

DETERMINACION DEL ESQUEMA DE REACCION PARA EL REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL EMPLEANDO Rh(1%)/Mg₂Al₂O₄/Al₂O₃

Cecilia Graschinsky, Jorgelina Lupiano Contreras, Eduardo Poggio, Miguel Laborde, Norma Amadeo

Laboratorio de Procesos Catalíticos, Dpto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UBA. Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria (1428) CABA.
norma@di.fcen.uba.ar

Introducción.

El hidrógeno es uno de los gases más empleados en la industria química y petroquímica [1].

El hidrógeno puede ser obtenido a partir de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. Ésta es una reacción fuertemente endotérmica a la cual debe suministrarse energía. Esta energía puede ser proporcionada co-alimentando O₂ junto con el etanol y el agua, de manera que parte del etanol se queme liberando energía [2], proceso conocido como reformado autotérmico de etanol.

Los catalizadores basados en Rh han presentado buena actividad y selectividad a H₂, además son estables en presencia de O₂ [3,4].

En este trabajo se presentan los resultados de los ensayos cinéticos realizados con el catalizador Rh(1%)/MgAl₂O₄/Al₂O₃. Se presenta el esquema de reacción que describe los resultados hallados.

Experimental

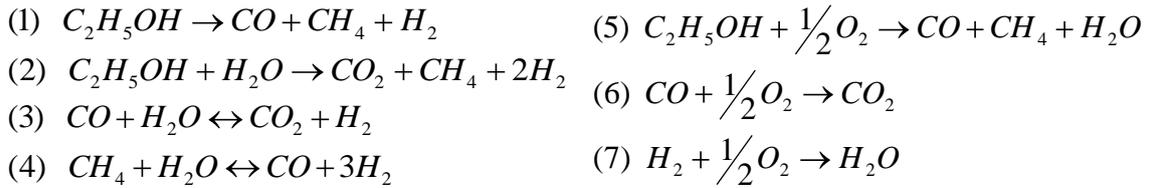
El procedimiento experimental completo y las características del catalizador fueron descritos en detalle por Aupetre y col. [5].

Las medidas cinéticas se llevaron a cabo en un equipo de flujo convencional escala laboratorio. La relación molar agua-etanol (R) fue 5.5 mol_{agua}·mol_{et}⁻¹, la relación O₂-etanol se varió entre 0 y 1,2 mol_{O₂}·mol_{et}⁻¹, la temperatura del lecho entre 673 K y 873 K y la masa de catalizador entre 2 y 10mg.

La condición de estado estacionario fue alcanzada aproximadamente luego de 1h de reacción. En todas las experiencias el balance de carbón fue satisfactorio, dentro del error experimental, por lo que se garantizó la no formación de carbón y la estabilidad del catalizador durante el tiempo que dura un experimento (8h).

Resultados y Discusión

En ausencia de O₂ las condiciones son las correspondientes al reformado con vapor de agua y el esquema de reacciones fue determinado en un estudio previo empleando el mismo catalizador [6] ((1)-(4)). Con el agregado de O₂ a la mezcla reaccionante se agregan las reacciones (5)-(7).



Se observa en la **Figura 1** que la conversión de etanol aumenta lo que podría deberse a la reacción (5) que consume etanol. En concordancia el rendimiento a H_2 disminuye por la creciente importancia de la reacción (5) que no produce H_2 , respecto a las reacciones (1) y (2) y/o por el consumo del mismo mediante su oxidación (7).

La disminución en el rendimiento a CO y el aumento en el rendimiento a CO_2 podrían explicarse considerando la ocurrencia de las reacciones de oxidación de CO a CO_2 (6) y/o la reacción WGS (3).

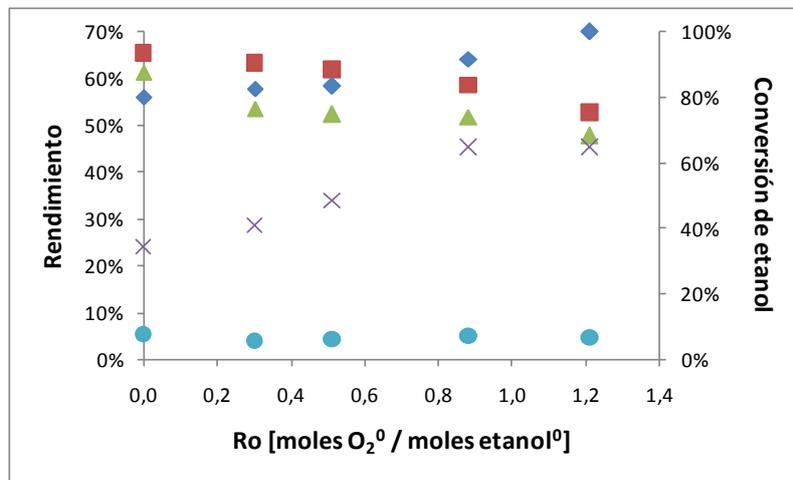


Figura 1. Efecto de la concentración de O_2 en la alimentación. $R = 5,5$; $\tau_{et} = 23 \text{ g}_{cat} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}_{et}^{-1}$; $T = 873\text{K}$. ($\diamond X_{et}$, $\square H_2$, $\triangle CO$, $\times CO_2$, $\bullet CH_4$)

Como el CH_4 se produce tanto por la reacción (1) como por la (5) no se observa influencia de la concentración de O_2 sobre el metano producido.

En la **Figura 2** puede observarse que tanto la conversión como el rendimiento a H_2 aumentan con el tiempo de residencia. A bajos tiempos de residencia el CO se produce tanto por la reacción (1) como por la reacción (5). A medida que aumenta el tiempo se hacen más importantes las reacciones (1) a (3) frente a las reacciones (5) a (7) debido a que el O_2 se ha consumido totalmente. Esto explicaría el máximo en el rendimiento a CO frente al tiempo de residencia.

El CO_2 producido aumenta siempre con el tiempo de residencia, esto se debe a que el CO_2 es producto final, se produce tanto por la reacción (6) como por la reacción (3).

El rendimiento a CH_4 si bien es muy bajo, cae monótonamente con el tiempo de residencia. Esto se debe a que el mismo se consume mediante la reacción (4), que si bien es una reacción de equilibrio se encuentra muy desplazada hacia productos.

Las reacciones (1), (4) y (5) generan CO, esto explica las altas cantidades relativas de CO producido respecto de CO_2 .

En la **Figura 3** se observa que la conversión de etanol aumenta monótonamente, lo mismo que el rendimiento a hidrógeno, que crece conforme aumenta la temperatura. La conversión es significativa para la menor temperatura (400°C), no obstante la producción de hidrógeno es casi nula. Por otro lado, a bajas temperaturas existe formación neta de agua. Por lo que a menores temperaturas, predomina la reacción de

oxidación de etanol (5) y no es posible descartar la oxidación de hidrógeno (7).

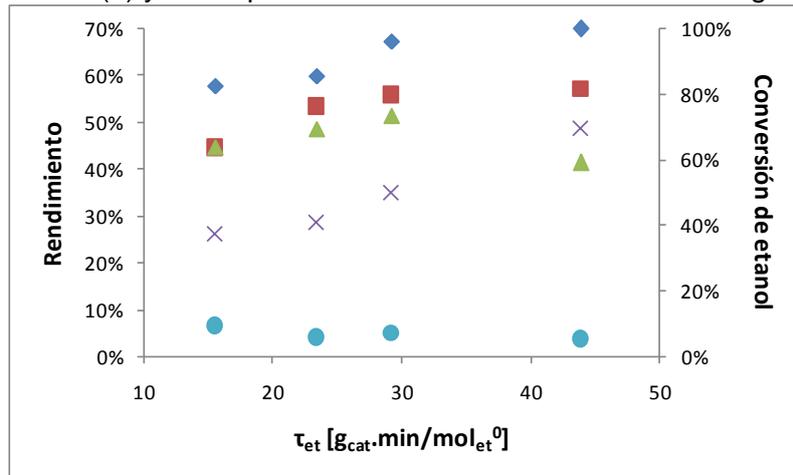


Figura 2. Distribución de productos. R = 5,5; Ro = 0,6; T = 873K. (◆ X_{et}, ■ H₂, ▲ CO, × CO₂, ● CH₄)

El aumento de la temperatura favorece las reacciones que producen CO: descomposición de etanol (1) y MSR (4). El rendimiento a CO₂ se mantiene aproximadamente constante a temperaturas inferiores a 500°C, lo que revela que no existe contribución de la oxidación de CO a CO₂ (6). El crecimiento más pronunciado a mayores temperaturas se justifica por la mayor importancia de la reacción de WGS (3). Dado que el CO se consume en esta reacción, se espera una reducción en la velocidad de crecimiento de su rendimiento, tal como se observa en el gráfico presentado. El rendimiento a CH₄ disminuye con la temperatura, debido a que se consume mediante la MSR (4). El consumo de CH₄ es más marcado a partir de 500°C.

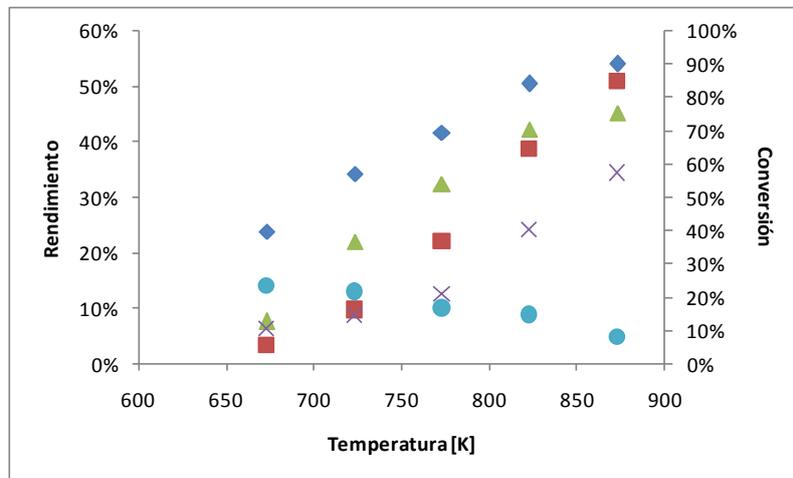
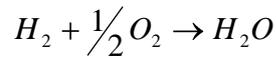
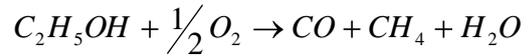
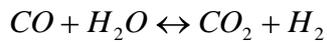
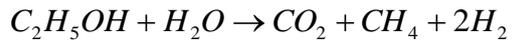


Figura 3. Efecto de la temperatura. R = 5,5; $\tau_{et} = 23 \text{ g}_{cat} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}_{et}^{-1}$; Ro=0,6. (◆ X_{et}, ■ H₂, ▲ CO, × CO₂, ● CH₄)

Conclusiones

El esquema de reacción para el reformado oxidativo de etanol sobre el catalizador Rh(1%)/MgAl₂O₄/Al₂O₃ es el siguiente:



Además,

- Para altos valores de Ro predominan las reacciones de oxidación sobre las reacciones de reformado.
- Del análisis a distintos tiempos de residencia se desprende que a las reacciones de oxidación se agotan en la primera parte del reactor.

Referencias

1. Laborde, M.A., y Rubiera González, F. en "La Energía del Hidrógeno" (Ed. CYTED) Buenos Aires, 2010.
2. Ni, M., Leung, D.Y.C., y Leung, M.K.H. *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 3238 (2007).
3. Cavallaro, S., Chiodo, V., Vita, A. y Freni, S. *J. Power Sources*, 123, 10 (2003).
4. Gutierrez, A., Karinen, R., Airaksinen, S., Kaila, R. y Krause, A. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 8967 (2007).
5. Aupretre, F., Descorme, C., Duprez, D., Casanave, D., y Uzio, D. *J. Catal.* 233, 464 (2005).
6. Grashinsky, C., Laborde, M.A., Amadeo, N., LeValant, A., Bion, N., Epron, F., y Duprez, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 12383 (2010).