

ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DE Ni/Al₂O₃ DURANTE EL REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Esteban A. Sanchez, Raúl A. Comelli.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE (FIQ-UNL, CONICET),
Santiago del Estero 2654, S3000AOJ - Santa Fe, Argentina.
esanchez@fiq.unl.edu.ar

Introducción

La energía del hidrógeno presenta grandes ventajas frente a combustibles fósiles, principalmente por eficiencia y beneficios ambientales, y su creciente demanda convierte a la biomasa como materia prima alternativa y renovable para generarlo [1-2]. El glicerol, subproducto del biodiesel, es un sustrato biorenovable para producir hidrógeno mediante procesos como reformado con vapor, usando catalizadores Ni/Al₂O₃. Estos materiales presentan adecuada actividad y selectividad para producir hidrógeno, siendo su principal inconveniente la formación de productos intermedios que generan depósito carbonoso. Al evaluar varios catalizadores, Ni/Al₂O₃ alcanzó mejor comportamiento, con 65% del máximo rendimiento de H₂ teórico [3]. El reformado con vapor del glicerol con Rh o Ni sobre Al₂O₃, mostró que el depósito carbonoso fue formado a partir de olefinas producidas por descomposición térmica del triol, siendo la generación de carbón la que disminuyó la estabilidad del catalizador a temperaturas superiores a 650°C [4]. Materiales promovidos con metales nobles exhibieron mejor estabilidad que los no promovidos, aumentando rendimiento a H₂ y conversión de glicerol, observándose menor formación de depósito carbonoso [5]. El objetivo es analizar el proceso de desactivación que ocurre durante el reformado con vapor de glicerol pro-análisis (GPA) y amarillo (GA), utilizando Ni/Al₂O₃.

Experimental

**Catalizador:* Ni impregnado sobre γ -Al₂O₃, empleando la técnica de humedad incipiente con una solución de Ni(NO₃)₂·6H₂O de concentración adecuada para obtener 5,1% p/p de metal. La muestra fue secada a 110°C e identificada como Ni(5,1)/Al₂O₃.

**Caracterización:* la reducibilidad de las especies níquel se estudió por RTP, las frecuencias de los grupos químicos presentes por FTIR y la presencia de estructuras cristalinas mediante DRX.

**Evaluación catalítica:* realizada en un reactor de lecho fijo, flujo continuo descendente, controlado térmicamente, con un vaporizador previo y un condensador luego del reactor. Las condiciones operativas fueron 700°C, 1 atm, WHSV 5 h⁻¹, flujo de solución acuosa de glicerol (70% p/v) 0,17 ml min⁻¹ y relación molar agua:glicerol 3:1; la reacción se condujo en ciclos de 12 h, con regeneración intermedia. Se comparó el desempeño catalítico al alimentar GPA y GA. El seguimiento de la reacción fue por cromatografía gaseosa, usando detectores TCD y FID, con columnas rellenas y capilares, respectivamente.

**Evaluación del depósito carbonoso:* mediante OTP, regenerando el material luego de cada ciclo de reacción en corriente He-Aire (50-50) para recuperar la actividad catalítica.

Resultados y Discusión

La caracterización RTP mostró como principal especie NiO, apareciendo NiAl₂O₄ en proporción intermedia, siendo ambas difíciles de reducir. Por FTIR se observó grupos OH en γ -Al₂O₃ y especies Ni en el catalizador que disminuyen la hidratación superficial del

soporte. Los resultados DRX fueron similares entre catalizador y soporte, posiblemente por la baja carga de Ni que dificultó la detección de NiAl_2O_4 y NiO [6].

El comportamiento catalítico en el primer ciclo de 12 h de reacción, mostró que las fracciones de H_2 y CO_2 crecieron suavemente las primeras horas y luego disminuyeron lentamente; la fracción de CO alcanzó un mínimo alrededor de 2 h, mientras CH_4 aumentó suavemente. Este comportamiento se asoció al tiempo necesario para que el catalizador alcance su mayor actividad, que luego decrece debido a la formación de depósito carbonoso. Al inicio del segundo ciclo, la fracción de H_2 fue mayor que al inicio del primero, disminuyendo continuamente y alcanzando valores similares al primer ciclo. CO y CH_4 aumentaron con el tiempo, siendo menores a las del primer ciclo; CO_2 se incrementó respecto al ciclo anterior, y fue máximo a 5 h. En el segundo ciclo la regeneración fue efectiva, siendo posible recuperar la actividad catalítica.

Las diferencias en la fracción de gases al alimentar GPA y GA durante 4 h no fueron significativas. H_2 y CH_4 resultaron similares para ambos glicerol, aumentando CH_4 y disminuyendo H_2 . Para GPA, la cantidad de CO fue mayor y la de CO_2 menor que con GA, aumentando y disminuyendo con el tiempo, respectivamente; esto podría asociarse a impurezas en GA provenientes del proceso de obtención de biodiesel.

El principal producto obtenido del reformado con vapor de glicerol fue H_2 , seguido por CO , CO_2 y en escasa proporción CH_4 . Este comportamiento se asoció a la elevada temperatura de reacción (700°C) que favorece la conversión de CO_2 , CH_4 y parte del depósito carbonoso a compuestos como H_2 , CO y H_2O , aunque también parte del carbón se combina con H_2 para producir CH_4 .

Los análisis OTP luego de 1 y 2 ciclos de 12 h de reacción permitirían considerar que el depósito carbonoso puede ser completamente eliminado del material. Sin embargo, la mayor fracción inicial de H_2 obtenida con material regenerado que con fresco indicaría que una pequeña proporción de carbón no es eliminada, favoreciendo la producción de H_2 . Este depósito carbonoso no eliminado facilitó la deposición del carbón generado durante la reacción, pues la muestra a 24 h mostró mayor cantidad de carbón. Además, el carbón presentó mayoritariamente naturaleza amorfa, siendo mínimo el carbón gráfico.

Conclusiones

Un catalizador con 5,1% de Ni sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se preparó mediante impregnación por humedad incipiente. Las especies Ni superficiales son difíciles de reducir y disminuyen el grado de hidratación superficial del soporte. La desactivación del catalizador en reformado en fase gas del GPA y GA mostró como principal producto H_2 , seguido por CO y CO_2 , estando CH_4 en menor proporción, esto asociado a la elevada temperatura de reacción que favorece la conversión de CO_2 y CH_4 a H_2 , CO y H_2O . En cada ciclo, la tendencia fue que a mayor tiempo de operación, menor la fracción de H_2 y CO_2 , mientras CO y CH_4 aumentan. La regeneración permite recuperar la actividad catalítica, aún con una pequeña proporción de depósito carbonoso fuertemente adsorbida. La naturaleza del depósito es principalmente amorfa.

Referencias

- [1] Werpy T., Petersen G., U.S. Department of Energy, Washington, U.S.A., **2004**.
- [2] Oertel D., Technology Assessment at the German Parliament, Berlin, Alemania, **2007**.
- [3] Douette A., Turn S., Wang W., Keffer V., *Energy & Fuels*, 21, **2007**, 3499-3504.
- [4] Chiodo V., Freni S., Galvagno A., Mondello N., Frusteri F., *App.Catal.A*, 381, **2010**, 1-7.
- [5] Profeti L., Ticianelli E., Assaf E., *Int. J. Hydrog. Energy*, 34, **2009**, 5049-5060.
- [6] Sanchez E., Comelli R., *Int. J. Hydrogen Energy*, in press. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.088