste en un reactor tipo Batch de acero inoxidable de 100 ml de capacidad, que puede operar a altas presiones (marca HIP), calefaccionado por medio de un horno eléctrico y provisto de agitación magnética. Se estudió la reacción en un rango de temperatura de 200 a 250 °C y presiones de hasta 45 atm.

La composición de los productos gaseosos se determinó por CG/TCD, y los productos en fase líquida fueron identificados por CG/MS y cuantificados por CG/FID.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Preparación de los catalizadores

En la Tabla I se presentan los catalizadores estudiados, su denominación y algunos resultados correspondientes a la caracterización. Los resultados de las medidas TEM, indican que la distribución de tamaños de partículas es muy estrecha y centrada en alrededor de 2-3 nm.

Los resultados de quimisorción de hidrógeno por el método de pulsos (Tabla I), revelan que las muestras de Pt presentan mayor dispersión metálica que las de níquel.

TABLA I
CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Catalizador	Contenido metálico (% p/p)	d_{TEM} (nm)	H/Me (Pt, Ni)
Pt1/SiO ₂	1	2.4	0.60
Pt2/SiO ₂	2	2.2	0.60
Pt1/ γ -Al ₂ O ₃	1	1.8	0.80
Pt2/ γ -Al ₂ O ₃	2	n.d.	n.d.
Ni2/SiO ₂	2	3.0	0.20
Ni5/SiO ₂	5	n.d.	n.d.
Ni5/ γ -Al ₂ O ₃	5	n.d.	n.d.
Pt0.5Ni2/SiO ₂	0.5%Pt-2%Ni	n.d.	n.d.

n.d: aún no determinado.

Reformado con vapor

Se analizó el efecto del tiempo espacial ($[\tau]$ = caudal másico total/gramo de catalizador) en el rendimiento de la reacción. La Figura 1 muestra el efecto de τ sobre la conversión y la

selectividad a productos gaseosos para Pt1/SiO₂ a 350°C.

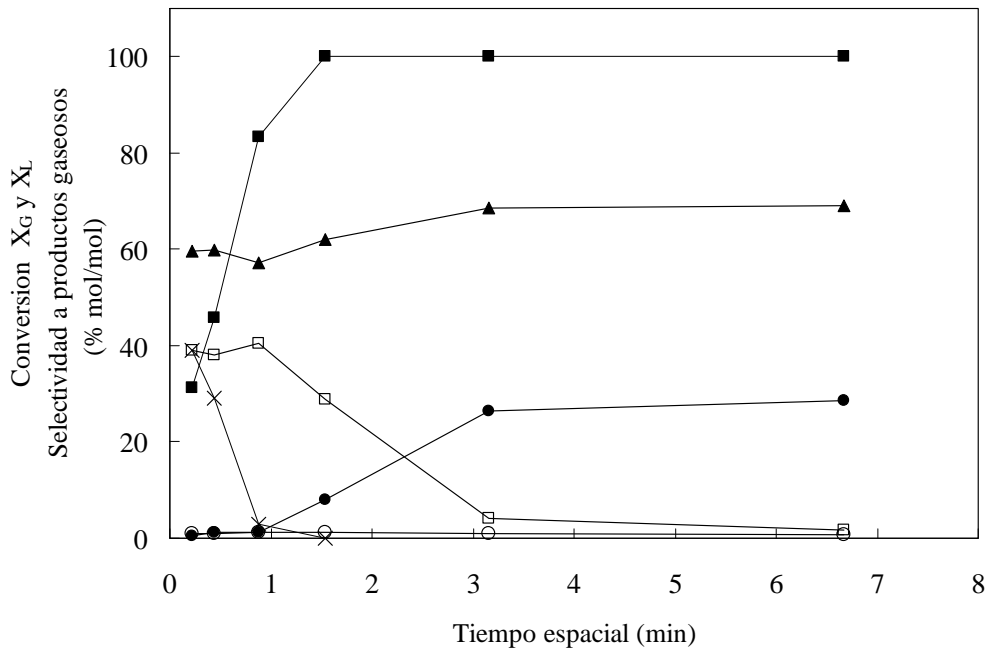


FIGURA 1. Resultados de actividad para PtSiO₂ at 350°C. Conversión a productos gaseosos: (■) X_G %, conversión a productos líquidos: (x) X_L%. Selectividad a productos gaseosos (%mol/mol): (▲) H₂, (□) CO, (●) CO₂, (○) CH₄. Datos tomados luego de 1 hora de operación.

Se puede observar que para τ mayores a 1,5 min se puede alcanzar la conversión total de glicerol a productos gaseosos. Respecto a la distribución de estos productos, el CO aparece como producto primario. A medida que el tiempo espacial aumenta desde 1,5 min se observa el aumento de CO₂ e H₂, mientras el CO disminuye. El CH₄ se mantiene sin cambios notables. Esto podría estar evidenciando la contribución de la reacción de WGS (ec.2). Con un $\tau = 6,7$ min, se obtiene una la relación H₂/CO₂=2,4, valor muy cercano a la relación H₂/CO₂=2,33 de la reacción de reformado con vapor correspondiente a la ec.3
 Los productos de reacción identificados en la fase líquida permitieron proponer un esquema de reacciones, tal como se esquematiza en la Figura 2.

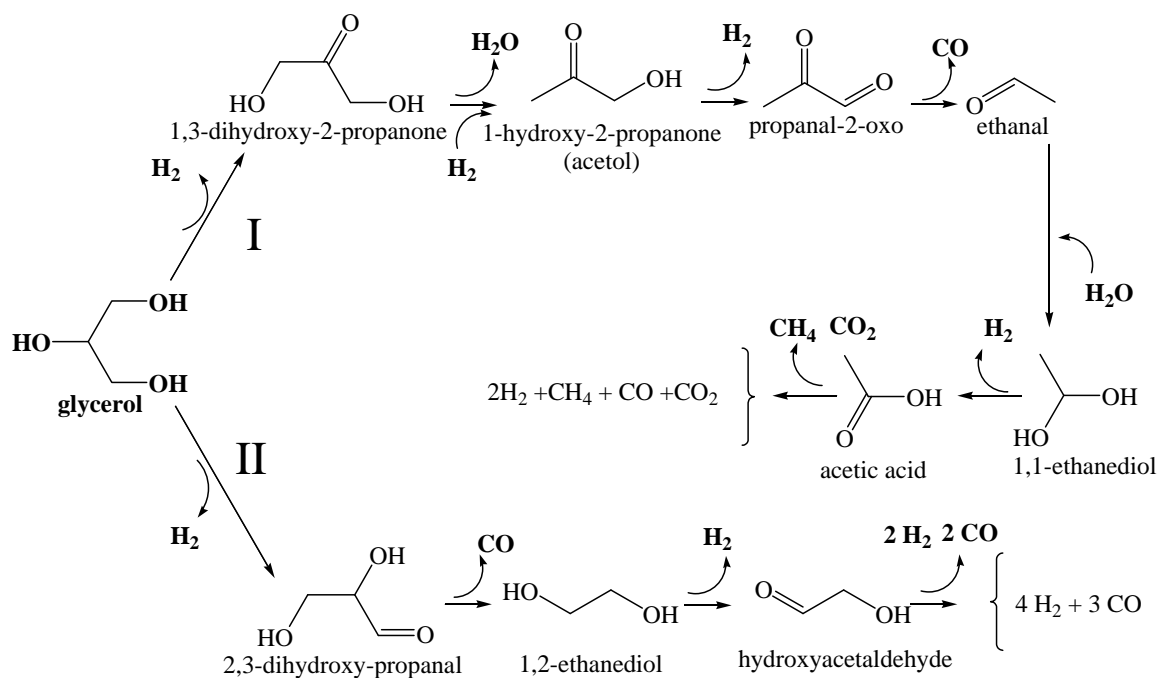


FIGURA 2. Esquema de reacción del reformado con vapor de glicerol para la producción de H_2 .

El primer paso involucraría una etapa de deshidrogenación, que conduce a la formación de 1,3-dihidroxi-2-propanona, o 2,3-dihidroxi-propanal. A partir de este punto se podría dar lugar a 2 vías, camino [I] o [II]. La ruta [I] del esquema de la Figura 2, indicaría que luego de la quimisorción de la molécula de glicerol sobre el catalizador, por una etapa de deshidratación se llega al 1-hidroxi-2-propanona (acetol) y por una posterior deshidrogenación al 2-oxo-propanal. Posteriormente comenzarían las etapas de ruptura de enlaces C-C y C-O. Debido al bajo contenido de CH_4 , es posible pensar que la ruptura C-C predomina a la ruptura C-O. La ruta [II] involucra ruptura de enlaces C-C y deshidrogenaciones, lo que da lugar a H_2 y CO . Según nuestros resultados, la menor presencia del intermediario 2,3 dihidroxipropanal podría indicar la mayor velocidad relativa de las etapas de la vía II. Esta ruta [II] también permitiría explicar el bajo contenido de CO_2 y CH_4 en los productos gaseosos. A partir de estos primeros resultados, se seleccionó una condición operativa para comparar los resultados de actividad de todos los catalizadores estudiados (tabla II).

TABLA II
RESULTADOS DE ACTIVIDAD EN LA REACCIÓN DE REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL.

Catalizador/ (Temp °C)	τ (min)	r(*)	X G (%)	Distribución de productos gaseosos (%) en base seca			
				H ₂	CO	CO ₂	C H ₄
Pt1/SiO ₂ (350°C)	0.	3	8	57.	40.	1.1	1.
	88	3.3	5	24	39	5	22
Pt1/SiO ₂ (350°C)	6.	3	1	69.	1.6	28.	0.
	00	3.3	00	00	0	60	80
Pt1/SiO ₂ (450°C)	0.	3	1	58.	39.	1.3	0.
	88	9.1	00	04	92	1	73
Pt1/ γ -Al ₂ O ₃ (350°C)	6.	n.	7	61.	38.	----	---
	00	d.	.5	10	90		--
Pt2/SiO ₂ (350°C)	0.	1	1	62.	22.	14.	0.
	88	9.5	00	28	41	45	86
Pt2/SiO ₂ (450°C)	0.	1	1	70.	6.4	23.	0.
	88	9.5	00	00	0	14	46
Ni5/SiO ₂ (350°C)	0.	3.	5	60.	28.	9.7	1.
	88	53	3	82	41	1	06
Ni5/SiO ₂ (450°C)	0.	4.	7	69.	3.5	25.	1.
	88	30	0	53	6	05	86
Pt0.5Ni2/SiO ₂ (450°C)	0.	1	8	60.	29.	7.1	2.
	88	2.25	5	56	85	1	48

El catalizador Pt1/ γ -Al₂O₃ con propiedades ácidas en el soporte presentó baja conversión a gases, alta conversión a productos líquidos (82.5 %) y rápida desactivación. Los sitios ácidos de la γ -Al₂O₃ conducen a la formación de productos laterales debido a reacciones de deshidratación y condensación, que conducen a la formación de coque y a la rápida desactivación del catalizador.

De la Tabla II se observa que la velocidad de reacción expresada por metal expuesto es un orden de magnitud mayor para el Pt respecto del Ni. Sin embargo aún con menor nivel de conversión el Ni permite obtener mejor selectividad a H₂ y CO₂.

A igual nivel de conversión a gases (\approx 81-85%) se puede observar que la mejor selectividad a H₂ y CO₂ se obtiene con el catalizador bimetalico Pt0.5Ni2/SiO₂. Esto podría indicar la contribución de los sitios de Ni para la reacción WGS.

El catalizador bimetalico Pt0.5Ni2/SiO₂ y Ni5/SiO₂ tienen una cantidad de sitios metálicos superficiales similar, sin embargo el Pt0.5Ni2/SiO₂ presentó mayor actividad, lo cual resulta razonable debido a la presencia de Pt.

Reformado en fase líquida (APR).

En la Tabla III se muestran los resultados de actividad de todos los catalizadores estudiados en la reacción APR. A diferencia de lo que ocurre en el reformado con vapor, el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ presentó la mayor conversión a gases. Los productos principales en la fase gaseosa fueron H₂ y CO₂. Sin embargo, con los catalizadores de Ni se evidencia una mayor contribución de la reacción de metanación.

TABLA III. RESULTADOS DE ACTIVIDAD EN LA REACCIÓN APR.

Catalizador	Conversión a gases (X _G %)	Conversión total %	Distribución de productos gaseosos (%) en base seca			
			H ₂	CO ₂	CH ₄	CO
Pt2/γ-Al ₂ O ₃	34	84	67	30	3	---
Pt2/SiO ₂ por intercambio	11	72	67	30	3	---
Pt2/SiO ₂ por impregnación	3	42	67	32	1	---
Ni5/γ-Al ₂ O ₃	16	68	38	45	16	1

Temperatura= 250°C, muestras analizadas a 2 horas de reacción, presión inicial de N₂ = 12 atm.

Comparando estos resultados con los obtenidos en el reformado con vapor, es posible observar que en la reacción APR se observa menor contenido de CO. Los productos en la fase líquida en la reacción APR que fueron identificados son: acetol, propilenglicol, 1-propanol, etilenglicol, etanol y ácido acético. Estos productos líquidos difieren notablemente de los obtenidos en el reformado con vapor y corresponden fundamentalmente a reacciones de hidrogenación y deshidratación.

CONCLUSIONES

En este trabajo se han estudiado diferentes catalizadores de Ni y Pt soportados sobre SiO₂ y γ-Al₂O₃, para la reacción de reformado de glicerol con vapor y APR a temperaturas inferiores a la gasificación convencional de biomasa. El análisis de los productos líquidos en los ensayos a conversión parcial de glicerol, permitió establecer un esquema de reacción para el reformado con vapor. En esta reacción los sistemas de Pt/SiO₂ mostraron mayor actividad que los sistemas a base de Ni/SiO₂.

En la reacción APR el catalizador Pt/γ-Al₂O₃ mostro la mayor actividad con alto rendimiento a hidrógeno.

Actualmente se están llevando a cabo estudios de estabilidad de los catalizadores.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el financiamiento recibido por la ANPCyT PICT N° 1962 y al CONICET PIP 542.

REFERENCIAS

- [1] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, Y. Xu, W. Shen. *Int J. Hydrogen Energy* (2007); 32(13):2367–73.
- [2] T. Hirai, N. Ikenaga, T. Mayake, T. Suzuki. *Energy Fuel* (2005);19: 1761–2.
- [3] S. Adhikari, S. Fernando, SDF. To, R.M. Bricka, PH. Steele, A. Haryanto. *Energy Fuel* (2008);22(2):1220–6.

- [4] A. Iriondo, VL. Barrio, JF Cambra, PL Arias, MB Guemez, RM Navarro. *Top Catal* (2008);49:46–58.
- [5] RR. Soares, DA. Simonetti, JA Dumesic. *Angew Chem Int Edit* (2006);45:3982–5.
- [6] RD. Cortright, RR. Davda, JA. Dumesic. *Nature* (2002);418:964–6.
- [7] K. Lehnert, P. Claus. *Catal Commun* (2008);9:2543–6.
- [8] N. Luo, X. Fu, F. Cao, T. Xiao, PP. Edwards. *Fuel* (2008);87:3483–9.
- [9] T. Valliyappan, D. Ferdous, NN. Bakhsi, AK. Dalai. *Top Catal* (2008);49:59–67.
- [10] PJ. Dauenhauer, JR. Salge, LD. Schmidt. *J Catal* (2006);244:238–47.
- [11] AMD. Douette, SQ. Turn, W. Wang, VI. Keffer. *Energy Fuel* (2007);21: 3499–504.
- [12] SM. Swami, MA. Abraham. *Energy Fuel* (2006);20:2616–22
- [13] C. Rioche, S. Kulkarni, FC. Meunier, JP. Breen, R. Burch. *Appl Catal B: Environ* (2005);61(1–2):130–9.
- [14] A. Loppinet-Serani, C. Aymonier, F. Cansell. *Chem Sus Chem* (2008);1:486–503.
- [15] AJ. Byrd, KK. Pant, RB. Gupta. *Fuel* (2008);87:2956–60.
- [16] H. Hori, K. Koike, *Energy & Fuels* (2005), 19, 2209-2213.