Capítulo 3 - Hidrógeno

Reformado de glicerol con baja relación vapor/carbono usando un reactor de lecho fluidizado de dos zonas

M. Yus, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón, Universidad de Zaragoza, Campus Río Ebro, Edificio I+D, C/ Mariano Esquillor s/n, 50018 Zaragoza, España

RESUMEN: *Se ha estudiado la reacción de reformado de glicerol con vapor en dos diferentes tipos de reactores de lecho fluidizado: uno convencional (RLFC) y el otro, un reactor de dos zonas (RLFDZ). Se han llevado a cabo estudios paramétricos de la influencia de las condiciones de operación, tales como temperatura, relación molar entre reactivos, caudal, cantidad de catalizador o tipo y concentración de agente regenerante. El uso del RLFDZ hizo aumentar el porcentaje de hidrógeno a la salida, incluso por encima del valor estequiométrico, al contribuir también la reacción de reformado de parte del metano producido en el mecanismo de reacción del glicerol. Asimismo se comprobó que el oxígeno no es un buen agente regenerante debido a que es capaz de oxidar el níquel del catalizador con la consiguiente desactivación del mismo. En cambio, el CO_2 es capaz de regenerar el catalizador sin ocasionar dicha oxidación. La diferencia más importante en la operación en ambos reactores fue que, utilizando un reactor convencional, se producía una progresiva desactivación del catalizador debido a la formación de coque en el mismo. Sin embargo, en el reactor de dos zonas se conseguía contrarrestar esta formación de coque, eliminándolo de la superficie el catalizador y consiguiéndose, de este modo, la estabilidad en la distribución de productos durante la duración del experimento. Ello se logró con relaciones molares vapor/ glicerol muy bajas (valores entre 1 y 3) que no son utilizadas habitualmente por favorecer significativamente la formación de coque. El uso de bajas relaciones vapor/ glicerol en el RLFDZ permite un considerable ahorro energético al tener que aportar un caudal sensiblemente menor al proceso.*

ABSTRACT: *It has been studied the glycerol steam reforming reaction at two different fluidized bed reactors: a conventional one (RLFC) and the other a two-zone reactor (RLFDZ). They were carried out parametric studies on the influence of operating conditions such as temperature, molar ratio of reactants, flow rate, amount of catalyst and type and concentration of regenerant. The use of RLFDZ increased the percentage of hydrogen at the outlet, even above the stoichiometric value due to the reforming reaction of the methane produced in the reaction mechanism of glycerol also took place. Moreover, it was found that oxygen is not a good regenerating agent because it is capable of oxidizing the nickel of the catalyst with consequent deactivation. Instead, CO_2 is capable of regenerating the catalyst without causing such oxidation. However, the most important difference in the operation of both reactors was that, using a conventional reactor, a progressive catalyst deactivation occurred due to coke formation therein. However, in two zones of the reactor was achieved counteract this coke formation, removing the catalyst surface and achieving thus the stability in the distribution of products for the duration of the experiment. This was reached with molar ratios steam/ glycerol very low (values between 1 and 3) that are not typically used to favour significantly the formation of coke. The use of low steam/ glycerol relations RLFDZ allows considerable energy savings by having to provide a substantially lower process flow.*

Palabras clave: *glicerol, reformado, Ni/Al_2O_3, hidrógeno, RLFDZ*
Keywords: *glycerol, reforming, Ni/Al_2O_3, hydrogen, TZFBR*

1. INTRODUCCIÓN

Una alternativa para la obtención de hidrógeno de una manera amigable con el medio ambiente es el reformado con vapor de los líquidos obtenidos a partir de la biomasa. Uno de estos líquidos es el glicerol y tiene la ventaja de su disponibilidad en grandes cantidades ya que es un subproducto en la síntesis de biodiesel. La producción de glicerol se aproxima en la actualidad a 2 millones de toneladas al año, siendo la demanda del mismo para usos tradicionales de sólo una pequeña parte (aproximadamente 0,4 millones de toneladas al año). Este desfase entre oferta y demanda ha causado la caída del precio del glicerol crudo y ha afectado a la economía de las plantas de biodiesel.

La transformación a hidrógeno o gas de síntesis es una de las alternativas más prometedoras para dar salida a la ingente cantidad de glicerol crudo obtenido como subproducto en el proceso de producción de biodiesel [1]. En muchos trabajos se ha estudiado el proceso de obtención de hidrógeno a partir de reformado con vapor de glicerol pero en todos los casos se requiere de una alta relación

vapor/ glicerol para evitar la desactivación del catalizador debido a la formación de coque [2]. El uso de gran cantidad de vapor supone una penalización energética lo que afecta negativamente a la economía del proceso.

En nuestro grupo de investigación se viene trabajando en el desarrollo de un reactor capaz de evitar los problemas derivados de la desactivación de catalizador. El reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) [3] ha sido usado con éxito en el reformado de etanol permitiendo trabajar en continuo con relaciones vapor / alcohol más bajas que el resto de trabajos publicados debido a la regeneración continua del catalizador [4].

En el presente trabajo, se presentan algunos resultados de la valorización de glicerol a hidrógeno mediante reformado con vapor utilizando un catalizador Ni/Al_2O_3.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se preparó un catalizador Ni/Al_2O_3 mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente. Se utilizó $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich 99,999%) como precursor y como soporte (γ-Al_2O_3 (Sasol, Puralox SCCa-150/200). Se preparó unaa disolución acuosa del precursor para conseguir una carga nominal de 5% en peso de níquel. Tras una etapa de secado se llevó a cabo una calcinación a 950 °C durante una hora con una rampa de calentamiento de 1 °C/ min. A continuación se realizó una selección del tamaño de partícula más adecuado para ser utilizado en un lecho fluidizado (106-150 μm).

El catalizador preparado se caracterizó mediante técnicas morfológicas, texturales y estructurales convencionales en catálisis: XRD, fluorescencia, análisis termogravimétrico y determinación del área superficial mediante la técnica BET. Asimismo, se realizaron estudios fluidodinámicos para seleccionar el rango de tamaño de partículas para una correcta fluidización del lecho y determinar la velocidad mínima de fluidización.

Con el fin de evaluar la influencia del modo de contacto se trabajó con dos tipos de reactores: reactor de lecho fluidizado convencional (RLFC) y reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ). La cantidad de catalizador utilizado fue, en unos casos 10 g y en otros 34,5 g. Estos reactores consisten en un tubo de cuarzo de 2,8 cm de diámetro interno y 30 cm de longitud que dispone de una placa distribuidora de cuarzo poroso (el tamaño de los poros está entre 40 y 90 μm) en la parte inferior del reactor. Para el RLFDZ se inserta por la parte superior una sonda móvil en altura, de cuarzo de 4 mm de diámetro que permite alimentar el metano en un punto intermedio del lecho. El esquema de ambos reactores se muestra en la Fig. 1.

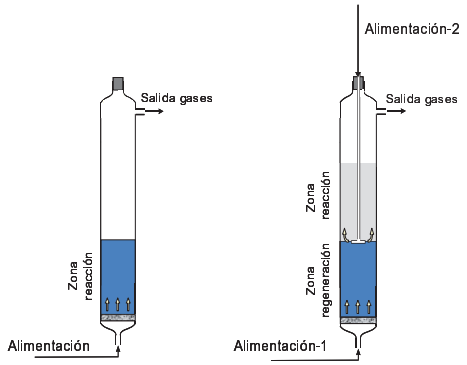


Fig. 1. (a) Esquema de un reactor de lecho fluidizado convencional (RLFC), (b) Esquema de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ).

La operación del RLFDZ fue la siguiente: el glicerol (mezclado con agua para disminuir su viscosidad) se alimenta en el centro del lecho, generando dos zonas en el lecho fluidizado: una, por encima del punto donde se introduce la alimentación de glicerol y la otra debajo de la anterior, entre el distribuidor de gases que soporta el catalizador y el lugar donde se introduce el glicerol. En la zona superior tiene lugar la reacción de reformado del glicerol con vapor de agua. En la zona inferior se produce la regeneración del catalizador con un agente regenerante. El catalizador circula entre las dos zonas gracias a la formación de burbujas como se ha probado en un trabajo anterior [5].

La realización de los experimentos se llevó a cabo en una planta a escala de laboratorio en la cual el glicerol se alimentaba líquido al reactor donde se evaporaba y el agua se alimentaba como gas mediante un vaporizador. Ambos reactivos, glicerol (Panreac 99,5%) y agua destilada, se alimentaron utilizando sendas bombas HPLC Shimadzu LC-10AT. Se adicionó también nitrógeno como gas inerte para facilitar un suministro continuo de vapor desde el vaporizador.

En el diseño experimental, la relación molar agua: glicerol: nitrógeno se movió entre 3:1:1 a 1:1:1 a 650 ºC. Además, se emplearon tres agentes regenerantes diferentes: H_2O, O_2 y CO_2. Los gases de salida fueron analizados por cromatografía de gases utilizando un equipo Varian CP-3800. Los líquidos generados en la reacción se recogían cada 20 minutos y se analizaban en un cromatógrafo de líquidos acoplado con un espectrómetro de masas (CG-GM QP 2010 Ultra Shimadzu).

El cálculo de la composición en equilibrio termodinámico se realizó utilizando el simulador HYSYS que comercializa la compañía AspenOne HYSYS®.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 2 se muestran los resultados obtenidos con el RLFDZ y el RLFC. La cantidad de catalizador del RLFDZ es la misma que en el RLFC (34,5 g). En ambos casos la conversión de glicerol fue completa.

Como puede apreciarse, ambos reactores alcanzan un comportamiento estable pero en el caso del RLFC la selectividad a coque, que se ha considerado como un indicador de desactivación del catalizador, es más alta durante todo el tiempo de operación.

El rendimiento a hidrógeno en el RLFDZ es mayor y más constante que en el RLFC. El tiempo de activación es mayor para el RLFC, e incluso después de 100 minutos, el rendimiento a hidrógeno sigue siendo mayor para el RLFDZ.

Este experimento se realizó en condiciones de operación muy drásticas: relación vapor de agua/ glicerol de solamente 1,25 (cuando lo común en literatura está entre 3 y 9).

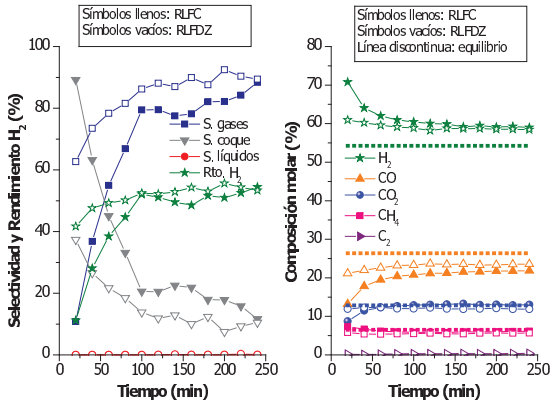


Fig. 2. Selectividad y rendimiento en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) y en un reactor de lecho fluidizado convencional (RLFC); T = 650ºC, relación molar vapor de H_2O/ glicerol = 1,25.

En otro experimento (Fig. 3), donde la cantidad de catalizador en el RLFC se hizo también con 10 g (misma cantidad que en la zona de reacción del RLFDZ), la selectividad a hidrógeno cayó drásticamente a partir de las dos horas de funcionamiento a la vez que aumentaban las selectividades a CO y CH_4. Ese comportamiento, que con 34, 5 g no pudo apreciarse nítidamente por exceso de catalizador, denota una progresiva desactivación del catalizador. En cambio, el comportamiento en el RLFDZ es estable a partir de una hora en operación.

El porcentaje de CO_2 para RLFC decrece tras las dos primeras horas, mientras que en el RLFDZ permanecen constantes.

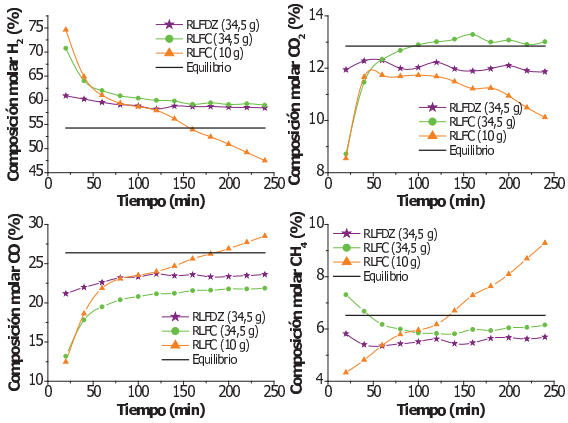


Fig. 3. Porcentaje molar en base seca de H_2, CO_2, CO y CH_4 frente al tiempo para la corriente gaseosa de productos de la serie experimental con agua como agente regenerante para el RLFC (10 y 34,5 g) RLFDZ (34,5 g).

La Fig. 4 compara los valores predichos para el equilibrio por HYSYS, con una media de los valores experimentales. Se aprecia una ligera desviación del equilibrio. En el caso del H_2, los valores experimentales superan ligeramente al equilibrio, mientras que para el CO, quedan por debajo del mismo. Los compuestos CO_2 y CH_4 se encuentran levemente por debajo del equilibrio o son coincidentes con el mismo.

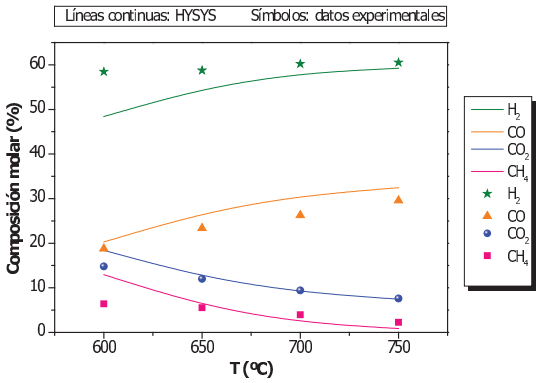


Fig. 4. Influencia de la temperatura en un RLFDZ; relación molar vapor de H_2O/ glicerol = 1,25.

Además, se realizaron experimentos en el RLFDZ utilizando como agentes regenerantes O_2 y CO_2. Con el primero el catalizador se desactivó, lo que se pudo atribuir a una oxidación del níquel en la zona regenerante. En cambio, utilizando CO_2, no se produjo desactivación durante las cuatro horas operación que duró el experimento, tras un periodo de transición de unos 100 minutos. Merece la pena destacar que la conversión de glicerol fue en todo momento completa. La producción de hidrógeno incluso fue ligeramente superior a las predicciones del equilibrio termodinámico, probablemente debido

a la etapa de reformado del metano generado inicialmente en el reactor. La formación de coque se contrarrestó en la zona de reacción impidiendo la desactivación del catalizador.

El efecto de la cantidad de regenerante en la distribución de productos en un RLFDZ usando CO_2 como agente regenerante se muestra en la Fig. 5. Se puede apreciar que la relación molar de la mayoría de productos está cercana al equilibrio termodinámico calculado con HYSYS (también mostrado en la figura). También es interesante observar que con estas condiciones de operación la relación H_2/ CO era cercana a 2, que es valor teórico óptimo necesario para la síntesis de metanol o para el proceso Fischer-Tropsch. La evolución de la distribución de productos gaseosos con la temperatura sigue la tendencia prevista por el equilibrio termodinámico.

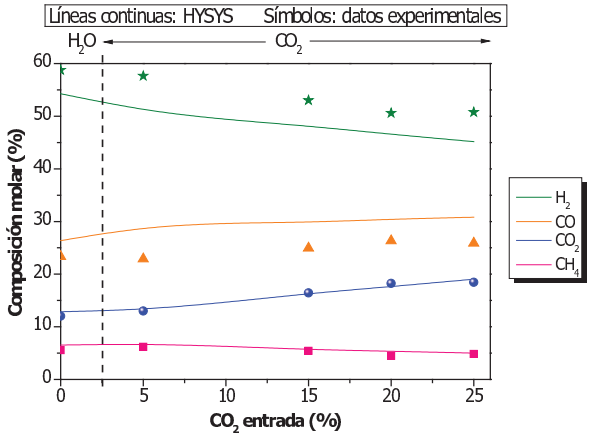


Fig. 5. Gráfica comparativa de los datos experimentales (símbolos) con los valores de equilibrio de HYSYS (líneas continuas) frente al porcentaje de CO_2 a la entrada, para T = 650 ºC.

4. CONCLUSIONES

El uso del RLFDZ integra el proceso de regeneración del catalizador de forma separada pero simultánea a la reacción de reformado con vapor de agua que permite trabajar con relaciones vapor de agua/ glicerol mucho más bajas (del orden de 1) que las utilizadas en literatura (valores entre 3 y 9).

El gas de síntesis obtenido tiene una relación H_2/CO cercana a dos, que sería adecuada tanto para la síntesis de metanol como para el proceso Fischer-Tropsch.

El uso de CO_2 como agente regenerante en el RLFDZ es una opción que puede hacer más fácil la implementación industrial ya que evitaría los problemas de seguridad derivados del uso de oxígeno (o aire).

Los resultados pueden abrir una vía para el uso del RLFDZ en la producción de hidrógeno a partir de otro tipo de materias primas (p.e. bio-oil) en las cuales la desactivación del catalizador impide el uso de reactores convencionales.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al MINECO (proyecto ENE2013-44350-R) y al Fondo Social Europeo (FSE) a través del Gobierno de Aragón (financiación Grupo de Investigación CREG) la financiación recibida.

Bibliografía

[1] A. Ebshish, Z. Yaakob, Y. H. Taufiq-Yap, A. Bshish, S. M. Tasirin, Proc. Inst. Mech. Eng. Part A: J. Power and Energy 226 (2012) 1060-1075.

[2] S. Adhikari, S. Fernando. Haryanto, Energy Conversion and Management 50 (2009) 2600-2604.

[3] M. Menéndez, J. Herguido, C. Tellez, J. Soler, M.P. Gimeno. "Two zone fluidized bed reactor". PCT Patent application WO 2009/153382 A1.

[4] L. Pérez-Moreno, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, Int. J. Hydrogen Energy 51 (2012) 8840-8848.

[5] I. Julian, J. Herguido, M. Menéndez, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 13587-13596.

Producción de hidrógeno mediante reformado de diferentes tipos de glicerina con catalizadores NiLaZr

M. Cortés-Reyes[1], C. Herrera[1], S. Veiga[2], M.A. Larrubia[1], J. Bussi[2], L.J. Alemany[1]

[1]Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, España

[2]Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, DETEMA, Facultad de Química, UdelaR, Gral. Flores 2124, Montevideo, Uruguay

RESUMEN: *Se describe la caracterización de sistemas NiLaZr dopados con Rh y la actividad en la reacción de reformado de glicerina. Se realiza también un estudio de estabilidad de los catalizadores y un análisis del carbono formado después de la reacción. Los sistemas presentan una estructura altamente amorfa formada por una mezcla homogénea de los tres óxidos de metal, mientras que los que se han calcinado a alta temperatura presentan fases correspondientes a NiO y el compuesto* $La_2Zr_2O_7$*, con una estructura cúbica típica de los compuestos tipo pirocloro. Se ha podido comprobar mediante XPS como el níquel se encuentra como NiO tanto fuera como dentro de la estructura amorfa del óxido mixto de NiLaZr. La presencia de Rh en la formulación disminuye la temperatura de reducción del níquel. Los sistemas son activos en el reformado de glicerina pura y también de la cruda proveniente de la producción de biodiesel. El rendimiento a hidrógeno depende de la estructura y sigue tendencias crecientes según la temperatura a la que esté calcinado, siendo mayor cuanto más contenido en níquel esté presente.*

ABSTRACT: *The characterization of NiLaZr doped with Rh and the activity in the reforming reaction of glycerol are described. A stability study of catalysts and carbon analysis formed after the reaction is also carried out. The systems have a highly amorphous structure consisting of a homogeneous mixture of three metal oxides, while those that were calcined at high temperature present the corresponding NiO and* $La_2Zr_2O_7$ *phases with a typical cubic structure of pyrochlore-type compounds. It has been found by XPS nickel as NiO outside and inside the amorphous structure of the NiLaZr mixed oxide. The presence of Rh in the formulation decreases the reduction temperature of nickel. Systems are active in the reforming of pure glycerol and also crude glycerol from biodiesel production .The hydrogen yield depends on the structure and a positive effect of the calcination temperature was found, the more the nickel content the greater the yield is.*

Palabras clave: *H_2, catalizadores NiLaZr, reformado de glicerol, glicerina cruda*
Keywords: *H_2, NiLaZr catalyst, glycerol reforming, crude glycerin.*

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los métodos más usados para producción de hidrógeno es el reformado de hidrocarburos ligeros. La conveniencia de utilizar glicerina como material de partida a reformar ha sido también estudiado en los últimos años por dos motivos principales, uno de ellos es la procedencia renovable ya que se puede considerar como un recurso biomásico y, por otro lado, debido al elevado número de átomos de hidrógeno que presenta si se compara con otras moléculas de origen también renovable. Entre los sistemas catalíticos actualmente utilizados destacan los catalizadores basados en metales de transición soportados, tales como Ni, Co, Pt y Pd. [1]

Uno de los metales más utilizados en reformado es sin duda el Ni, soportado o incluido en diferentes estructuras, aunque presenta serios problemas de desactivación por formación de carbón y sinterización. En este trabajo se describe la caracterización de sistemas NiLaZr dopados con Rh y la actividad en la reacción de reformado, en fase gaseosa de glicerina cruda conteniendo un porcentaje de materia grasa y pura. Se realiza también un estudio de estabilidad de los catalizadores y un análisis del carbono formado después de la reacción.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se han estudiado sistemas alternativos basados en Ni. Los catalizadores NiLaZr fueron preparados por coprecipitación, añadiendo ácido oxálico a una disolución etanólica de $Ni(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$ y $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$. El sólido precipitado fue lavado con etanol, secado a 80ºC y calcinado durante dos horas a 700 u 800ºC. La carga de níquel fue variada entre 5 y 15 % en peso y la relación atómica La:Zr

se mantuvo en 1:1.25. Los catalizadores fueron nombrados como NiX-Y, dónde la X es el porcentaje en peso de Ni y la Y la temperatura a la que fueron calcinados. Se introdujo un 0,5% en peso de Rh mediante impregnación de una disolución de $RhCl_3$, seguido de un secado a 80ºC y una calcinación final. Todos los materiales han sido caracterizados mediante DRX, XPS, Raman, TEM, TPR-H_2 y porosimetría.

Los experimentos de reformado de glicerina, pura y cruda, en fase gaseosa se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, empleando 0.2 g de catalizador. El catalizador fue reducido *in situ* en una corriente de 3 $ml \cdot min^{-1}$ de hidrógeno, calentando de temperatura ambiente a 650ºC a una velocidad de 10 $K \cdot min^{-1}$, manteniendo la temperatura final durante 1 hora. A la temperatura de reacción, la disolución vaporizada de agua:glicerina fue alimentada a 0,033 $ml \cdot min^{-1}$ usando Ar como portador, variando la relación molar entre 6:1 y 12:1. Los gases a la salida fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-14B). A partir de los datos obtenidos, se calculó la conversión de glicerina, la conversión a productos no-condensables, el rendimiento a hidrógeno y a productos de carbono.

La mezcla de glicerina pura alimentada está formada por un 64% de glicerol, 26% de materia grasa y 4% de agua.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los catalizadores NiLaZr calcinados a 700ºC mostraron, mediante DRX, una estructura altamente amorfa formada por una mezcla homogénea de tres óxidos de metal, mientras que en los catalizadores calcinados a alta temperatura se pudo observar distintas fases correspondientes a NiO y el compuesto $La_2Zr_2O_7$, con una estructura cúbica típica de los compuestos tipo pirocloro. Además, estas especies son corroboradas por Raman, ya que la región por debajo de 800 cm^{-1} se desdobla en cuatro contribuciones, que corresponderían a este tipo de estructura, siendo menos evidente cuando el material se encuentra calcinado a 700ºC. Se puede comprobar que la temperatura condiciona la cristalinidad, afectando a la intensidad de la señal Raman, que se ve modificada también en función del contenido en níquel, detectándose principalmente como Ni^{2+} en forma de óxido.

La deconvolución de las señales registradas para el níquel y Rh obtenidas mediante XPS se presentan en la Tabla 1, permitiendo una identificación más precisa de las especies superficiales de los metales presentes en los catalizadores. Con respecto a la señal de níquel, no se detecta en ningún caso Ni^0, estando presente en forma de Ni^{2+}. A su vez, se pueden distinguir dos contribuciones, según se encuentre el NiO fuera o dentro de la estructura amorfa del óxido mixto de NiLaZr. De manera que, un aumento de la cantidad de níquel provoca un incremento en la cantidad de níquel en el interior de la estructura.

Tabla 1. Datos de las señales XPS correspondientes al Ni y al Rh.

Catalizador	Ni_{3p}*			$Rh_{3d5/2}$	
	Ni^{2+} *(óxido)*	Ni^{2+} *(estructura)*	$Ni^{2+}_{ox}/Ni^{2+}_{es}$	Rh^0	Rh_2O_3
Ni5-700	67,2 (86,3%)	69,2 (13,7%)	6,3		
Ni15-700	66,9 (44,3%)	68,7 (55,6%)	0,8		
0.5Rh/Ni5-700	67,3 (71,6%)	69,5 (28,4%)	2,5	307,4 (45,9%)	309,1 (54,1%)
Ni5-850	67,3 (72,9%)	69,4 (27,1%)	2,7		
Ni15-850	66,9 (44,9%)	68,7 (55,1%)	0,8		

*Satélite a 72.6 eV. Los datos entre paréntesis indican el porcentaje de la contribución relativa de cada especie

Efecto similar, pero menos intenso, se observa cuando se incorpora rodio a la formulación. El rodio se encuentra como Rh^0/Rh_2O_3, en un porcentaje atómico superficial prácticamente igual.

La reducción termoprogramada de hidrógeno, fue realizada en un reactor de lecho fijo, alimentando un caudal de un 3% de hidrógeno en He, usando Ar como trazador. En la Figura 1 se muestran los resultados de dos de los catalizadores conteniendo baja proporción de Ni y del LaZr calcinados a baja temperatura.

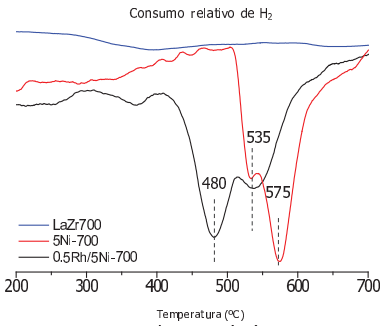


Fig. 1. Evolución de la señal de hidrógeno en función de la temperatura durante la TPR.

Para el sistema LaZr, no se detecta consumo aparente de hidrógeno, la incorporación de un contenido en Ni del 5% da lugar a la presencia de señales a 535 y 575ºC (ésta última más intensa) que se asocia a la reducción de las especies de Ni^{+2} tal y como se detecta por XPS. La incorporación de Rh al sistema, provoca un desplazamiento a baja temperatura, con un consumo de hidrógeno más evidente a la temperatura de 480ºC que se asocia a

la formación de especies mixtas Ni-Rh más fácilmente reducibles. Se puede observar, tal y como han reportado otros autores para concentraciones superiores de rodio [2] que la presencia de rodio en la formulación disminuye la temperatura de reducción del níquel.

En la Tabla 2 se representa algunos datos correspondientes al estudio catalítico de estos materiales en el reformado de glicerina en fase gaseosa de glicerina pura y de glicerina cruda. Se muestran, para una temperatura de operación de 500 y de 650ºC, la conversión de glicerina así como el porcentaje de carbón medido en los catalizadores después de reacción.

A baja temperatura, se observa una baja conversión de glicerina durante las 6 primeras horas de reacción, con la detección de etanol, metanol, acetaldehído, acetona, ácido acético y otros oxigenados, además de hidrógeno y COx. La conversión aumenta proporcionalmente al aumentar la proporción de níquel entre un 5 y un 15% y se detecta también un incremento de la conversión, alrededor de un 14%, al aumentar la temperatura de reacción de 500 a 650ºC.

El rendimiento a hidrógeno depende de la estructuración del material y sigue tendencias crecientes según la temperatura a la que esté calcinado; permitiendo afirmar que para catalizadores con el 15% en níquel, calcinar a 850ºC favorece una mayor producción de hidrógeno. Los datos obtenidos para el caso de emplear glicerina pura indican un alto rendimiento en H_2 (0.95 considerando el estequiométrico de la reacción) y, para glicerina cruda, se obtiene valores de la razón molar H_2/CO_2 comprendidas entre 2 y 2.5.

Tabla 2. Conversión y formación de carbón según el catalizador y el tipo de glicerina

Catal	T (ºC)	Cruda		Pura	
		Conversión (%)	C ($mg \cdot g_{cat}^{-1}$)	Conversión (%)	C ($mg \cdot g_{cat}^{-1}$)
Ni5-700	500			84,7	72
	650			98,9	163
Ni15-700	500	70,2	172	96,6	182
	650	92,3	121	99,8	131
Ni5-850	500			83,1	78
	650			98,2	292
Ni15-850	500	72,4	161	97,1	147
	650	95,8	70	99,7	101

Un aumento del contenido de níquel provoca un aumento en la conversión de glicerina, independientemente del resto de variables estudiadas. Cuando se incorpora un 15% de níquel, la temperatura de calcinación no afecta a la conversión, coincidiendo la relación Ni óxido con Ni de la estructura. Para disminuir la cantidad de carbón formada se debería trabajar a 650ºC de operación y el material debería ser calcinado a 850ºC.

La incorporación de rodio a la formulación provoca una mejora en la conversión y el rendimiento a hidrógeno a baja temperatura (500ºC). No obstante, no se observa una mejora en el comportamiento si se estudia a 650ºC, debido a que la incorporación de rodio provoca una desactivación más rápida por formación de carbón.

4. CONCLUSIONES

Los sistemas sintetizados presentan una estructura altamente amorfa, distinguiéndose fases correspondientes a NiO y La2Zr2O7, con una estructura cúbica típica de los compuestos tipo pirocloro al aumentar a 850ºC la temperatura de calcinación. El níquel se encuentra como NiO fuera o dentro de la estructura amorfa del óxido mixto de NiLaZr. La presencia de Rh en la formulación disminuye la temperatura de reducción del níquel. Los sistemas son activos en el reformado de glicerina pura y de glicerina cruda. Un aumento del contenido de níquel provoca un aumento en la conversión de la glicerina, estando el rendimiento a hidrógeno condicionado por la estructura de los catalizadores.

Bibliografía

[1] G. Mitran, Q.D. Pavel, M. Florea, D.G. Mieritz, Catal. Commun. 77(2016) 83-88

[2] N. Bespalko, A.C. Roger, J. Bussi; Appl. Catal. A: General 407 (2011) 204- 210

Estudio del reformado de Metanol como segunda etapa en el reformado de DME para la producción de H_2, empleando catalizadores basados en Ni modificados con V

Rafael González[1,2], Concepción Herrera[2], María Ángeles Larrubia[2], Pawel Kowalik[3], Izabela S. Pieta[1], Luis J. Alemany[2]

[1]Instituto de Química Física, Academia Polaca de Ciencias, 01-224 Varsovia, Polonia
[2]Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071, Málaga, España
[3]Nuevo Instituto de Síntesis Química, 24-110, Puławy, Polonia

RESUMEN: *El Reformado con Vapor de Metanol (MeOH-SR) ha sido investigado considerando esta reacción como un segundo paso en el proceso de reformado con vapor de dimetiléter (DME-SR) empleando catalizadores basados en Ni modificados con Vanadio. Los catalizadores presentaron alta actividad para el MeOH-SR, encontrándose que, independientemente del contenido en V, tiene lugar la conversión completa de metanol a partir de 350ºC. La reacción de reformado sigue dos rutas diferentes en función de la temperatura e influenciados por la carga de V empleada (0.5, 1 y 3 % en peso respecto del Ni): a baja temperatura tiene lugar la descomposición directa de MeOH en CO e H_2, produciéndose la reacción de Reformado a temperaturas más altas, lográndose alcanzar valores estequiométricos para la razón H_2/CO_2 a 400ºC sobre 3VNi. Otras reacciones secundarias solo aparecieron a baja temperatura. Se comprueba el efecto del vanadio como promotor para estas reacciones al mejorar las propiedades redox y la estabilidad del catalizador de Ni.*

ABSTRACT: *Methanol steam reforming (MeOH-SR) was investigated as second step of the DME-SR process using Ni-based catalysts modified with Vanadium. Regardless of the vanadium content loaded in Ni-catalysts, almost complete methanol conversion has been achieved above 350ºC. High activity in the MeOH-SR was observed and two different mechanisms depending on temperature and influenced on the vanadium content (0.5, 1 and 3%): direct methanol decomposition to CO and H_2, was observed at low temperature and low vanadium content. Methanol steam reforming reaction occurs majorly to give an almost stoichiometric H_2/CO_2 ratio at moderate to high temperature (400ºC) over 3VNi. Secondary reactions are only taking place at lower temperature and pure MeOH-SR occurs when temperature is increased. Vanadium acts as a promoter of this reaction due to the improvement of Ni redox properties.*

Palabras clave: *Hidrógeno, Reformado de Metanol, Reformado de DME, Catalizadores VNi*
Keywords: *Hydrogen, Methanol Steam Reforming, DME Steam Reforming, VNi-Catalysts*

1. INTRODUCCIÓN

La demanda energética mundial está casi completamente cubierta por energía procedente de combustibles fósiles. La tendencia actual va dirigida hacia el empleo de nuevas energías alternativas, que impliquen procesos productivos eficientes, con materia prima renovable y cuyo uso sea respetable con el medio ambiente. Siguiendo estas consideraciones y haciendo una revisión histórica en cuanto a empleo de combustibles y su evolución desde combustibles sólidos a combustibles gaseosos, parece que el hidrógeno se presenta como el combustible del futuro y en él se centran numerosas y actuales investigaciones. En cuanto a sus aplicaciones, el hidrógeno va unido al empleo de pilas de combustible y su uso en fuentes móviles, entre otros.

Convencionalmente, el hidrógeno ha sido producido mediante reformado catalítico de hidrocarburos, fundamentalmente metano, como componente principal del gas natural. Además, se han empleado y se están estudiando otros hidrocarburos o compuestos oxigenados eficientes y de origen renovable, como son el bioetanol, metanol, propanol, acetona y/o dimetil-éter (DME) [1,2]. En este contexto el empleo de DME para la producción de hidrógeno y/o gas de síntesis (H_2+CO) adquiere interés, debido a sus propiedades (no tóxico, alto poder calorífico, compuesto oxigenado sin enlaces C-C con alta relación H-C), mediante el proceso de reformado catalítico con vapor a baja temperatura. En el proceso de reformado con vapor de DME (DME-SR) intervienen dos reacciones en serie, principalmente: hidrólisis de DME (DME-HYD; Ec. 1) y reformado de MeOH (MeOH-SR; Ec. 2) [3]. La ecuación 3

representa la reacción de reformado de DME como combinación lineal de las dos anteriores. Además, otras reacciones como la reacción de *Water Gas Shift* y su inversa (Ec. 4), y la descomposición directa de metanol (Ec. 5) pueden ocurrir bajo las condiciones de reacción.

$$CH_3OCH_3 + H_2O \leftrightarrow 2CH_3OH \quad (1)$$
$$CH_3OH + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 3H_2 \quad (2)$$
$$CH_3OCH_3 + 3H_2O \leftrightarrow 2CO_2 + 6H_2 \quad (3)$$
$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (4)$$
$$CH_3OH \leftrightarrow 2H_2 + CO \quad (5)$$

La primera tiene lugar sobre sitios ácidos (zeolitas y alúminas como soporte) [4] mientras que el MeOH-SR es una reacción activada por el sitios metálicos, como el Cu, como fase activa en la superficie catalítica [5]. Termodinámicamente, la reacción de hidrólisis de DME para producir metanol es una reacción impedida [6] considerándose como la etapa limitante en el proceso de reformado de DME. Debido a esto, es necesario acoplar dicha reacción con la reacción del reformado del metanol producido, de forma que propicie un desplazamiento en el equilibrio de hidrólisis. En trabajos anteriores [7], se ha analizado el comportamiento de catalizadores de Ni modificados con V para su empleo en reacciones de reformado de metano, encontrando que la incorporación del V influenciaba en el tipo de especies NiO mejorando las propiedades *redox* y la actividad catalítica, eliminando, a su vez, la producción de coque. En el presente trabajo, se estudia el efecto de la incorporación de V a catalizadores basados en Ni y su empleo en el MeOH-SR como segunda etapa en el DME-SR.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los catalizadores, denotados como 0.5VNi, 1VNi y 3VNi, de acuerdo al contenido en vanadio (% en peso respecto del Ni), se prepararon mediante impregnación de una alúmina comercial utilizada como soporte (A_{BET}=2 m^2g^{-1}) en varias etapas, detallado en trabajo previo [7]. Además, los catalizadores fueron caracterizados mediante técnicas convencionales como DRX, XPS y TPR y TPD de NH_3. Antes de cada reacción, los catalizadores fueron activados *in situ* en una corriente de H_2 en He al 20%, a 500ºC durante 2 horas.

Los experimentos de reformado con vapor de metanol se realizaron en un equipo MicroActivity PID Eng&Tech, con un reactor tubular de lecho fijo (d_i=9mm) equipado con un termopar colocado en el centro del lecho. El equipo se encuentra conectado en línea con un Agilent 7820 GC, equipado con detectores TCD y FID. Se utilizaron 100 mg de catalizador en polvo diluido con la misma cantidad de partículas de cuarzo del mismo tamaño, a presión atmosférica con una velocidad espacial de 2000 h^{-1} empleando N_2 como gas portador (80%) y tiempo de contacto de 6,26 $g.h.mol^{-1}$. Se alimentó una mezcla de metanol en agua, vapor/metanol =3, empleando una bomba HPLC Gilson 307. Los ensayos se realizaron en un rango de temperatura comprendido entre 150-550ºC; comprobándose la actividad en ausencia de catalizador.

Los resultados se presentan en forma de conversión de metanol y selectividad a productos calculada en base seca.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

No se observó actividad por debajo de 400ºc para los experimentos realizados en ausencia de catalizador, encontrándose, a partir de esta temperatura, CO e H_2 los productos mayoritarios de reacción en razón molar $H_2/CO \approx 2$, procedentes de la descomposición directa de MeOH (Ec. 5). Para los experimentos catalíticos, con independencia del contenido en V, se observó total conversión de MeOH a partir de los 350ºC. La selectividad de los productos en función de la temperatura y las razones molares H_2/CO e H_2/CO_2 se representan en las Fig. 1 y Tabla 1 respectivamente. Se han registrado resultados similares para los catalizadores 0.5VNi y 1VNi, encontrando H_2 y CO como productos mayoritarios para T≈250ºC, en una razón H_2/CO≈2. Conforme aumenta la temperatura (T>300ºC), aumenta en contenido en CO_2 y CH_4 (20-30%), disminuyendo de forma paralela el de H_2 y CO. Reacciones como la *WGS* y de metanación tienen lugar bajo estas condiciones y son responsables de la aparición de estos subproductos. A una temperatura superior a los 450ºC el contenido en metano decrece del 30 al 10% y la razón H_2/CO_2 se acerca al valor estequiométrico de 3 (Tabla 1), esperado para el MeOH-SR, alcanzando un máximo de H_2 del 60%.

Tabla 1. Razones molares H_2/CO y H_2/CO_2 en función de la temperatura (250-550ºC) obtenido en el Reformado de Metanol

Catalizador	Temperatura (ºC)	H_2/CO	H_2/CO_2
0.5VNi	250	2,08	49,00
	300	100,00	1,70
	400	70,00	1,90
	500	17,00	2,80
1VNi	250	2,09	37,40
	300	13,50	2,60
	400	70,80	1,96
	500	18,93	2,96
3VNi	250	2,02	86,19
	300	2,12	40,94
	400	28,13	2,71
	500	18,19	3,00

En el caso del catalizador 3VNi el comportamiento es similar, si bien el contenido en H_2 se mantiene estable en prácticamente todo el rango de temperaturas ensayado y alcanzando un máximo, superior al 65 %, a partir de 450ºC. En este caso, el valor estequiométrico de 3 esperado para el MeOH-SR se alcanza a una temperatura de 100ºC inferior (≈400ºC), reduciéndose también para este catalizador la aparición de reacciones secundarias.

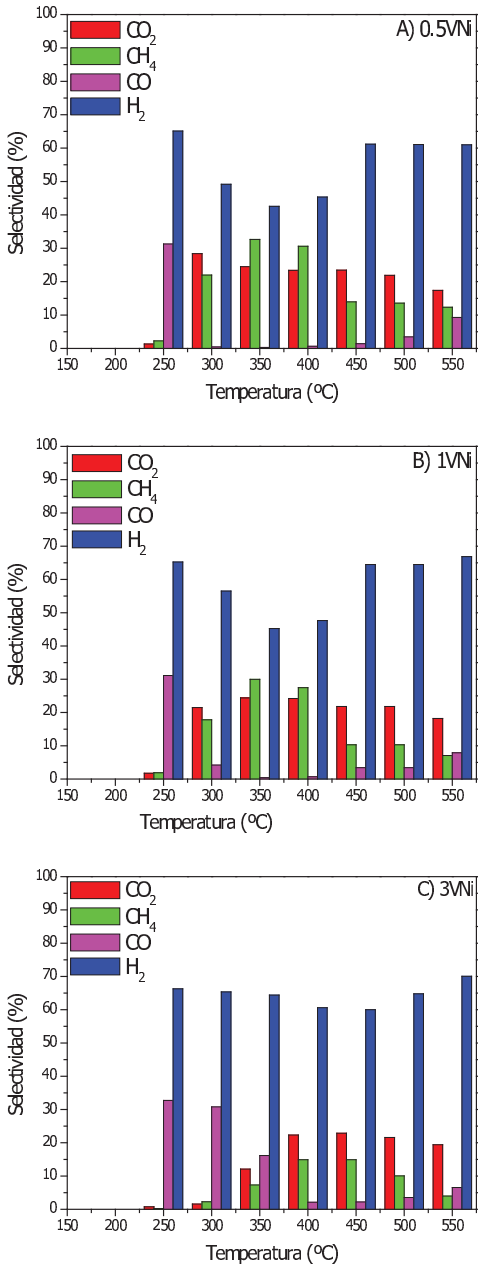
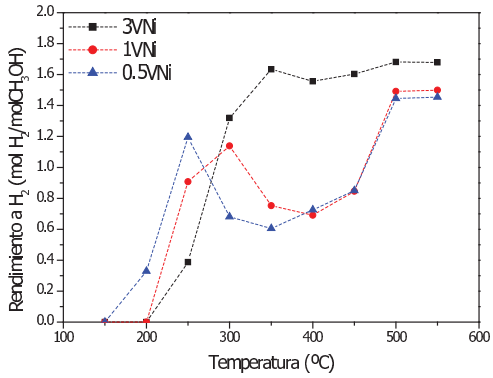


Fig. 1. Valores de selectividad calculados en base seca para los productos obtenidos en el Reformado de Metanol para los catalizadores A) 0.5VNi, B) 1VNi y C) 3VNi, a P atmosférica, en un rango de temperatura entre 250-550ºC, empleando una razón molar Vapor/MeOH=3 de alimentación.

Los resultados para rendimiento a hidrógeno calculado como mol de hidrógeno producido por mol de metanol alimentado se presentan en la Fig. 2. A partir de estos resultados se deduce que la incorporación de V mejora la actividad catalítica del Ni en el MeOH-SR, debido a la interacción entre los centros metálicos de V y el Ni [7], favoreciendo el rendimiento a hidrógeno, siendo éste 2 veces superior para el 3VNi en comparación con 0.5VNi y 1VNi, produciéndose de 1,6-1,7 mol H_2/mol MeOH de forma estable desde baja temperatura (350ºC).

Fig. 2. Rendimiento a H_2 calculado como mol de H_2 producido por mol de MeOH alimentado, para los catalizadores 0.5VNi, 1VNi y 3VNi empleados en la reacción de Reformado de Metanol, a P atmosférica, en un rango de temperatura entre 150-550ºC, empleando una razón molar Vapor/MeOH=3



Además, puede establecerse que están ocurriendo dos mecanismos bien diferenciados en función de la temperatura de reacción y con un comportamiento influenciado por el contenido en vanadio de los catalizadores de base Ni empleados. Como indican otros autores [5], se ha comprobado la coexistencia de los dos mecanismos reacción para el MeOH-SR que cuando se emplea catalizadores Cu-Ni. De esta forma, tiene lugar una primera reacción que involucra a un único centro de adsorción de una molécula de MeOH a través del átomo de O produciéndose la descomposición directa de MeOH (obteniéndose CO e H_2), la segunda ruta observada transcurre con una absorción simultánea de las moléculas de agua y MeOH produciéndose en este caso los productos propios del MeOH (CO_2 e H_2). Como primera aproximación se puede establecer que la adición de vanadio en bajo contenido provoca una sensible mejora en el proceso de MeOH-SR obteniéndose resultados similares a los obtenidos con los catalizadores Cu-Ni convencionales si bien las rutas encontradas en este caso están influenciadas por la temperatura; requiriendo una mayor temperatura de operación para los catalizadores V-Ni.

Los contenidos medios registrados en carbón, para estos catalizadores después de reacción, son

cantidades despreciables y se ha comprobado el buen comportamiento catalítico y la acción de mejora que conlleva el operar en exceso de vapor.

4. CONCLUSIONES

El proceso Reformado con Vapor de MeOH fue estudiado empleado catalizadores basados en Ni modificados con Vanadio, considerando esta reacción como el etapa secundaria y crítica en el proceso de Reformado de DME. Se concluye que la adición de vanadio promueve una mejora en las propiedades *redox* del catalizador de Ni reduciendo la temperatura a la cual ocurre el proceso, y mejorando la actividad catalítica para la reacción de MeOH-SR. Se alcanzan conversiones totales de MeOH a bajas temperaturas (≈350ºC) y un rendimiento a hidrógeno de entre el 60-70% a partir de 400ºC.

Agradecimientos

Los autores agradecen al FP7 Capacities–Research Potential Programme para proyectos SENERES, al Programa Estratégico Advance Energy Generation Technologies – *Development of integrated technology of fuels and energy production from biomass, agricultural and other wastes*, y al Centro Nacional de Ciencias por el proyecto SONATA-2013/11/D/ST5/03007.

Bibliografía

[1] R. González-Gil, I. Chamorro-Burgos, C. Herrera, M.A. Larrubia, M. Laborde, F. Mariño, L.J. Alemany, Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 11217–11227.

[2] P. Hirunsit, K. Faungnawakij, S. Namuangruk, Applied Catal. A, Gen. 460-461 (2013) 99–105.

[3] K. Takeishi, Y. Akaike, Appl. Catal. A Gen. 510 (2016) 20–26.

[4] T.A. Semelsberger, K.C. Ott, R.L. Borup, H.L. Greene, Appl. Catal. B Environ. 61 (2005) 281–287.

[5] A.A. Lytkina, N.A. Zhilyaeva, M.M. Ermilova, N.V. Orekhova, A.B. Yaroslavtsev, Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 9677–9684.

[6] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, J. Power Sources 152 (2005) 87–96.

[7] P. Kowalik, K. Antoniak-Jurak, M. Besznowski, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, I.S. Pieta, Catal. Today 254 (2015) 129–134.

Producción de Hidrógeno a partir de Reformado de Etanol con vapor sobre catalizadores estructurados basados en Ni. Escalado a Planta Piloto

R. González[1, 2], F. Aliaga[3], C. Herrera[2], M.A. Larrubia[2], M Laborde[3], F. Mariño[3], L.J. Alemany[2]

[1]Instituto de Química Física, Academia Polaca de Ciencias, 01-224 Varsovia, Polonia
[2]Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071, Málaga, España
[3]ITHES (CONICET/Universidad de Buenos Aires) – Laboratorio de Procesos Catalíticos, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, 1428, Buenos Aires, Argentina.

RESUMEN: *Se ha desarrollado un catalizador multimetálico estructurado, denotado como RhCeNi/Al_2O_3, en forma de 'pellets' cilíndricos, a partir de resultados previos a escala de laboratorio con catalizadores en forma de polvo; siendo éstos caracterizados por diferentes técnicas. Se realizaron ensayos a escala de plata piloto para producción de hidrógeno mediante reformado de etanol con vapor, encontrando que el catalizador RhCeNi/Al_2O_3 resultaba activo y selectivo en dicho proceso, alcanzando una conversión de etanol del 100 % a 700ºC y un rendimiento a hidrógeno del 98 % después de 78 horas de operación. La planta piloto empleada consiste en una unidad de reformado seguida por una etapa de purificación que consta de reactores de WGS y CO-PROX, con el objetivo de reducir el contenido en CO de la corriente producto por debajo de 20 ppm para su posterior uso en un celda de combustible (PEM) conectada en serie con la planta.*

ABSTRACT: *RhCeNi/Alumina catalyst in pellets form was prepared, characterized by different techniques and tested in a pilot plant for hydrogen production by steam reforming of ethanol (ESR). The results indicate that RhCeNi/Alumina catalyst was active and selective for hydrogen production by this reaction, finding a conversion of ethanol of 100% at 700ºC with H_2-yield of 98% after 78 hours of operation at the semi-industrial plant. The plant consists in a reformer unit followed by a purification step (WGS and CO-PROX units) so is possible to decrease CO-concentration less than 20 ppm for correct performance of the PEM fuel cell connected after purification treatment.*

Palabras clave: *Hidrógeno, Reformado de Etanol, Catalizador Estructurado, Planta Piloto*
Keywords: *Hydrogen, Reforming, Ni-modified structured catalyst, Pilot Scale*

1. INTRODUCCIÓN

El hidrógeno y su empleo como generador de energía se constituye como una de las posibles soluciones al problema energético, si se tiene en cuenta el alto valor de su calor de combustión, el patrón de combustión limpia y la mayor eficiencia de la conversión en energía eléctrica, comparada con la conversión térmica, vía celdas de combustible. Sin embargo, para que el hidrógeno sea considerado como la fuente energética del futuro, éste se debe obtener a partir de una fuente renovable. De forma tradicional, el hidrógeno ha sido producido a partir de Reformado con Vapor de Gas Natural así como de otros recursos e hidrocarburos no renovables. El uso de recursos de origen renovables es cada vez más estudiado e investigado y es reconocido como la alternativa más viable para resolver los problemas medioambientales derivados del empleo de combustibles fósiles así como para satisfacer la continuamente creciente demanda energética. Entre estos recursos de origen renovable, el uso del bioetanol se presenta como muy atractivo desde el punto de vista de su baja toxicidad y alta seguridad en su manejo, almacenamiento así como su relativamente alto contenido en hidrógeno, además de ser producido renovablemente a partir de números recursos procedentes de diferentes tipos de biomasa y productos de desecho, por vía fermentativa [1,2]. En este marco, la producción de hidrógeno mediante Reformado de Etanol con vapor de agua (ESR, Ec. 1) representa una vía alternativa de interés y estudiada [3].

$$CH_3CH_2OH + H_2O = 6H_2 + 2CO_2 \qquad (1)$$

Diversos sistemas han sido reportados como catalizadores para SRE, siendo los basados en Ni los más empleados tanto para reformado de hidrocarburos de origen fósil como para material renovable; además, se ha examinado el efecto que produce la incorporación de pequeñas cantidades de metales nobles, como el Rh, sobre estos catalizadores de Ni, con el objetivo de mejorar la actividad, selectividad y prevenir la desactivación del catalizador por depósito de carbón formado en su superficie [4]. Por otra parte, también se ha estudiado este efecto positivo con el empleo de otros

metales como el Ce, considerado como promotor electrónico en los catalizadores mostrando una buena actividad y estabilidad en el proceso SRE [5]. Además, también han sido demostradas propiedades particulares del par Ce-Rh así como de Ni-Ce aplicados en estas reacciones de reformado [6,7]. En el presente trabajo, se presenta el desarrollo de un catalizador multimetálico de base Ni, modificado y estructurado, *RhCeNi/Al$_2$O$_3$*, empleando alúmina en forma de *'pellets'* cilíndricos, y se ha estudiado su actividad y reactividad en el proceso de reformado de etanol con vapor. Se ha realizado una investigación partiendo de resultados realizados a escala de laboratorio con catalizadores en polvo, estudiando el efecto de la incorporación de Rh y Ce en catalizadores de Ni, para el posterior desarrollo del catalizador estructurado mencionado y su aplicación a escala semi-industrial o escala piloto.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparativa de catalizadores

Los catalizadores heterogéneos en forma de polvo se prepararon mediante el método de impregnación a humedad incipiente usando una alúmina comercial Puralox TH 100/150 Sasol (A_{BET}=144 m^2.g^{-1}; V_p=0,94 cm^3.g^{-1}), empleándose como precursores de Ni, Ce y Rh las sales Ni(NO$_3$)2•6H$_2$O, Ce(NO$_3$)$_3$•6H$_2$O y Rh(NO$_3$)$_3$•xH$_2$O respectivamente. Los catalizadores se identifican como *RhNi/Al$_2$O$_3$, CeNi/Al$_2$O$_3$, RhCe/Al$_2$O$_3$*. Tras la impregnación, fueron secados (80-100ºC) durante 24 horas y posteriormente calcinados a 600ºC durante 2 h.

Para el desarrollo del catalizador estructurado, se ha empleado una alúmina (A_{BET}=100 m^2.g^{-1}; V_p=0,49 cm^3.g^{-1}) en forma de *'pellets'* cilíndricos de 3 mm de diámetro y 5 mm de longitud. El catalizador se preparó mediante el método de impregnación conjunta, empleando como precursores de Ni, Ce y Rh las mismas sales precursoras disueltas en agua destilada, dejando la disolución en agitación durante 24 h, con el objetivo de garantizar la correcta disolución e interacción entre los metales usados. La composición calculada expresada en átomos de metal activo por nm^2 de soporte fue de 9 Ni, 5 Ce y 0.0009 Rh, que identifica el catalizador *RhCeNi/Al$_2$O$_3$*. Después de la impregnación del soporte, realizada en *rotavapor*, los catalizadores fueron secados (80-100ºC) y posteriormente calcinados a 600ºC durante 2 h. Previo a los experimentos realizados, el catalizador fue activado *in situ* en corriente de hidrógeno (20%H$_2$/He) a 600ºC durante 2 h. Los catalizadores así preparados fueron caracterizados por las técnicas convencionales (*Raman*, XPS, TPR).

2.2. Ensayos a escala de laboratorio

Primeramente, se realizaron experimentos a escala de laboratorio en un *MicroActivity PID Eng&Tech*, empleando un reactor tubular de lecho fijo de 9 mm de diámetro. El reactor fue cargado con 1 g del catalizador estructurado y 100 mg (utilizando cuarzo al 50% como diluyente) en el caso de las pruebas con los catalizadores en polvo). Los reactivos, una mezcla de etanol en agua se alimentaron con una bomba HPLC Gilson 307. La salida del reactor se conectó en serie a un cromatógrafo de gases equipado con detectores FID y TCD. Se trabajó en un rango de temperaturas entre 150-700ºC, variando la razón molar Vapor/Etanol entre 4-10. Se empleó un flujo de la mezcla de 0.9 cm^3.h^{-1} diluida con N$_2$ (30 y 100 cm^3.min^{-1}), para los ensayos con los catalizadores en polvo y estructurados respectivamente.

2.3. Planta Piloto

Los experimentos de reformado de etanol con vapor fueron realizados en una planta piloto mostrada en la Fig. 1. La planta consta de una unidad catalítica de producción de hidrógeno (Reformador) seguida de una unidad de purificación consistente en reactores de *WGS* y oxidación preferencial de CO (*CO-PROX*), con el objeto de reducir el contenido en CO por debajo de 20 ppm para el correcto funcionamiento de la pila de combustible (PEMFC, Ballard) conectada en serie con la planta, de 2,5 kW de potencia. Además, la planta cuenta con la instrumentación y equipos necesarios, como cambiadores de calor, bombas, un evaporador previo al reformador, controladores de flujo másicos y válvulas automáticas. El reformador consiste en una reactor tubular de acero inoxidable 316 de 1 pulgada de diámetro y 110 cm de largo. El reactor se empaqueta con un lecho inerte anterior y posterior al lecho catalítico. La alimentación consiste en una mezcla líquida de etanol en agua, asegurando en el reformador una razón molar Vapor/Etanol=7, la cual es evaporada entes de entrar al reformador. Las condiciones de reacción y otros parámetros a considerar quedan resumidos en la Tabla 1.

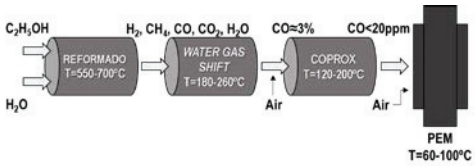


Fig. 1. Esquema de la Planta Piloto de Producción de Hidrógeno mediante Reformado de Etanol con Vapor de Agua, perteneciente al grupo Laboratorio de Procesos catalíticos, ITHES /CONICET, Ciudad Universitaria, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

Tabla 1. Condiciones de operación para la Planta Piloto de Producción de Hidrógeno mediante Reformado de Etanol con Vapor.

Condiciones de reacción	Valor
Razón molar Vapor/Etanol	7,0
Flujo total de la mezcla (ml/min)	4,7
Flujo de N_2 (Nm^3/h)	0,04
Flujo total Gas (etanol+vapor, m^3/h)	0,31
Flujo Molar (etanol + vapor, mol/h)	13,0
Flujo Molar de etanol (mol/h)	1,6
Sobrepresión máxima (kg/cm^2)	2,5
Masa de Catalizador (g)	23,0
Diámetro de los *pellets* (mm)	3
Longitud de los *pellets* (mm)	5,2
Masa de Inerte (g)	176,0
Dilución (catalizador : Inerte)	1:7,7
Temperatura (ºC)	650-700
Tiempo de residencia ($g_{cat}.h/m^3_{ethanol}$)	7,0
Razón molar Vapor/Etanol	4,7
Flujo total de la mezcla (ml/min)	0,04

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En un trabajo previo [4] quedó demostrado el efecto positivo de la incorporación de Rh sobre catalizadores de Ni, encontrando una mejora en la reducibilidad y estabilidad del Ni, además de reducir la aparición de productos secundarios como acetona, acetaldehído y etileno, no deseados en la producción de hidrógeno por reformado de etanol. Durante el ESR la acidez del soporte, en este caso alúmina, favorece la deshidratación a etileno y por tanto la formación de carbón en la superficie catalítica. Sin embargo la incorporación de CeO_2 de carácter básico inhibe parcialmente esta reacción no deseada. En la Fig. 2 se muestran los resultados obtenidos a escala de laboratorio empleando los catalizadores de *CeNi* y *CeRh* en la reacción de reformado de etanol con vapor; la carga metálica de *CeRh* fue de 9 $át.Ce.nm^{-2}_{soporte}$ y una razón atómica *Ce:Rh* de 1:100. En este caso, Fig. 2A, se comprueba la aparición de productos secundarios como acetona, etano, etileno y acetaldehído, en bajo contenido, en todo el rango de temperaturas ensayado. El rendimiento a hidrógeno máximo, del 60%, se alcanza a 700ºC. En la Fig. 2B se presentan los resultados para el catalizador *CeNi* con un contenido atómico de Ni de 9 $át.nm^{-2}_{soporte}$ y en Ce de 5 $át.nm^{-2}_{soporte}$. En este caso, se reduce aún más la aparición de productos secundarios de reacción y se aumenta el rendimiento a hidrógeno alcanzando un valor cercano al 70% a 600ºC. Una composición optimizada, expresada como densidad metálica y empleada en la formulación de catalizador estructurado responde a: 0,0009 át.Rh, 5 át.Ce y 9 át.Ni por nm^2 de soporte.

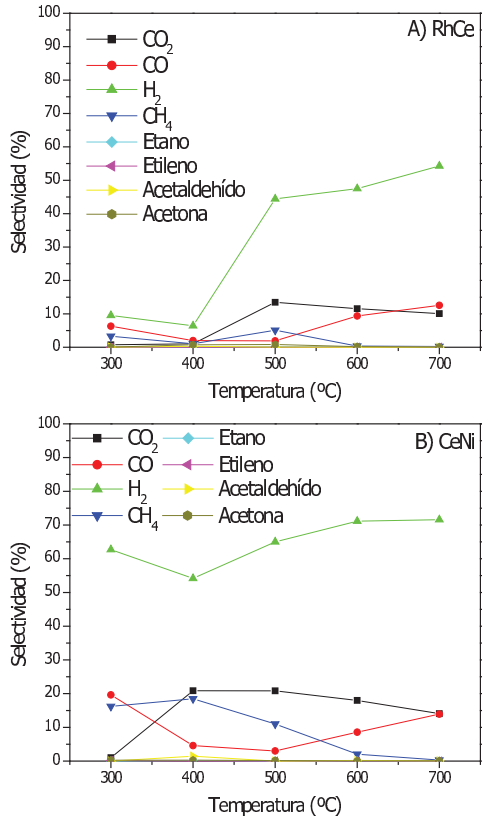


Fig. 2. Resultados expresados como distribución de productos en función de la temperatura para la reacción SER empleando los catalizadores bimetálicos A) $RhCe/Al_2O_3$, B) $NiCe/Al_2O_3$, en forma polvo a escala de laboratorio.

Algunos de los resultados de conversión en función de la temperatura de operación para el catalizador $RhCeNi/Al_2O_3$ a escala de laboratorio y operando fuera del control difusional y para tres razones molares de alimentación se presentan en la Fig. 3. Como es evidente, la razón molar de alimentación tiene una fuerte incidencia en la conversión y en el rendimiento. Datos de simulación utilizando *Matlab* demuestran que el rango de alimentación más adecuado estaría comprendido entre 4-10 (razón molar Vapor/Etanol) y que éste, también condiciona la selectividad a CO en la corriente a alimentar a la pila. A la mayor temperatura ensayada, temperatura a la cual se trabajará posteriormente en la planta, se alcanza completa conversión de etanol para las tres alimentaciones. En cuanto a distribución de productos (resultados no mostrados aquí), se obtiene una selectividad a hidrógeno de entre 60-70% en todos los casos. La cantidad de CO varía entre el 12 % (para una razón de alimentación Vapor/Etanol=4) y el 3.5% (Vapor/Etanol=7), valor mínimo requerido para alimentar posteriormente la corriente producto a la PEM instalada en serie. De acuerdo a estos resultados obtenidos y considerando los requerimientos de la planta, se opera en la planta

piloto en exceso de vapor empleando una razón Vapor/Etanol intermedia de 7.

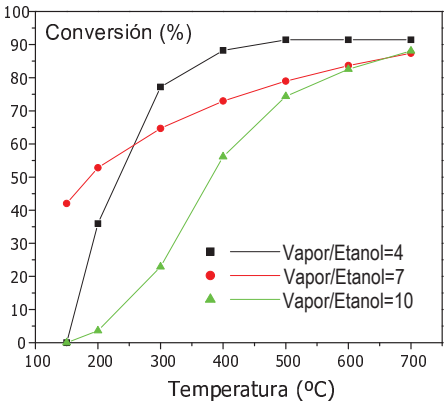


Fig. 3. Conversión de etanol en función de la temperatura para el catalizador multimetálico estructurado a escala de laboratorio, empleando tres razones molares Vapor/Etanol de alimentación.

Se presentan en la Fig. 4 los resultados obtenidos en planta piloto, correspondientes al rendimiento a hidrógeno en función del tiempo a dos temperaturas ensayadas, 650 y 700ºC. Los resultados se analizan de forma directa a la salida del reformador; sin pasar por la etapa de purificación. A modo de comparación, se incluyen los resultados obtenidos empleando un catalizador convencional para ESR basado en Mg aunque analizada la corriente después de la etapa de purificación.

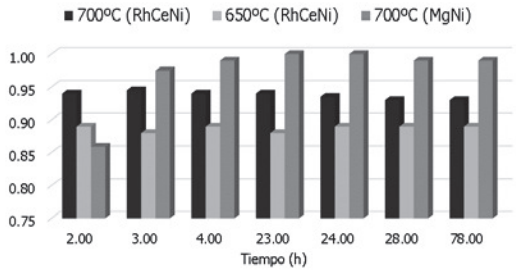


Fig. 4. Rendimiento a hidrógeno para el reformado de etanol con vapor, empleando el catalizador desarrollado *RhCeNi/Al$_2$O$_3$* a 650 y 700ºC (corriente producto analizada a la salida del reformador); conjuntamente con los resultados obtenidos para un catalizador MgNi, analizados tras la etapa de purificación.

Puede observarse que el catalizador *RhCeNi/Al$_2$O$_3$* es estable bajo las condiciones de operación durante 78 horas de trabajo, alcanzando una conversión del 98 % a 650ºC y del 100% a 700ºC, produciendo un flujo de hidrógeno de 0,20-0,23 Nm^3.h^{-1}. Los valores obtenidos con el catalizador estándar de base-Mg fueron similares. Es importante destacar que el catalizador presenta buena actividad en términos de rendimiento a hidrógeno, alcanzando un valor cercano al 95% a la máxima temperatura estudiada, aunque inferior al 98% alcanzado con el catalizador de Mg, si bien para este último la corriente producto fue analizada después del tratamiento de purificación, de manera que las unidades de *WGS* y *COPROX* aumentan el rendimiento a hidrógeno. Queda demostrado que el proceso es estable al menos durante 78h sin registro significativo de carbón sobre la superficie del catalizador trimetálico soportado.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos a escala de laboratorio ensayando con catalizadores bimetálicos *CeNi* y *CeRh* para el ESR que han mostrado alto rendimiento a H_2 (60-70%) y escasa presencia de secundarios como acetona, etano, etileno y acetaldehído en todo el rango de temperaturas han permitido establecer una formulación multimetálica optimizada. Se ha desarrollado un catalizador trimetálico-*RhCeNi/Al$_2$O$_3$*-estructurado, con una composición de 0,0009 át.Rh, 5 át.Ce y 9 át.Ni por nm^2 de soporte, estableciendo las condiciones de temperatura y de relación molar Vapor/Etanol aplicables a escala planta piloto. El catalizador ha resultado estable en las condiciones de operación desarrolladas tanto a escala laboratorio, como en la planta piloto, al menos durante 78 horas de operación, manteniendo una conversión del 98 % a 650ºC y del 100% a 700ºC y produciendo un flujo de hidrógeno de 0,20-0,23 Nm^3.h^{-1}.

Bibliografía

[1] A. Bansal, P. Illukpitiya, F. Tegegne, S.P. Singh, Renew. Sustain. Energy Rev. 58 (2016) 141–146.

[2] A. Gupta, J.P. Verma, Renew. Sustain. Energy Rev. 41 (2015) 550–567.

[3] I. Llera, V. Mas, M.L. Bergamini, M. Laborde, N. Amadeo, Chem. Eng. Sci. 71 (2012) 356–366.

[4] R. González-Gil, I. Chamorro-Burgos, C. Herrera, M.A. Larrubia, M. Laborde, F. Mariño, L.J. Alemany, Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 11217–11227.

[5] W. Cai, F. Wang, E. Zhan, A. Vanveen, C. Mirodatos, W. Shen, J. Catal. 257 (2008) 96–107.

[6] Y. Li, X. Wang, C. Xie, C. Song, Appl. Catal. A Gen. 357 (2009) 213–222.

[7] T. Hou, B. Yu, S. Zhang, T. Xu, D. Wang, W. Cai, Catal. Commun. 58 (2015) 137–140.

Reformado de etanol para la producción de hidrógeno sobre catalizadores nanoestructurados de níquel, cobalto y cerio

M.V. Vidal, N. Pinton[1], A. Martínez-Arias y V. Cortés Corberán.

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid, España
1OnleavefromDept.ofMolecular Sciences and Nanosystems, Università Ca' Foscari, via Torino 155, 30172 Venezia, Italia

RESUMEN: *Se ha estudiado el comportamiento catalítico de catalizadores nanoestructurados basados en óxido de cerio, níquel y cobalto para la reacción de reformado de etanol. Los catalizadores con diferentes proporciones Ni/Co se han preparado mediante coprecipitación en microemulsiones inversas, y se han caracterizado mediante medidas de S_{BET}, difracción de rayos X y TPO. Sus propiedades catalíticas se examinaron en un reactor de lecho fijo a 500°C y presión atmosférica. Los catalizadores están básicamente compuestos por fases cúbicas de CeO_2, NiO y $CoCo_2O_4$. El catalizador con mayor cantidad de níquel muestra las mejores prestaciones ya que, además de presentar la mayor actividad catalítica (próxima al 100%) y estabilidad, es el más selectivo a hidrógeno (50%). Todos los catalizadores sufren desactivación cuya causa principal se debe a los depósitos de carbón generados durante la reacción y a la producción inicial de acetona. No obstante, se muestra que es posible la reactivación de los catalizadores mediante tratamiento oxidativo a alta temperatura.*

ABSTRACT: *The catalytic behaviour nanostructured catalysts based on combinations of oxides of cerium, nickel and cobalt for ethanol steam reforming reaction has been studied. Catalysts with different Ni/Co ratios were prepared by coprecipitation within reverse microemulsions. The catalysts were characterized by S_{BET}, XRD and TPO. Their catalytic properties were examined with a fixed bed reactor at 500°C and atmospheric pressure. The catalysts are basically formed by combination of the cubic phases: CeO_2, NiO and $CoCo_2O_4$. The catalyst with the highest nickel amount exhibits the best performance in terms of catalytic activity (close to 100%, stability and hydrogen selectivity (50%). On the other hand, deactivation phenomena were evidenced for all catalysts, and were attributed to the formation of carbon deposits during the reaction and to the initial acetone production. However, initial or even higher conversion values can be recovered through high temperature oxidative reactivation treatment.*

Palabras clave: *Reformado de vapor, producción de hidrógeno, etanol, níquel, cobalto*
Keywords: *Steam reforming, hydrogen production, ethanol, nickel.*

1 INTRODUCCIÓN

Los problemas derivados del uso de combustibles fósiles requieren la reestructuración de los sistemas energéticos actuales, un gran desarrollo tecnológico de nuevas alternativas y el uso de nuevos vectores energéticos. En este marco, el hidrógeno desempeña un papel importante y crucial como combustibles (motores de combustión y pilas de combustible) y como materia prima para la Industria Química [1]. La biomasa, por su naturaleza renovable y su continua disponibilidad, se ha situado en los últimos años como una fuente promisoria de energía para la producción de hidrógeno mediante un proceso de producción fácilmente escalable [2]. El etanol se puede producir a partir de una amplia gama de recursos de la biomasa mediante procesos biológicos (fermentación, catálisis enzimática).

El reformado catalítico con vapor de etanol (ESR) ($CH_3CH_2OH + 3H_2O \leftrightarrow 2CO_2 + 6H_2$;$\Delta Hr$=173.4 kJ/mol a 300 K) es una tecnología eficiente y rentable para la producción de hidrógeno a partir de etanol [3]. Esta resulta interesante ya que las propiedades termodinámicas permiten obtener alta conversión de etanol a baja temperatura. Además, el etanol es menos tóxico que el metanol o la gasolina y su producción y coste es más favorable comparado con los combustibles fósiles. No obstante, a pesar de la aparente simplicidad de su estequiometría, la reacción de reformado de etanol sigue un esquema reactivo complejo que, además de H_2 y CO_2, puede dar lugar a gran cantidad de subproductos tales como CO, etileno, acetaldehído y CH_4 entre otros, que afectan negativamente a la selectividad a hidrógeno [4].

Se ha reportado un gran número de sistemas catalíticos activos para ESR [5,6], que incluyen tanto basados en metales nobles (Rh, Pt y Pd, fundamentalmente) como en metales no-nobles (Ni, Co, Cu-Ni), destacando entre ellos los basados en Rh y Ni [7].

Las limitaciones del alto costo de los metales nobles para su uso en ESR abren un amplio campo en el desarrollo de catalizadores basados en metales no nobles que consigan altas conversiones, selectividad a hidrógeno y que tengan una buena estabilidad. En este contexto, se plantea el uso de

catalizadores que combinan óxidos de níquel y cerio para el estudio de ESR, el estudio de la influencia de la cantidad de metales en la actividad y selectividad de la reacción y la desactivación del sistema.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de catalizadores

Los reactivos utilizados para la preparación fueron: n-heptano 99% como fase orgánica, 1-hexanol 98% como cosurfactante, Triton X-100 Sigma Pro como surfactante tensoactivo no iónico (todos de Sigma-Aldrich), nitrato de cerio (III) hexahidratado 99% (AdrichChemistry), nitrato de níquel (II) hexa-hidratado 99% (Sigma-Aldrich) y nitrato de cobalto (II) hexahidratado 99%(Assay) y como base hidróxido de tetrametilamonio(TMHA) 25% p/p (Alfa Aesar).

Los catalizadores se sintetizaron por coprecipitación en una microemulsión inversa, método que permite obtener sistemas nanoestructurados con alta homogeneidad estructural, morfológica y química [8]. Tras preparar sendas microemulsiones con las soluciones precursoras, una de Ce y otra de Ni y Co, se agitaron (100rpm) durante 1 h, se mezclaron y mantuvieron de nuevo en agitación (100 rpm) 24 h. La mezcla resultante se centrifugó y se decantó, y tras lavar con metanol (Panreac) se secó durante la noche a 120 ºC y luego se calcinó a 500 ºC por 2 h. Los catalizadores se denotan con los elementos metálicos componentes y su proporción atómica en subíndice. Todos ellos tiene igual contenido en Ce (60% at.) y de la suma Ni+Co (40% at.)

2.2. Caracterización de catalizadores

La superficie específica (S_{BET}) y el volumen de poro se midieron mediante el análisis de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K en un equipo Micromeritrics ASAP 2010. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron mediante un difractómetro Seifert XRD 3000P con radiación Cu (Kα).Los ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO) se realizaron en un reactor de cuarzo, empleando un flujo de 5% O_2 en He y analizando los gases con un espectrómetro de masas cuadrupolar Pfeiffer Vacuum OmniStar ™

2.3. Medidas de actividad catalítica

Los ensayos de reformado de etanol se realizaron en un reactor tubular de cuarzo (d. i. 10 mm), controlando la temperatura mediante un termopar coaxial tipo K alojado en el centro del lecho catalítico. Se cargan 100 mg de catalizador en cada ensayo con un tamaño comprendido entre 0.25 y 0,42 mm con el fin de evitar problemas difusionales y no generar elevadas pérdidas de carga en el lecho. El reactor tubular está dentro un horno programable para controlar la temperatura del lecho catalítico y todo este conjunto se encuentra dentro de una caja calefactada a 130ºC. Los reactivos son alimentados a través de una bomba percusora Becton Dickinson a un evaporador que mantiene una temperatura constante de 165ºC. En todos los ensayos se usó una razón molar agua:etanol de 6:1 y una razón W/F= 0,12 g_{cat}.h/mol etanol. Los caudales de gases se regularon mediante controladores de flujo másico Brooks 5850. Previamente a la reacción, se realizó un proceso de activación oxidativa con una corriente de 10% O_2en He (caudal total: 100 mL/min) desde temperatura ambiente hasta 650ºC con una rampa de 10ºC/min; tras alcanzar la temperatura, ésta se mantuvo por una hora. Las corrientes de entrada y salida se analizaron en línea con un cromatógrafo de gases Varian Serie 3400X con detector TCD y dos columnas: Porapak Q y tamiz molecular. Para estudiar la reacción en fase gas, se realizaron ensayos sin catalizador.

Los resultados catalíticos se presentan en términos de Conversión de etanol:

$$X = \left(\frac{F_{ent_{etOH}} - F_{sal_{etOH}}}{F_{ent_{etOH}}}\right) * 100 \quad (1)$$

Rendimiento de Hidrógeno

$$R_{H_2} = \left(\frac{F_{H_2}}{6 * F_{ent_{etOH}}}\right) * 100 \quad (2)$$

Selectividad de Hidrógeno

$$S_{H_2} = \left(\frac{F_{H_2}}{6 * \left(F_{ent_{etOH}} - F_{sal_{etOH}}\right)}\right) * 100 \quad (3)$$

Y sólo para compuestos carbonados:

Rendimiento de producto i

$$R_i = \left(\frac{\#C_i * F_i}{6 * F_{ent_{etOH}}}\right) * 100 \quad (4)$$

Selectividad a producto i:

$$S_i = \left(\frac{N_i * F_i}{6 * F_{ent_{etOH}}}\right) * 100 \quad (5)$$

Donde N_i = número de átomos de C del producto i.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de catalizadores

El área superficial BET, el ancho de poro, el tamaño del cristal y el parámetro de red, calculado a partir de la difracción más intensa correspondiente al plano (111), se presentan en la Tabla 1. Las isotermas de adsorción se ajustan a una isoterma tipo IV, correspondientes a materiales mesoporosos. En general, los catalizadores con mayor contenido de níquel presentan mayores áreas (~130 m^2/g) que los catalizadores con más contenido de cobalto (~115 m^2/g). Los tamaños de poro calculados por el método BET fueron más pequeños para los catalizadores con más Ni ($Ce_6Ni_2Co_2$, Ce_6Ni_4 y Ce_6NiCo_3) que para las muestras Ce_6Co_4 y $Ce_6Ni_3Co_1$.

Tabla 1: Parámetros estructurales

Muestra	BET		DRX	
	Área (m2/g)	Ancho poro (nm)	Parámetro de red (Å)	Tamaño cristal (nm)
Ce_6Ni_4	136,5	4,0	5,454	3,7
Ce_6Ni_3Co	139,5	4,8	5,452	4,2
$Ce_6Ni_2Co_2$	131,9	4,2	5,330	3,9
Ce_6NiCo_3	111,5	5,0	5,427	4,2
Ce_6Co_4	124,5	5,7	5,482	4,2

En todos los difractogramas de rayos X (Fig. 1) se encontraron las reflexiones características de la fase cúbica (fluorita) del CeO_2. En todos los casos, tras la activación y el uso en reacción el tamaño de los cristales de óxido de cerio aumentó. Además de ésta, en los catalizadores monometálicos se identificaron las reflexiones de la fase cúbica de NiO y $CoCo_2O_4$ en las muestras Ce_6Ni_4 y Ce_6Co_4, respectivamente.

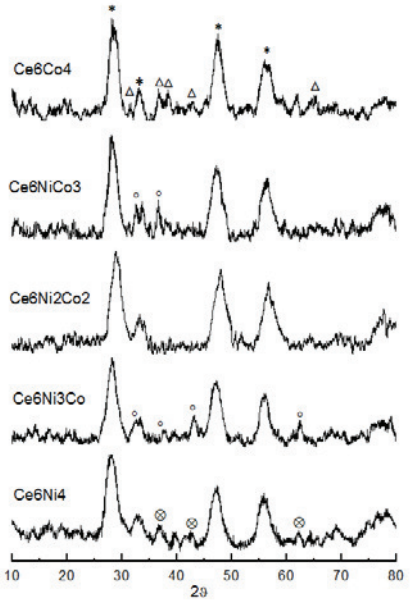


Fig.1: Difractogramas de rayos X Los símbolos representan las fases cristalinas de: CeO_2 (*), $CoCo_2O_4$ (Δ), Co_2NiO_4 o $CoCo_2O_4$ (°) y NiO (⊗)

Entre los catalizadores bimetálicos, el $Ce_6Ni_2Co_2$ muestra la fase fluorita del CeO_2 prácticamente como única fase cristalina, mientras que en los otros bimetálicos, además de las fases cúbicas de CeO_2, NiO y $CoCo_2O_4$, observadas en los monometálicos, no se puede descartar la formación del óxido mixto Co_2NiO_4 (espinela cúbica), cuyas reflexiones están en posiciones similares a la del $CoCo_2O_4$, debido a la similitud de estructura y parámetro de red entre ambas fases [9].

Tomando como referencia el parámetro de red del CeO_2 puro, ~5.410 A , se ha encontrado un valor mayor del parámetro en todos los catalizadores, lo que sugiere que en éstos el cerio se encuentra en estado reducido. Los sistemas bimetálicos Ni-Co presentan este valor un poco menor, probablemente por la inclusión de heterocationes, bien Ni bien Co, en la estructura de la red fluorita del CeO_2 o porque el Ce se encuentra en un mayor estado de oxidación.

3.2. Medidas de actividad catalítica

Inicialmente, se estudió el efecto de la temperatura entre 400-650°C para seleccionar una temperatura para realizar un estudio isotérmico. Tras ello, para analizar la actividad y estabilidad de los catalizadores se ha estudiado su comportamiento isotérmico a 500ºC durante 22 horas de reacción. En las condiciones de operación empleadas, la reacción homogénea (en ausencia de catalizador) sólo alcanza una conversión de etanol < 6%. Los resultados se muestran en la Fig. 2.

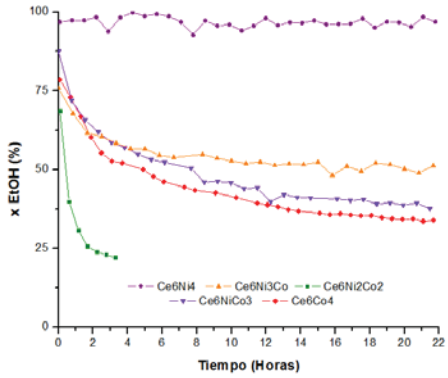


Fig. 2: Evolución de la conversión de etanol a 500°C sobre catalizadores frescos con el tiempo de reacción

Todos los catalizadores evaluados mostraron una alta conversión inicial, siendo el Ce_6Ni_4 es el que presenta mejor actividad y estabilidad durante las 22 h de reacción, con una conversión casi constante del 95%. El otro monometálico, Ce_6Co_4, es menos activo (conversión inicial: 78,5%) y sufre una desactivación inicial rápida, perdiendo un 30% de su actividad en 2,5 horas, aunque esta desactivación se ralentiza a partir de las 8 h.

El comportamiento de los sistemas bimetálicos no resulta coherente con un efecto aditivo de ambos metales. Ce_6Ni_3Co y Ce_6NiCo_3 se comportan de modo similar al monometálico de cobalto, si bien a partir de las 2,5 h se hace notorio el efecto del segundo metal: la resistencia a la desactivación mejora al aumentar el contenido de Ni. En cambio, el comportamiento del $Ce_6Ni_2Co_2$ resulta atípico, pues presentó la mayor y más rápida desactivación, pues en 1 h se redujo su actividad en 50% y tras 3,5 h el catalizador estaba totalmente desactivado (omitido en la figura). La evolución del rendimiento a hidrógeno es paralela a la de la conversión (Fig. 3) pero con mayores diferencias entre los bimetálicos Ce_6Ni_3Co y Ce_6NiCo_3. Los principales productos de reacción en el estado estacionario son acetaldehído y óxidos de carbono, si bien en las etapas iniciales se observó la formación de acetona y etileno, en mayor

medida sobre el $Ce_6Ni_2Co_2$, lo que explicaría la rápida desactivación inicial por condensación de acetaldehído a acetona y deshidratación de etanol a etileno, ambos productos precursores de coque. La distribución de los productos indica que la ESR transcurre por deshidrogenación a acetaldehído, y su trasformación en gas de síntesis, seguida de la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGS).Además se observó metanación de los CO_x con todos los catalizadores.

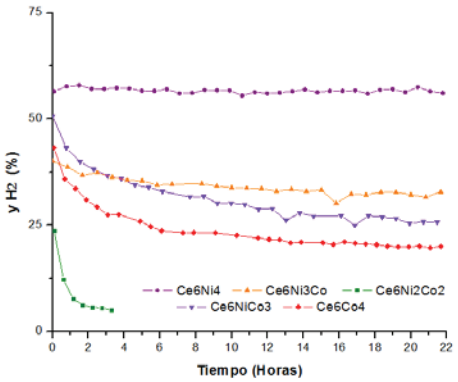


Fig. 3: Rendimiento a H_2a 500°C vs tiempo de reacción.

Para recuperar la actividad se ensayó un proceso de reactivación con O_2 diluido en He a 650°C durante 2 h con todos los catalizadores desactivados. Tras éste todos mejoraron su actividad catalítica inicial (fig. 4), aunque no varió su evolución con el tiempo de reacción. El cambio más destacable se observó con el $Ce_6Ni_2Co_2$; la naturaleza química de sus centros activos cambió tras la reactivación, favoreciendo la deshidrogenación y reformado sobre la formación de acetona, resultando así el bimetálico más eficiente.

3.1. Caracterización de catalizadores usados

Para estudiar el efecto de su uso en la reacción, las muestras usadas se estudiaron por DRX. Se detectaron reflexiones atribuibles a carbón grafítico, las de Co metálico (2θ=44,4º) y Ni metálico (2θ=44,6º) en los monometálicos y posiblemente algún tipo de aleación CoNi (cuya reflexión es Intermedia entre las de ambos metales) en los bimetálicos. Los perfiles TPO de todas las muestras usadas no regeneradas mostraron dos máximos, a 550°C y 630°C, atribuibles el primero a especies carbonosas de baja estabilidad térmica y el segundo a una fracción de coque polimérico no estructurado. La recuperación casi total del a actividad inicial por el tratamiento oxidativo indicaría que estas especies son totalmente oxidadas durante dicho tratamiento.

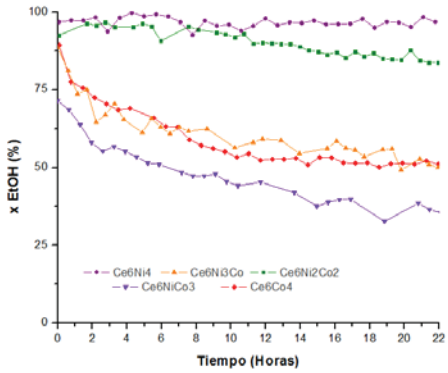


Fig. 4: Evolución de la conversión de etanol a 500°C sobre catalizadores reactivados con el tiempo de reacción.

4. CONCLUSIONES

El comportamiento catalítico en ESR del sistema Ce-(Ni,Co)-O preparado por microemulsión inversa depende de su composición y de su historia. Los catalizadores frescos están básicamente constituidos por combinaciones de CeO_2, NiO y $CoCo_2O_4$. El mayor contenido de Ni favorece la actividad y su estabilidad, el rendimiento y la selectividad a H_2. Los residuos carbonosos formados a partir de etileno y acetona causan su desactivación, pero los catalizadores pueden regenerarse por oxidación con O_2 diluido. El drástico cambio del comportamiento del catalizador $Ce_6Ni_2Co_2$ tras su desactivación inicial y reactivación indicaría un cambio importante en la naturaleza de su centros activos durante este proceso reacción inicial, dando lugar a una actividad y estabilidad comparables al del catalizador de Ni.

Agradecimientos

M.V. Vidal. agradece la financiación del programa de Becas de "Bolivar Ganador" del Departamento de Bolivar (Colombia). Se agradece igualmente la financiación recibida del MINECO (proyecto CTQ2012-32928).

Bibliografía

[1] J. Vicente, C Montero, J.Ereña, Miren J. Azkoiti et. al. Hydrogen Energy 39 (2014) 2589-96.

[2] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang. Catal. Today 139 (2009) 244-260.

[3] B. Bayram, I.I Soykal, D. von Deak, J.T Miller, U.S Ozkan. J Catal 284 (2011) 77-89.

[4] I Llera, V Mas, M.L Bergamini, M. Laborde, N Amadeo, Chem Eng Sci (2012) 356-66.

[5] A. Haryanto, S. Fernando, N, Muralli, S. Adhikari. Energy fuels 19 (2005) 2089-106.

[6] R.M. Navarro, M.C. Sanchez-Sanchez, M.C Alvarez-Galvan, F. del Valle, J.L.G. Fierro. Energy Environ Sci 2 (2009) 35-54.

[7] M Ni, D.Y.C Leung, M.H.K. Leung, K. Sumathy. Fuel process Technol 87 (2006) 461-72.

[8] D. Gamarra, G Munuera, A.B. Hungría et.al. J Phys Chem C 111 (2007) 11026-38

[9] T.H. Lim, S.J. Cho, H.S. Yang, M.H Engelhard, D.H. Kim. Appl. Catal. A 505 (2015) 62-69)

Catalizadores $CuO/CeO_2/MgAl_2O_4$ para CO-PROX: efecto de la presencia de CO_2 en la mezcla de reacción

A. Elmhamdi[1], L. Pascual[2], R. Castañeda[2], A. Kubacka[2], K. Nahdi[1], A. Martínez-Arias[2]

[1] LACReSNE, Faculté des Sciences de Bizerte, Université de Carthage, 7021 Zarzouna, Túnez
[2]Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049 Madrid, España.

RESUMEN: *Se han preparado catalizadores de cobre (1 % en peso) soportado sobre un soporte mixto $CeO_2/MgAl_2O_4$ empleando diferentes valores de pH en la disolución de impregnación del cobre al objeto de favorecer situaciones diferentes de interacción del cobre con los dos componentes del soporte. Los sistemas se han aplicado para el proceso CO-PROX enfocando el estudio hacia el efecto de la presencia de CO_2 en la mezcla de reacción. Se observan diferencias importantes en la actividad catalítica de los sistemas y que son racionalizadas en sus aspectos generales en base a los datos de caracterización obtenidos mediante XRD, TEM (y técnicas asociadas, en particular mapeado mediante XEDS), EPR, XPS y TPR. En términos generales, los sistemas soportados sobre $CeO_2/MgAl_2O_4$ muestran características prometedoras en cuanto a su resistencia a la presencia de CO_2. Los datos son analizados en base al estudio conjunto de actividad catalítica y operando-DRIFTS. La tendencia a estabilizar especies tipo carbonato, responsables de la desactivación de sitios activos interfaciales, sobre el componente $MgAl_2O_4$ del soporte se apunta como uno de los factores importantes para explicar los resultados obtenidos.*

ABSTRACT: *Catalysts of copper (1 wt. %) supported on a $CeO_2/MgAl_2O_4$ mixed support have been prepared by employing different pH values in the copper impregnation solution with the aim of favouring different situations of interaction between copper and the two support components. The catalysts have been applied to the CO-PROX process, basically focussing to analysing the effect of CO_2 presence in the reactant mixture. Important differences are revealed in their catalytic properties which are rationalized on the basis of characterization results performed by XRD, TEM (and associated techniques, particularly XEDS mapping), EPR, XPS and TPR. Generally speaking, the catalysts supported on $CeO_2/MgAl_2O_4$ exhibit promising properties in terms of resistance towards CO_2. The data are analysed on the basis of joint analysis of activity and operando-DRIFTS results. The trend towards stabilization of carbonate-type species, responsible of the deactivation of active interfacial sites, over the $MgAl_2O_4$ support component is pointed out as most relevant factor to explain the obtained results.*

Palabras clave: *Catalizadores $Cu/CeO_2/MgAl_2O_4$, CO-PROX, Operando-DRIFTS, Hidrógeno*
Keywords: *$Cu/CeO_2/MgAl_2O_4$ catalysts, CO-PROX, Operando-DRIFTS, Hydrogen.*

1. INTRODUCCIÓN

La mayor parte del hidrógeno es producido a partir de compuestos hidrocarbonados mediante un proceso de reformado seguido por la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS). Sin embargo, el hidrógeno así producido aún presenta una concentración relativamente alta de CO que es necesario disminuir drásticamente si se quiere emplear como combustible para pilas de membrana polimérica, dado que el CO envenena fuertemente los ánodos basados en platino típicamente empleados en ese tipo de pilas. Por ello, el efluente a la salida del reactor WGS debe ser tratado para eliminar prácticamente todo el CO, siendo el proceso CO-PROX (oxidación preferencial del CO en el efluente rico en hidrógeno) el que se considera más sencillo y versátil, siendo particularmente apropiado para la purificación no estacionaria.

Existen diferentes catalizadores que han mostrado buenas prestaciones para este proceso y que se pueden clasificar en tres grupos: sistemas basados en platino; catalizadores de oro soportado; y catalizadores basados en combinaciones de óxidos de cobre y cerio. Cada uno de ellos presenta ventajas e inconvenientes relacionados con sus prestaciones catalíticas o su resistencia a la desactivación en presencia de CO_2 y H_2O presentes en el efluente de reformado [1]. En cualquier caso, es interesante el desarrollo de sistemas basados en cobre por cuestiones económicas, teniendo en cuenta el alto precio y escasez de los metales nobles.

Las propiedades catalíticas de los sistemas basados en combinaciones de óxido de cobre y cerio dependen fuertemente de las características del contacto establecido entre ambos óxidos puesto que los sitios activos para oxidar CO estarían en la interfase entre ambos óxidos [2]. En este sentido, se han observado diferencias en las propiedades catalíticas para CO-PROX en función del tipo de cara expuesta por el CeO_2 [3]. Igualmente, un trabajo reciente ha mostrado que las propiedades

CO-PROX pueden depender de forma importante del tamaño de las nanopartículas de CeO_2, siendo más interesantes los sistemas en los que el CeO_2 presenta tamaños del orden de los 3-4 nm [4]. Por otro lado, la resistencia al CO_2 en la mezcla reactiva se plantea como uno de los puntos que más podría limitar la aplicación práctica de este tipo de catalizadores [5]. En este sentido, la espinela ($MgAl_2O_4$) es un soporte de alta basicidad que podría interaccionar fuertemente con el CO_2 y permitir así una menor desactivación de los componentes Cu/CeO_2 que proporcionan la actividad CO-PROX a este tipo de sistemas. En este contexto, se han preparado tres catalizadores de cobre, todos ellos con un 1 % en peso, sobre un soporte mixto $CeO_2/MgAl_2O_4$. La variable de preparación empleada ha sido el pH de la disolución de impregnación del cobre, dado que este puede variar el grado de interacción del cobre con los componentes del soporte durante la preparación, forzando así diferentes interacciones en la serie de catalizadores. Los catalizadores fueron caracterizados mediante diferentes técnicas (XRD, TEM – incluyendo imagen directa, STEM-HAADF y mapeado mediante XEDS -, EPR, XPS y TPR. Se ensayaron bajo dos tipos de mezclas al objeto de estudiar la influencia del CO_2 en la mezcla reactiva, resultados que fueron complementados mediante operando-DRIFTS.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La espinela fue preparada mediante un método sol-gel añadiendo ácido cítrico en exceso (3 × $[Mg^{2+}+Al^{3+}]$) a una disolución acuosa de cloruros de magnesio y aluminio con las proporciones molares adecuadas. La mezcla se mantuvo bajo agitación a 80 °C hasta la evaporación completa del líquido y el gel resultante se secó durante una noche a 100 °C y finalmente se calcinó a 900 °C durante 4 h. Sobre ese soporte $MgAl_2O_4$ se dispersó óxido de cerio al 10% en peso mediante un método de microemulsiones. Para ello, se dispersó la espinela en una microemulsión inversa conteniendo en las microgotas de la fase acuosa una disolución de nitrato de cerio que se precipitó sobre la espinela añadiendo otra microemulsión de características similares con una disolución de hidróxido de tetrametil-amonio en su fase acuosa. Las proporciones de los componentes empleados para preparar las microemulsiones fue similar a la usada anteriormente [2,4]. Tras separar el sólido resultante de la microemulsión mediante centrifugación y decantación, el material resultante fue secado a 100 °C y finalmente calcinado a 500 °C. Se prepararon 3 catalizadores de cobre soportado, con la misma carga de cobre (1% en peso), mediante impregnación a humectación incipiente sobre el soporte $CeO_2/MgAl_2O_4$. Teniendo en cuenta los diferentes valores del punto de carga cero (PZC) de los dos componentes del soporte (PZC = 6.8 y 9.0 para CeO_2 y $MgAl_2O_4$), se prepararon tres disoluciones de impregnación con nitrato de cobre a pH = 4.5 (natural de la disolución de nitrato de cobre empleada), 8.0 y 10.0; se introdujo la cantidad necesaria de amoníaco a estas dos últimas para alcanzar el pH deseado, controlando el proceso mediante un medidor de pH. La figura 1 muestra fotografías de las disoluciones de impregnación de cobre empleadas. Se observa que la disolución de pH = 4.5 es transparente y de color azul claro. Al llevar el pH hasta 8.0, la disolución muestra un aspecto lechoso y es opaca. A pH = 10.0, la disolución es de color azul oscuro. En cualquier caso, las muestras fueron secadas a 100 °C durante la noche y finalmente calcinadas a 500 °C bajo aire durante 2 h. Además de estos tres catalizadores de cobre sobre $CeO_2/MgAl_2O_4$, se prepararon, en base a los datos de actividad catalítica obtenidos con ellos, otros dos sistemas de referencia usando disoluciones de impregnación de pH = 8.0 y usando $MgAl_2O_4$ y CeO_2, respectivamente, como soportes. El CeO_2 fue preparado por el mismo método de microemulsiones mencionado. En cualquier caso, los tratamientos térmicos realizados como último paso de preparación fueron los mismos que los usados para los catalizadores con soporte mixto. Se denominará a estos catalizadores, considerando sus componentes y el pH de la disolución de impregnación empleado, como Cu/Ce/MgAl-4, -8 ó -10, y Cu/MgAl-8 y Cu/Ce-8, respectivamente. El análisis químico mediante ICP-AES mostró cantidades de cada componente próximas a las nominales en los diferentes catalizadores.

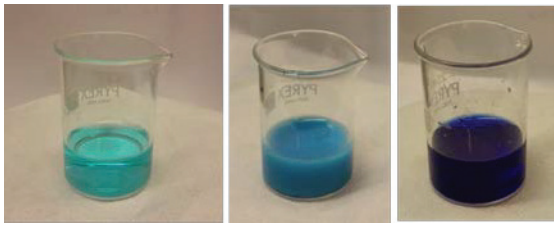


Fig. 1. Fotografías de las disoluciones de impregnación de cobre empleadas. Izquierda: pH = 4.5; centro: pH = 8.0; derecha: pH = 10.0.

Los difractogramas de rayos-X se obtuvieron con un difractómetro Seifert XRD 3000P a 40 kV y 40 mA usando un paso de 0.02 ° con 2 s de medida por paso. El área superficial específica se determinó mediante el correspondiente análisis de isotermas de adsorción de nitrógeno realizadas con un equipo Micromeritics. Los datos de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), así como en modo STEM-HAADF (con detector de alto ángulo en campo oscuro) y los espectros de XEDS, se llevaron

a cabo con un equipo JEOL TEM/STEM 2100F operado a 200 kV y equipado con un espectrómetro EDS Oxford INCA X-sight. Los espectros EPR fueron registrados a 77 K sobre muestras evacuadas a temperature ambiente empleando un espectrómetro Bruker ER200D en banda-X.

La actividad catalítica fue medida a presión atmosférica en un reactor tubular empleando una mezcla con 1 % CO, 1.25 % O_2 y 50 % H_2 (balance He) a una velocidad de 1000 ml min^{-1} g^{-1}; un segundo conjunto de ensayos fue llevado a cabo al objeto de analizar la influencia de la presencia de CO_2 (al 10%) en la mezcla reactiva, empleando las mismas proporciones de reactivos indicadas. En cualquier caso, los catalizadores fueron pretratados bajo O_2/He a 500 ^oC y la detección se llevó a cabo mediante IR de gas en combinación con espectrometría de masas (espectrómetro cuadrupolar Pfeiffer Omnistar).

Los ensayos de *operando*-DRIFTS se llevaron a cabo, bajo el mismo tipo de mezclas reactivas descrito para los ensayos de actividad catalítica, empleando un espectrómetro Bruker Equinox 55 FTIR y una celda Harrick (modelo *praying mantis*) acoplada a un espectrómetro de masas (MS; espectrómetro cuadrupolar Pfeiffer Omnistar) para la medida de la actividad catalítica. En cualquier caso, los sistemas fueron pretratados bajo O_2 diluido en inerte a 500 ^oC

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización

Los catalizadores que contienen $MgAl_2O_4$ mostraron valores de área superficial específica en torno a S_{BET} = 65 m^2g^{-1}, próximos al valor mostrado por el soporte $MgAl_2O_4$ (61 m^2g^{-1}). Por otro lado, los sistemas Cu/Ce-8 y Cu/MgAl-8 mostraron S_{BET} = 110 y 57 m^2g^{-1}, respectivamente. Los difractogramas de rayos X obtenidos para los diferentes catalizadores y soportes empleados (no mostrados aquí) muestran básicamente las fases espinela y fluorita de los componentes $MgAl_2O_4$ y CeO_2, respectivamente. En el caso del soporte mixto $CeO_2/MgAl_2O_4$ se observa la presencia de picos de la fase fluorita de CeO_2, muy ensanchados con respecto a lo observado en el soporte CeO_2 (correspondería a tamaños promedio de cristal de 7.5 y 3.5 nm para CeO_2 y $CeO_2/MgAl_2O_4$, respectivamente) y solapados sobre el difractograma de $MgAl_2O_4$. En cuanto a los catalizadores de cobre, no se encuentran diferencias apreciables con respecto a los difractogramas de los soportes, lo que indicaría que el cobre se encontraría altamente disperso en cualquiera de los casos.

El estudio mediante microscopía electrónica muestra la presencia de CeO_2 disperso sobre $MgAl_2O_4$ y con tamaño promedio de partícula de CeO_2, en base al análisis de imágenes STEM-HAADF en las que se diferencia bien el contraste entre ambos componentes del soporte, de 3.4, 2.5 y 2.7 nm para las muestras $Cu/CeO_2/MgAl_2O_4$ sintetizadas a pH = 4.5, 8.0 y 10.0, respectivamente. El mapeado mediante XEDS de estas muestras se presenta en la Fig. 2 y pone de manifiesto que el cobre interacciona preferentemente con el CeO_2 en las muestras Cu/Ce/MgAl-4 y Cu/Ce/MgAl-10 mientras que aparece más homogéneamente disperso, interaccionando con ambos componentes del soporte, en la muestra Cu/Ce/MgAl-8. Esto se explica en base a los valores de pH empleados, los valores de PZC de los dos componentes del soporte y el tipo de complejos de cobre presente en cada una de las disoluciones. El color azul claro de la disolución a pH = 4.5 corresponde a la presencia de complejos $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ mientras que a pH = 10.0, el color azul oscuro corresponde a la formación de complejos $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_6]^{2+}$. En ambos casos, teniendo en cuenta la carga de este tipo de complejos, se favorecería la interacción con el CeO_2, como se evidencia experimentalmente (Fig. 2). A pH = 8.0, se produce la precipitación del cobre en forma de $Cu(OH)_2$, lo que explica el aspecto lechoso de la dispersión (Fig. 1). En esa condición en la que el cobre ha sido neutralizado, no se favorece ninguna interacción con ninguno de los dos componentes del soporte, lo que explica la mayor homogeneidad de la dispersión del cobre sobre dicho soporte.

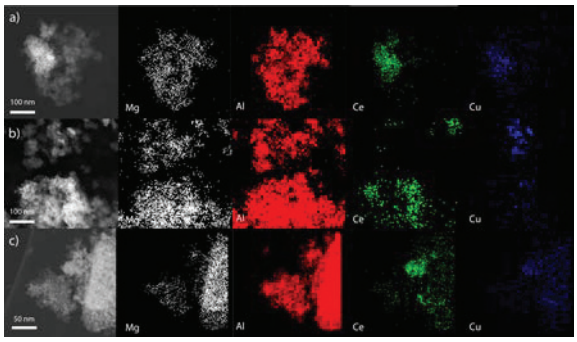


Fig. 2. Resultados de mapeado XEDS realizado sobre imágenes STEM de (a) Cu/Ce/MgAl-4; (b) Cu/Ce/MgAl-8; y (c) Cu/Ce/MgAl-10.

Los datos de EPR, XPS y TPR permiten obtener más detalles sobre el estado del cobre en los sistemas. Se muestra básicamente la presencia de especies altamente dispersas de cobre en cualquiera de los tres catalizadores, que presentan mayor dificultad para su reducción en Cu/Ce/MgAl-10, sistema que a su vez parece estabilizar estados reducidos Cu^+ y Ce^{3+} ya desde el estado inicial calcinado.

3.2. Propiedades catalíticas

Los datos de actividad para los catalizadores Cu/Ce/MgAl se muestran en la Figura 3. Se observan diferencias apreciables entre ellos, siendo el catalizador preparado con la disolución de impregnación a pH = 8 el que muestra mejores prestaciones de forma general. En todo caso, tanto ese catalizador como el preparado a pH = 4 muestran una ventana de conversión próxima al 100% relativamente amplia, prácticamente de 50 °C. El catalizador preparado a pH = 10 presenta en cambio una actividad pobre para el proceso. La presencia de CO_2 produce cierta desactivación de los catalizadores en cualquiera de los casos. Resulta en todo caso interesante que la ventana de máxima actividad prácticamente se mantiene incluso en presencia de CO_2 para los catalizadores preparados a pH = 4 y 8. Esto contrasta con el resultado obtenido sobre el sistema Cu/Ce-8, que muestra un mayor grado de desactivación en presencia de CO_2.

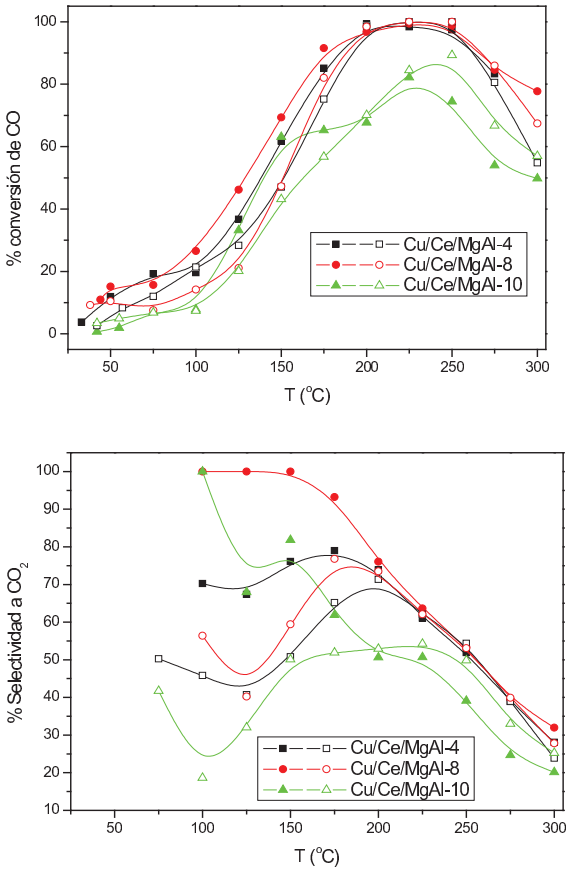


Fig. 3. Actividad catalítica observada para los catalizadores indicados bajo mezcla CO-PROX sin (símbolos llenos) y con (símbolos vacíos) CO_2.

El análisis mediante operando-DRIFTS (Fig. 4) muestra que los carbonatos generados son prácticamente los mismos que los observados para el sistema en ausencia de cerio, Cu/MgAl-8. Esa tendencia a estabilizar las especies carbonato sobre el componente inerte del soporte $MgAl_2O_4$ explica las buenas propiedades de los sistemas soportados sobre $CeO_2/MgAl_2O_4$ para el proceso en presencia de CO_2 en la mezcla reactiva.

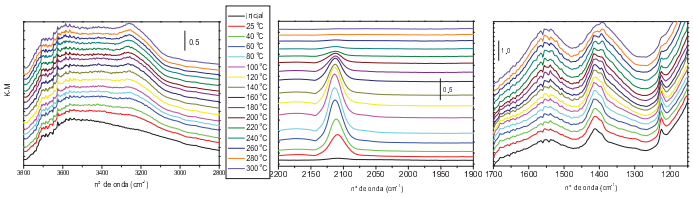


Fig. 4. Espectros DRIFTS para la muestra Cu/Ce/MgAl-8 tras pretratamiento oxidativo inicial y al ponerla bajo mezcla CO-PROX (CO-H_2-O_2) a las temperaturas indicadas.

4. CONCLUSIONES

Se analizan las propiedades de sistemas $Cu/CeO_2/MgAl_2O_4$ para el proceso CO-PROX. La presencia del componente básico $MgAl_2O_4$ en el soporte permite obtener catalizadores con propiedades optimizadas en cuanto a su resistencia a la presencia de CO_2 en la mezcla reactiva.

Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida por parte del MINECO (proyecto CTQ2012-32928).

Bibliografía

[1] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis. Catal. Today 75 (2002) 157-167.

[2] D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias. J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 12064-12065.

[3] D. Gamarra, A. López Cámara, M. Monte, S.B. Rasmussen, L.E. Chinchilla, A.B. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V. Cortés Corberán, J.C. Conesa, A. Martínez-Arias. Appl. Catal. B 130-131 (2013) 224-238.

[4] A. López Cámara, V. Cortés Corberán, L. Barrio, G. Zhou, R. Si, J.C. Hanson, M. Monte, J.C. Conesa, J. A. Rodriguez, A. Martínez-Arias. J. Phys. Chem. C 118 (2014) 9030-9041.

[5] D. Gamarra, A. Martínez-Arias. J. Catal. 263 (2009) 189–195.

Efecto del método de síntesis sobre la actividad catalítica de catalizadores $CuO-CeO_2$ en la reacción CO-PROX

A. Arango-Díaz[1], J.A. Cecilia[1], Pedro-Nuñez[2], J. Marrero-Jerez[2], A. Bueno-López[3], E. Ramirez-Losilla[1], E. Rodríguez-Castellón[1]

[1]Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, España
[2]Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, La Laguna, Tenerife, España
[3]Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ctra. San Vicente-Alicante, s/n, 03080 Alicante, España

RESUMEN: *Se han preparado tres catalizadores de $CuO-CeO_2$ con un contenido de Cu del 6% (p/p) mediante tres rutas de síntesis diferentes: liofilización del precursor, combustión directa y utilizando microesferas de PMMA como plantillas y se han caracterizado por DRX, espectroscopía Raman, adsorción-desorción de N_2 a -196ºC, TEM, RTP-H_2 y XPS y se han probado en la reacción CO-PROX en el intervalo de temperaturas 65-190 ºC. Todos los catalizadores se mostraron muy activos en la reacción alcanzando conversiones del 100% a los 115 ºC, pero el mejor comportamiento catalítico observado en la muestra 6CUCE-PMMA se debe a que con esta ruta sintética se incrementa la reducibilidad de la fase activa y se obtiene un material que presenta una estructura macro y micro porosa con mayor área específica, favoreciendo la presencia de un mayor número de sitios activos para la reacción, y le proporciona un excelente comportamiento catalítico principalmente con H_2O y CO_2 en el medio de reacción.*

ABSTRACT: *Three catalysts whit a copper content of 6 wt.% were synthesized by three different methods: freeze-drying, combustion and using microspheres of PMMA as templates. The samples were characterized by XRD, N_2 – physisorption, TEM, Raman spectroscopy, TPR-H_2 and XPS spectroscopy and were tested in CO-PROX reaction in a temperature range of 65-190 ºC. All the samples exhibited high conversion values, being of 100% at 115 ºC. The better behaviour observed in sample 6CUCE-PMMA is due to the method of synthesis that increases the reducibility of CuO, where it is formed a material with a bigger specific area, that increases the number of active sites for the reaction, and a macro and microporous structure, that provide a strong resistance to H_2O and CO_2*

Palabras clave: *CO-PROX, óxido de cerio, PMMA, liofilización*
Keywords: *CO-PROX, Cerium Oxide, PMMA, Freeze-dry*

1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible (FC) proporcionan energía eléctrica de manera limpia y segura. Entre sus propiedades cabe resaltar su rápida respuesta y la alta densidad de energía lo que favorece su uso. En concreto, el de las pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC) en aplicaciones muy variadas como en dispositivos electrónicos portátiles, transporte o unidades de potencia auxiliar (APU) [1].

En la actualidad la mayor parte del hidrógeno que se consume se produce a partir del reformado con vapor de gas. El reformado suele ir seguido de dos etapas de purificación mediante WGS pero el producto final contiene una cantidad de CO superior a la que tolera una PEMFC. La reacción CO-PROX permite reducir su presencia a concentraciones <10 ppm, evitando el envenenamiento del ánodo de Pt de la pila [2].

Los catalizadores basados en sistemas $CuO-CeO_2$ alcanzan conversiones muy similares a los catalizadores basados en metales nobles. Presentan la ventaja de ser igual de efectivos pero mucho más baratos [3]. El comportamiento catalítico de estos sistemas se atribuye principalmente a la sinergia rédox que se establece en los sitios interfaciales del óxido de cobre y la ceria. Uno de los factores que más afecta a la actividad en la reacción CO-PROX de los catalizadores $CuO-CeO_2$ es el proceso de síntesis seguido [4]. En este trabajo se presentan los resultados catalíticos en la reacción CO-PROX de tres sistemas $CuO-CeO_2$ con el mismo contenido de fase activa (6% Cu p/p) preparados por tres métodos diferentes así como las propiedades texturales y rédox de los materiales sintetizados antes y después de la reacción.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se han preparado tres sistemas de $CuO-CeO_2$, dos de ellos con el CuO soportado, siguiendo tres rutas de síntesis distintas. Los soportes de ceria se han preparado uno, por el método del precursor liofilizado. Como precursor se ha usado $Ce(NO_3)\cdot 6H_2O$. Esta síntesis consta de dos etapas: una primera donde las disoluciones de partida se someten a una congelación instantánea gota a gota seguida de un proceso de sublimación durante tres días y posterior calcinación a 400 ºC 6h [5]. El segundo método utilizado consiste en la combustión directa de las sales precursoras [6]. En ambos casos la fase activa se ha incorporado mediante la impregnación a humedad incipiente de los soportes con disoluciones de acetato de Cu(II) y posterior calcinación a 400 ºC durante 4h. Por último se ha sintetizado un catalizador de $CuO-CeO_2$ usando microesferas de polimetilmetacrilato (PMMA) como plantilla. Para ello, se preparó una disolución de sales de acetato de cerio(III) y de cobre(II) y se agitó la disolución 15 minutos a pH=3. Posteriormente se le añadió una disolución de esferas de PMMA de 400 nm de diámetro, en una proporción de 3,5 g de PMMA por gramo de catalizador, y se agitó otros 15 min [7]. En los tres casos el contenido de Cu es de un 6% p/p.

Las muestras se han caracterizado antes y después de la reacción catalítica mediante varias técnicas.

Los difractogramas de rayos X (DRX) se registraron usando un equipo Philips X'pert PRO MPD con radiación Cu $K_{\alpha 1}$ (λ = 0,1540 nm). El tamaño de cristal se calculó aplicando el método de Rietveld.

Los espectros Raman se registraron con un equipo BRUKER RAM II con un detector de Ge y una línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nb-YAG en la región 200-800 cm^{-1}.

Las medidas de adsorción-desorción de N_2 a -196 ºC, se llevaron a cabo en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Antes del análisis, las muestras se desgasificaron durante 12h a 200 ºC en un vacío de $1\cdot 10^{-2}$ Pa. Para determinar el área superficial específica de las muestras se utilizó la ecuación BET. La distribución de tamaño de poros y el valor medio de poros a P/P_0= 0,98 se calcularon con el método BJH.

Las micrografías de transmisión (TEM) se obtuvieron usando un microscopio Philips CM200. Las medidas de energías dispersivas de rayos X (EDX) se registraron con una sonda EDAX CM200ST acoplada al microscopio electrónico, usando radiación Mn Kα (5,984 keV). Las muestras se montaron sobre rejillas de níquel, para evitar interferencias en la medición del Cu.

Los experimentos de reducción termo-programada con hidrógeno (RTP-H_2) se realizaron con 0,08 g de catalizador en el intervalo de temperaturas 25-600 ºC bajo un flujo de H_2/Ar (10%) de 50 ml/min y una rampa de calentamiento de 10 ºC/min. Las muestras se pretrataron en He a 150 ºC durante una hora. El agua producida durante la reacción se eliminó mediante una trampa de isopropanol/N_2 lquido. El consumo de hidrógeno se registró con un CG Shimadzu 14-B equipado con un detector de conductividad térmica

El estado químico de los elementos y la composición superficial de los catalizadores se estudió por XPS con un espectrómetro Physical Electronic PHI 5700 usando una fuente no monocromática de radiación Mg Kα (1253,6eV) para el análisis de las señales de C 1*s*, O 1*s*, Si 2*p*, Cu 2*p*, Zr 3*d* y Ce 3*d* usando un detector multicanal semiesférico. Para evitar la fotorreducción del Cu^{2+} y del Ce^{4+} se utilizaron tiempos de irradiación de 10 min para examinar las regiones 2*p* del Cu y 3*d* del Ce. Los valores de la energía de ligadura se refirieron a la señal del C 1*s* a 284,8 eV.

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica entre 65-190 ºC. Las muestras se trataron previamente con una corriente de aire a 400 ºC durante una hora. La composición del gas de reformado usada es 1,25%CO, 50%H_2, 1,25% O_2 y el resto He. A la salida del reactor se colocó una trampa de agua-hielo para condensar la mayor cantidad de agua formada durante la reacción. El efecto del CO_2 y del H_2O se examinó por separado con la adición de un 15%vol. de CO_2 y un 10%vol. de H_2O en la corriente de alimentación. Todos los ensayos se hicieron con un factor de exceso de oxígeno λ = 2 [8].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1A se representan los resultados catalíticos alcanzados por los tres catalizadores en el intervalo de temperaturas de 65-190 ºC. A 90 ºC el catalizador preparado por el método PMMA se muestra mucho más activo que el resto, con una conversión de CO cercana al 40%, y alcanza la conversión total a los 115 ºC. A partir de esta temperatura la tendencia de la conversión se iguala en las tres muestras y se mantiene por encima del 80% hasta el final de la reacción de oxidación preferencial de CO. Los catalizadores se muestran muy selectivos hacia a la oxidación a CO_2 (Fig. 1B) a bajas temperaturas, pero a partir de los 115 ºC ésta comienza a disminuir por efecto de la acción competidora de la reacción de oxidación del H_2. La tendencia en la selectividad de las muestras es muy similar, siendo el catalizador preparado por el

método de combustión el menos selectivo de los tres. A pesar de eso, se mantiene en torno al 50% a altas temperaturas.

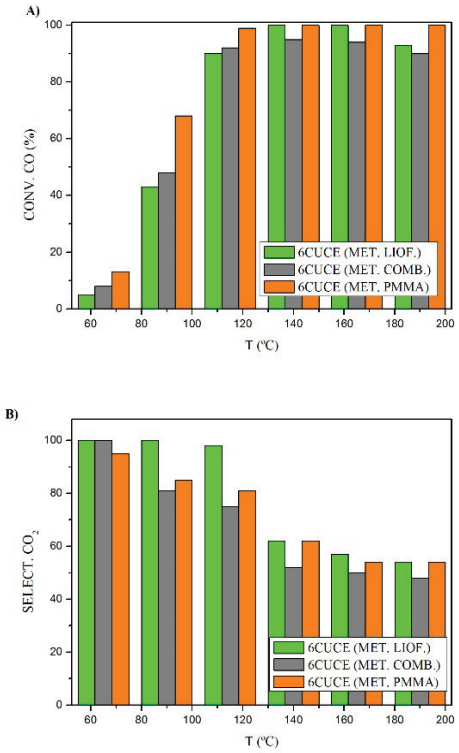


Fig. 1 A) Conversión de CO y B) selectividad a CO_2 de los catalizadores entre 65-190 ºC. Condiciones de operación: W/F=0,18 g·s·cm^{-3} .Factor de exceso de O_2: λ=2. Alimentación: 1,2% CO; 1,2% O_2; 50% H_2 (%vol.), He.

Para simular al efluente procedente de una unidad de WGS se añadió CO_2 y H_2O a la alimentación. Bajo estas condiciones los catalizadores experimentan cierta desactivación durante la reacción catalítica, pero el catalizador preparado por el método PMMA manifiesta un mayor grado de resistencia a ser desactivado, alcanzando una conversión del 40% a los 90 ºC y del 100% a los 115 ºC mientras que los otros catalizadores no alcanzan el 90% de conversión en todo el intervalo de temperaturas. Sin embargo es el que experimenta una mayor pérdida de selectividad hacia CO_2 en estas condiciones de reacción, mientras que el catalizador preparado por el método de liofilización apenas manifiesta cambios en su selectividad.

De acuerdo a los resultados en CO-PROX de los tres catalizadores con similar composición se pone de manifiesto la influencia del método de síntesis sobre el comportamiento catalítico.

En los difractogramas de las tres muestras aparecen los picos característicos de la fase cúbica cerianita del CeO_2. Los datos de difracción de la Tabla 1 revelan que mediante el método PMMA se forman los cristalitos de ceria de menor tamaño (5,6 nm), mientras que por el método de combustión se consiguen cristalitos de gran tamaño.

Tabla 1. Datos de DRX de los catalizadores antes de la reacción catalítica.

Muestra	Tamaño Cristalito (nm)	Parámetro de red (a/Å)
6CUCE- LIO	9,9	5,412
6CUCE-COMB	36,7	5,412
6CUCE-PMMA	5,6	5,411

En los espectros Raman no se distinguen los picos asignados al CuO y a las vacantes de oxígeno en la red de ceria, a 298 y 600 cm^{-1} [9] lo que sugiere un elevado grado de dispersión del CuO como ya indicaban los resultados de DRX.

Las micrografías TEM revelan que mediante el método de liofilización del precursor se obtiene un material en polvo nanocristalino. A su vez la utilización de microesferas de PMMA conduce a la formación de un material de estructura macroporosa.

Los resultados de adsorción-desorción de N_2 ponen de manifiesto la gran diferencia en las áreas superficiales de los catalizadores desde los 18 m^{2}g^{-1} del catalizador liofilizado a los 97 m^{2}g^{-1} del catalizador sintetizado con microesferas de PMMA como plantilla.

Las propiedades rédox se han estudiado mediante XPS y RTP-H_2. Los perfiles de reducción (Fig.2) ponen de manifiesto que las temperaturas de reducción del CuO se desplazan a valores más bajos que la del CuO puro lo que confirma la fuerte interacción rédox existente entre el cobre y el cerio. En las tres curvas aparecen distintos hombros lo que indica que el proceso de reducción del óxido de cobre ocurre en varias etapas. Sin embargo, la ausencia de homogeneidad en los perfiles de reducción con picos a diferentes temperaturas indica cambios respecto a la reducibilidad del CuO. En el caso del catalizador preparado por el método PMMA la reducción total del CuO se produce a 50 ºC menos que en el caso del catalizador sintetizado por combustión. El consumo real de H_2 para la reducción total de la misma cantidad de CuO es superior al teórico en todos los catalizadores sugiriendo que parte de la ceria superficial se está reduciendo [10].

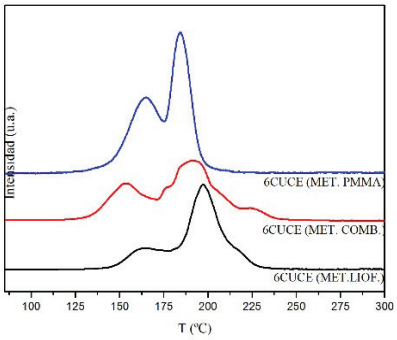


Fig. 2. Perfiles de reducción del CuO de los catalizadores sintetizados.

Los espectros XPS revelan que en los tres catalizadores conviven en la superficie especies oxidadas y reducidas de cobre y de cerio, predominando las especies oxidadas excepto en la muestra liofilizada donde la presencia de cobre reducido es mayor. En esta muestra también se ha observado una mayor reducción parcial del Ce^{4+} en comparación con los otros catalizadores.

4. CONCLUSIONES

Se han preparado tres catalizadores de CuO-CeO_2 con un contenido de Cu del 6% (p/p) siguiendo tres rutas de síntesis diferentes: liofilización del precursor, combustión directa de las sales precursoras y utilizando microesferas de PMMA como plantillas. Los tres catalizadores se muestran muy activos en la reacción CO-PROX, pero a pesar de la gran dispersión del CuO sobre la ceria observada en las muestras, la mejora en la reducibilidad del CuO en la muestra preparada por el método PMMA junto al menor tamaño de cristalito de la ceria y la mayor área superficial que se obtiene con este método mejora su conversión en la reacción catalítica frente a la de los otros catalizadores sintetizados por otros métodos.

Agradecimientos

Se agradece la financiación de los proyectos P10-FQM-6680, P12-RNM-1565, MAT2010-16007 y CTQ2012-37925-C03-03 (Junta de Andalucía, Ministerio de Economía y Competitividad y fondos FEDER.

Bibliografía

[1] F. Romero-Sarria, S. Garcia-Dali, S. Palma, E.M. Jimenez-Barrera, L. Oliviero, P. Bazin, J.A. Odriozola, Surface Science, (2015) in press.

[2] J.D. Morse, International Journal of Energy Research, 31 (2007) 576.

[3] E.D. Park, D. Lee, Chul H.C. Lee, Catalysis Today 139 (2009) 280.

[4] G. Avgouropoulos, T. Ioannides T, H. Matralis, Applied Catalysis B: Environmental, 56 (2005) 87.

[5] A. Arango-Díaz, J.A. Cecilia, E. Moretti, A. Talon, P. Núñez, J. Marrero-Jerez, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 4102.

[6] A. Arango-Díaz, J.A. Cecilia, L. dos Santos-Gómez, D. Marrero-López, E.R. Losilla, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 11254-.

[7] J.A. Cecilia, A. Arango-Díaz, V. Rico-Pérez, A.Bueno-López, E. Rodríguez-Castellón, Catalysis Today 253 (2015)115.

[8] A. Arango-Díaz, J.A. Cecilia, E. Moretti, A. Talon, P. Núñez, J. Marrero-Jerez, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 4102.

[9] B.M. Reddy, L. Katta, G. Thrimurthulu, Catalysis Today, 175 (2011) 585.

[10] R. DiMonte, J. Kaspar, Journal of Materials. Chemistry, 15 (2005) 633.

Catalizadores inversos CeO_2/CuO para CO-PROX: efecto de la morfología de componentes y de las impurezas de sodio

Rafael Castañeda, Laura Pascual, Arturo Martínez-Arias

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049 Madrid, España.

RESUMEN: El trabajo aborda un estudio sobre las propiedades catalíticas para la oxidación preferencial de CO en corrientes ricas en hidrógeno de catalizadores basados en combinaciones de óxidos de cobre y cerio en configuración inversa (CeO_2/CuO). El uso de diferentes precursores de cobre y/o agentes precipitantes permite obtener catalizadores nanoestructurados que difieren en sus propiedades morfológicas. Se examinan las diferencias en las propiedades catalíticas como función de tales propiedades morfológicas, en base a resultados de caracterización obtenidos mediante medida de S_{BET}, difracción de rayos X y microscopía electrónica de alta resolución. Alternativamente, se muestra que la presencia de impurezas de sodio en alguno de los sistemas afecta de forma importante a la actividad catalítica de los sistemas. Los datos de actividad catalítica se complementan mediante DRIFTS bajo condiciones de reacción al objeto de explicar las propiedades catalíticas de los diferentes sistemas.

ABSTRACT: The work deals with a study about the catalytic properties for CO preferential oxidation in a hydrogen-rich stream of catalysts based on combinations of copper and cerium oxides in inverse configuration (CeO_2/CuO). The use of different copper precursors and/or precipitating agents allows obtaining nanostructured catalysts differing in their morphological properties. Their catalytic properties are examined as a function of such morphological characteristics on the basis of characterization results obtained by S_{BET} measurement, X-ray diffraction and high resolution electron microscopy. Alterntively, it is shown that the presence of sodium impurities in some of the systems strongly affect to their catalytic activity. The catalytic activity data are complemented by means of DRIFTS under reaction conditions in order to explain the catalytic properties of the different systems.

Palabras clave: *Catalizadores CeO_2/CuO, CO-PROX, HREM, Operando-DRIFTS, Hidrógeno*
Keywords: *CeO_2/CuO catalysts, CO-PROX, HREM, Operando-DRIFTS, Hydrogen.*

1. INTRODUCCIÓN

Los catalizadores que combinan óxidos de cerio y cobre constituyen una alternativa muy interesante desde el punto de vista económico a los sistemas de metales nobles para procesos de producción o purificación de hidrógeno generado a partir de hidrocarburos o biomasa. En particular, han mostrado resultados prometedores para procesos en los que se requiere la oxidación de CO como la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) o la oxidación preferencial de CO en la corriente de reformado rica en hidrógeno (CO-PROX) [1,2]. Sus propiedades catalíticas para tales procesos dependen fuertemente de las características de las interfases generadas entre los dos componentes, en particular de sus propiedades redox, dentro de sistemas que operan de manera bifuncional [1,2]. Tales interfases pueden ser generadas en configuración directa (CuO/CeO_2) o inversa (CeO_2/CuO) en función del compuesto que actúe como soporte o fase mayoritaria. La configuración inversa presenta ventajas que han sido basadas en la mayor dificultad para la reducción del óxido de cobre al aumentar el tamaño de cristal del CuO o al disminuir el tamaño de las nanopartículas de CeO_2 en contacto con el óxido de cobre; ambos aspectos facilitan un aumento de la selectividad en el proceso, asociado a la menor actividad de oxidación del hidrógeno en la mezcla reaccionante [3,4]. Además de mediante cambios en los tamaños de partícula, las propiedades redox/catalíticas de estos sistemas se pueden modificar mediante cambios en la morfología superficial específica de cada uno de los óxidos componentes. En este sentido, resultados recientes sobre catalizadores en configuración directa han puesto de manifiesto que el óxido de cerio en forma de nanocubos, exponiendo caras (100), permite extender el rango de temperatura de la ventana de 100% de conversión de CO como consecuencia de la menor reducibilidad de las partículas dispersas de CuO en contacto con ellas [5]. En este contexto, el presente trabajo aborda el estudio de catalizadores en configuración inversa empleando diferentes morfologías a nivel nanoestructural del soporte CuO. El objetivo fundamental de esta parte del trabajo es determinar el tipo de morfología superficial que permite optimizar las propiedades

CO-PROX de este tipo de sistemas. Simultáneamente, el empleo de compuestos de sodio para la precipitación del cobre o del cerio durante los pasos de preparación plantea la cuestión del papel que podría jugar tal elemento en las propiedades catalíticas de este tipo de sistema. Hay que tener en cuenta a ese respecto que los protocolos típicos de lavado de los catalizadores podrían no conseguir la eliminación completa del sodio en los sistemas, como se mostrará durante el trabajo. Ello ha obligado a plantear procedimientos extra de lavado de los catalizadores en determinados casos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon soportes de CuO en forma de nanoesferas y nanocintas mediante la precipitación de nitrato de cobre con Na_2CO_3 y NaOH, respectivamente; el CuO en forma de nanoplaquetas se preparó mediante la precipitación de acetato de cobre con NaOH [6]. Un cuarto soporte de CuO se preparó mediante precipitación de nitrato de cobre con TMAH. En cualquiera de los casos, los materiales obtenidos fueron lavados con agua hasta alcanzar pH = 7.0 en el agua de lavado, procedimiento habitual en estos casos. Posteriormente, estos soportes fueron secados a 60 ^oC y calcinados bajo aire a 350 ^oC. Se depositó el óxido de cerio sobre los soportes de CuO mediante un método de microemulsión descrito en la literatura [4]. Básicamente consiste en la precipitación del cerio dentro de una microemulsión inversa preparada empleando n-heptano como fase orgánica junto con 1-hexanol que se emplea como co-surfactante y TRITON X-100 como surfactante. Dicha microemulsión contiene como fase minoritaria acuosa una disolución de nitrato de cerio y a ella se añade la cantidad necesaria de CuO. La precipitación se realiza añadiendo a esa microemulsión otra de características similares en la que la fase acuosa contiene una disolución de TMAH. El lavado del material final se realiza con metanol. Tras separar el sólido mediante centrifugación y decantado, el material obtenido se seca a 120 ^oC durante la noche y finalmente se calcina a 350 ^oC durante 4 h. En cualquier caso, se emplearon relaciones atómicas nominales de Cu/Ce = 7/3; el análisis químico de las muestras mediante ICP-AES muestra que la precipitación de ambos componentes es prácticamente cuantitativa en cualquier caso. Se denominarán estas muestras como Ce/Cu-ne, Ce/Cu-nc, Ce/Cu-np y Ce/Cu-TMAH donde el sufijo corresponde a la morfología del soporte (nanoesferas, nanocintas o nanoplaquetas) o a la base empleada para la precipitación del cobre (TMAH).

La descomposición de los precursores (tras secado) bajo aire se analizó mediante ATG. Los difractogramas de rayos-X se obtuvieron con un difractómetro Seifert XRD 3000P a 40 kV y 40 mA usando un paso de 0.02 ^{o} con 2 s de medida por paso. El área superficial específica se determinó mediante el correspondiente análisis de isotermas de adsorción de nitrógeno realizadas con un equipo Micromeritics. Los datos de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), así como en modo STEM-HAADF (con detector de alto ángulo en campo oscuro) y los espectros de XEDS, se llevaron a cabo con un equipo JEOL TEM/STEM 2100F operado a 200 kV y equipado con un espectrómetro EDS Oxford INCA X-sight.

La actividad catalítica fue medida a presión atmosférica en un reactor tubular empleando una mezcla con 1 % CO, 1.25 % O_2 y 50 % H_2 (balance He) a una velocidad de 1000 ml min^{-1} g^{-1}; un segundo conjunto de ensayos fue llevado a cabo al objeto de analizar la influencia de la presencia de CO_2 (al 10%) en la mezcla reactiva, empleando las mismas proporciones de reactivos indicadas. En cualquier caso, los catalizadores fueron pretratados bajo O_2/He a 500 ^oC y la detección se llevó a cabo mediante IR de gas en combinación con espectrometría de masas (espectrómetro cuadrupolar Pfeiffer Omnistar).

Los ensayos de *operando*-DRIFTS se llevaron a cabo, bajo el mismo tipo de mezclas reactivas descrito para los ensayos de actividad catalítica, empleando un espectrómetro Bruker Equinox 55 FTIR y una celda Harrick (modelo *praying mantis*) acoplada a un espectrómetro de masas (MS; espectrómetro cuadrupolar Pfeiffer Omnistar) para la medida de la actividad catalítica. En cualquier caso, los sistemas fueron pretratados bajo O_2 diluido en inerte a 500 ^oC

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los precursores de CuO mediante ATG muestra que el último paso de descomposición del hidróxido precursor bajo aire comienza en cualquiera de los casos a ca. 300 ^oC, resultando, por tanto, suficiente la temperatura de calcinación elegida para la síntesis (350 ^oC). La morfología de las muestras fue explorada mediante HRTEM. La Figura 1 muestra imágenes características de los cuatro sistemas sintetizados. Los difractogramas de rayos X ponen de manifiesto la presencia de la fase tenorita de CuO en las cuatro muestras con tamaños de cristal entre ca. 12 y 20 nm. En cambio, la fase soportada, CeO_2, muestra tamaños de cristal promedio relativamente pequeños, entre ca. 3 y 6 nm. Por otro lado, la S_{BET} presenta valores entre ca. 10 y 30 m^2g^{-1}. La Tabla 1 resume las principales propiedades morfológicas extraidas a partir del análisis de los difractogramas de rayos-X, así como los datos de S_{BET}. Otro dato relevante que se incluye

en la Tabla 1 es la cantidad de sodio presente en los sistemas en base al análisis químico de las mismas mediante ICP-AES. Se observa que, a pesar de haber realizado el protocolo típico de lavado de las muestras, como se describe en la parte Experimental, algunas de ellas muestran una cantidad relativamente alta de sodio. En particular, esto se ha observado para las muestras en las que el soporte CuO muestra forma de nanocintas y nanoplaquetas y en las que se empleó NaOH como base para la precipitación del cobre.

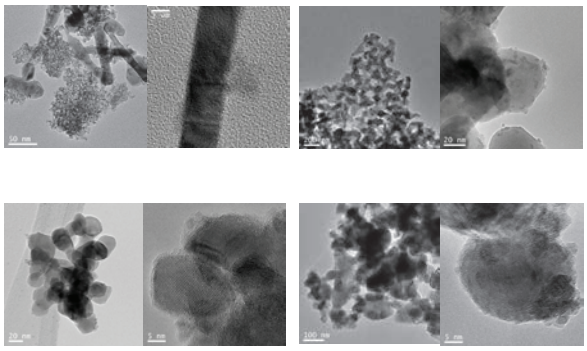


Fig. 1. Imágenes TEM de las muestras Ce/Cu-nc, Ce/Cu-np, Ce/Cu-ne y Ce/Cu-TMAH (de izquierda a derecha y de arriba abajo).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de las muestras indicadas extraídas de las técnicas de caracterización y con relevancia para el presente trabajo

	Tamaño de cristal (nm)		S_{BET} (m^2/g)	Cantidad de Sodio (%)
Muestra	**CuO**	**CeO_2**		
Ce/Cu-nc	16,1	3,4	8,7	1,5
Ce/Cu-np	16,6	5,6	28,6	0,8
Ce/Cu-ne	17,7	4,7	23,3	0,2
Ce/Cu-TMAH	11,8	4,9	28,3	0,2
Ce/Cu-nc-w	15,2	3,4	8,7	0,1
Ce/Cu-np-w	10,4	3,5	28,6	0,1

Por ello, se estableció un protocolo extra de lavado de estas dos muestras (Ce/Cu-nc y Ce/Cu-np) al objeto de eliminar o, al menos, disminuir apreciablemente la cantidad de sodio presente en estas dos muestras. Para ello, se agitaron las muestras prolongadamente en un baño de agua a 45 °C (dispersiones 1/1000 en peso), separando el sólido mediante centrifugación y decantación, seguido de secado y calcinación a 350 °C. Las dos nuevas muestras así obtenidas se denominan Ce/Cu-nc-w y Ce/Cu-np-w, respectivamente. Como se muestra en la Tabla 1, el procedimiento consigue prácticamente eliminar el sodio de las muestras y también parece afectar en cierta medida a sus propiedades morfológicas de acuerdo con las variaciones en los tamaños promedio de cristal de los dos componentes.

Los datos de conversión de CO bajo la mezcla CO-PROX se presentan en la Figura 2 y ponen de manifiesto diferencias apreciables como función de la morfología del soporte CuO empleado en cada caso.

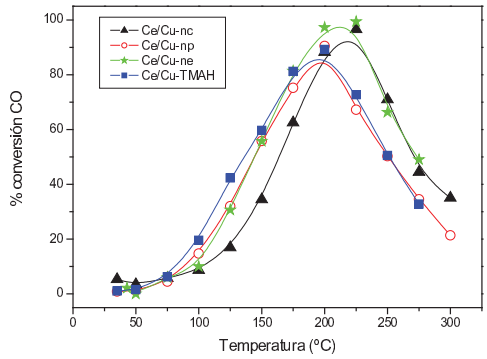


Fig. 2. Conversión de CO observada sobre los sistemas indicados bajo mezcla CO-PROX.

Por otro lado, la presencia de sodio en las muestras tiene un efecto muy negativo sobre la actividad catalítica, como se muestra en la Figura 3.

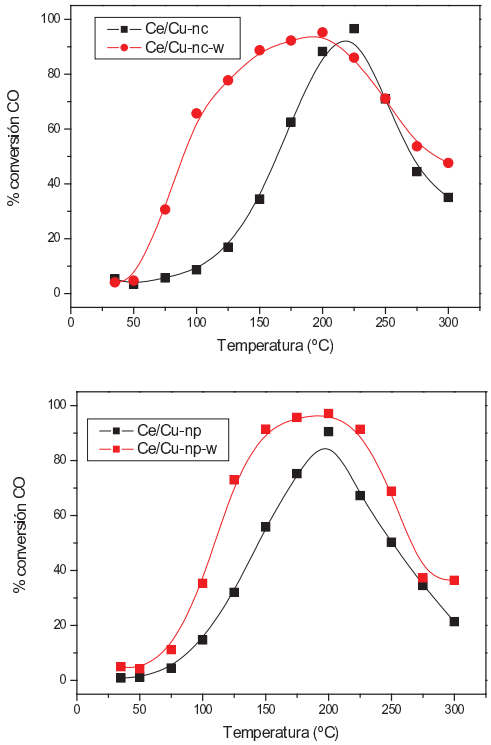


Fig. 3. Comparación de conversión de CO bajo mezcla CO-PROX para los catalizadores indicados y como función de la presencia de sodio en los mismos.

El análisis de los catalizadores mediante *operando*-DRIFTS, Figura 4, pone de manifiesto que la presencia de sodio afecta de forma importante a los centros de cobre reducidos situados en la interfase entre los dos óxidos componentes y que son considerados como centros activos para la oxidación de CO [1,2], lo que explicaría las diferencias catalíticas observadas (Fig. 3). Por un lado, la menor intensidad del carbonilo de Cu^+ observado en presencia de sodio indicaría una mayor dificultad para la reducción del cobre bajo la mezcla de reacción, proceso que genera los sitios activos in-situ [1,2]. Por otro lado, la presencia de sodio produce un desplazamiento al rojo importante en la frecuencia del carbonilo de Cu^+ característico, que revela diferencias en las propiedades electrónicas de tales centros como consecuencia de la influencia del sodio en ellos.

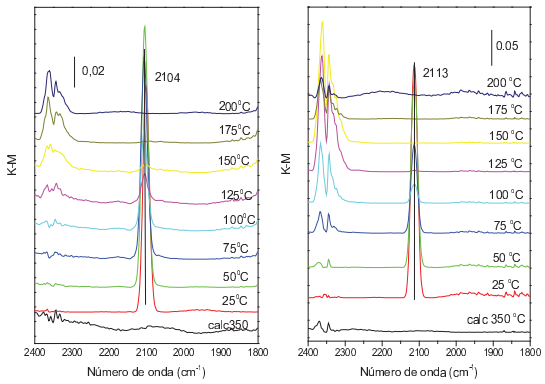


Fig. 4. Espectros DRIFTS obtenidos bajo condiciones de reacción CO-PROX para el catalizador Ce/Cu-nc (izquierda) y Ce/Cu-nc-w (derecha).

4. CONCLUSIONES

Se muestran las diferencias en las propiedades catalíticas de sistemas CeO_2/CuO para CO-PROX como función de la morfología de sus dos componentes. El trabajo mediante HREM abordará en detalle tales diferencias morfológicas al objeto de determinar las configuraciones en las que el tipo de interacciones entre componentes proporciona propiedades óptimas a este tipo de sistemas. Por otro lado, la presencia de sodio en los catalizadores resulta negativa para su actividad catalítica. La práctica eliminación del mismo mediante un procedimiento específico de lavado produce una importante mejora de la capacidad de los sistemas para oxidar CO. El estudio comparativo mediante *operando*-DRIFTS de los catatlizadores como función de la presencia de sodio en los mismos permite racionalizar los resultados obtenidos. Se observa que la presencia de sodio dificulta la reducción del cobre bajo condiciones de reacción y afecta a las propiedades electrónicas de los centros de cobre activos para el proceso.

Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida por parte del MINECO (proyecto CTQ2012-32928).

Bibliografía

[1] D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias. J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 12064-12065.

[2] S.Y. Yao, W.Q. Xu, A.C. Johnston-Peck, F.Z. Zhao, Z.Y. Liu, S. Luo, S.D. Senanayake, A. Martínez-Arias, W.J. Liu, J.A. Rodriguez. Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 17183-17195.

[3] A. Hornés, A.B. Hungría, P. Bera, A. López Cámara, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, J. A. Fonseca, J. Hanson, J.A. Rodriguez. J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 34-35.

[4] A. López Cámara, V. Cortés Corberán, L. Barrio, G. Zhou, R. Si, J.C. Hanson, M. Monte, J.C. Conesa, J. A. Rodriguez, A. Martínez-Arias. J. Phys. Chem. C 118 (2014) 9030-9041.

[5] D. Gamarra, A. López Cámara, M. Monte, S.B. Rasmussen, L.E. Chinchilla, A.B. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V. Cortés Corberán, J.C. Conesa, A. Martínez-Arias. Appl. Catal. B 130-131 (2013) 224-238.

[6] K. Zhou, R. Wang, B. Xu, Y. Li. *Nanotechnol.* 17 (2006) 3939-3943.

CO preferential oxidation under visible light irradiation on Au nanoparticles supported on TiO_2

Elisa Moretti[1], Antonia Infantes Molina[2], Aldo Talon[1], Elena Rodríguez-Aguado[2], Enrique Rodríguez-Castellón[2], Loretta Storaro[1]

[1] Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, INSTM Venice Research Unit, Via Torino 155/B, 30172 Mestre Venezia, Italy.
[2] Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain.

RESUMEN: *En este estudio se han preparado catalizadores Au-NPs/TiO_2 mediante depósito de nanopartículas de Au en TiO_2 que ha sido sintetizado mediante el método sol-gel. Se empleó una disolución de ácido tetracloroaúrico para preparar catalizadores con una carga nominal de Au-NPs del 1.0% en peso. Para comparar con el soporte sintetizado, también se utilizó un soporte de TiO_2 comercial, Degussa P25. Los catalizadores se caracterizaron mediante DRX, fisisorción de N_2 a -196°C, HR-TEM, DRUV-Vis y XPS. Los catalizadores se evaluaron en la oxidación preferencial de CO en una corriente rica de H_2 (CO-PROX) a baja temperatura y en presencia de irradiación de luz visible. Los resultados han mostrado que, a pesar de la baja concentración de Au, los catalizadores son muy activos en la photo-PROX, alcanzando conversiones de CO superiores al 50%.*

ABSTRACT: *In this study Au-NPs/TiO_2 catalysts were prepared by deposition of gold nanoparticles onto titania, previously synthesized by sol gel process. A tetrachloroauric acid solution was used to obtain a nominal loading of 1.0 wt % Au-NPs on TiO_2. For comparison purposes, the commercial Degussa P25 titania was also employed as a support. The catalysts were characterized by XRD, N_2 physisorption at -196°C, HR-TEM, DRUV-Vis and XPS and preliminary tested in the preferential CO oxidation in a H_2-rich stream (CO-PROX) at low temperature under visible light irradiation. In spite of the very low amount of Au-NPs, the catalysts resulted very active in the photo-PROX, reaching CO conversion values above 50%.*

Palabras clave: *PEMFC, oxidación preferential de CO, luz visible, titania, nanopartículas de oro.*
Keywords: *PEMFC, CO preferential oxidation, visible light, titania, gold nanoparticles.*

1. INTRODUCTION

Titanium dioxide (TiO_2) is a cheap, nontoxic, widely diffuse material considered by far as the most promising photocatalyst. In fact, as a *n*-type semiconductor, it is largely used in photocatalysis and photodegrading organic pollutants in a variety of environmental applications [1,2]. However, its exploitation has been restricted by a band gap energy of 3.0–3.2 eV (depending on the polymorphs) that requires near UV wavelengths (387.5 nm) for efficient excitation. In consideration that sunlight reaching the Earth's surface contains less than 5% of UV photons, the development of materials with a visible light photoresponse is one of the current challenges in photocatalysis. Many attempts have been made to modify the photocatalytic properties of titania, first of all its band gap, which can be reduced by doping with either metal or non-metal elements.

On the other hand, in order to favour charge separation and extend the light absorption to the visible range, several kinds of TiO_2-based composites have been investigated using metal nanoparticles (NPs). In recent years, catalysis and photocatalysis processes using gold nanoparticles (Au-NPs) have received great attention due to their effectiveness reacting at low temperatures. In particular coupling titania with Pd, Pt, Au, Ag, or Cu NPs, to reduce the recombination of photogenerated charge carriers, is an effective way to improve charge separation, providing more catalytic active sites [3]. Among precious metals, supported gold nanoparticles show, for several reactions, surprisingly high catalytic activity [4]. The high photocatalytic activity of Au NPs supported on TiO_2 can be attributed to localized surface plasmon resonance (LSPR) of Au nanoparticles.

This type of catalysts could be photoactive, for example, in the oxidation of CO to CO_2. Under visible light, the generated electron on Au nanoparticles, through the excitation of localized surface plasmon resonance, is injected into the conduction band of TiO_2 to activate CO molecules. Promoting the separation of the charge carriers

could slow down the recombination rate and increase the conversion in the preferential CO oxidation in excess of H_2 (CO-PROX).

This reaction, usually carried out in the temperature range 40-200°C, has gained great attention due to the possibility of using hydrogen coupled with proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) as the power source for highly-efficient transportation vehicles. It is one of the most economical and efficient approaches to reduce the CO content of the H_2-rich gas streams produced by reforming of alcohols or hydrocarbons down to ppm level, before entering the PEMFC [5,6].

In this work we investigate the photo-response behaviour of the Au/TiO_2 system in the preferential CO oxidation under visible light irradiation at low temperature and atmospheric pressure.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Synthesis of mesoporous TiO_2 (MTi)

A solution of titanium tetraisopropoxide [$Ti(OC_3H_7)_4$, 97%] in anhydrous ethanol was added at room temperature to deionized water under vigorous stirring for 1 h. The white slurry product was ultrasonicated for 2 h, followed by aging in a closed beaker for 24 h at R.T. Then, the sample was heated at 100 °C, ground and then calcined at 400 °C for 1 h. The support will be referred to as MTi.

2.2. Synthesis of Au-NPs/TiO_2 photocatalysts

The mesoporous titania support, synthesized according to the above mentioned procedure, was employed for the preparation of the final photocatalyst. For comparison purposes a commercial Degussa P25 titania was used. Before deposition of the Au active phase, the bare TiO_2 samples were pre-treated at 400 °C for 4 h in air. An appropriate amount of $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ was dissolved in Milli-Q water in order to obtain a nominal loading of 1.0 wt % Au/TiO_2. The pH value was raised to 9.0 adding an aqueous solution of NaOH 0.1 M. Titania powder (1.00 g) was then added under vigorous stirring. The resulting suspension was kept at the temperature of 70 °C for 2 h, monitoring the pH and keeping it at about 9. Then the recovered solid was washed with Milli-Q water until the total disappearance of the chloride ions ($AgNO_3$ test), dried at 100 °C and calcined at 200 °C for 4 h. The catalysts will be denoted as Au/MTi or Au/P25 as accordingly.

2.3. Characterization techniques

N_2 physisorption measurements were performed at -196°C with an ASAP 2010 apparatus of Micromeritics. X-Ray diffraction (XRD) was obtained using a Philips X'Pert system (Bragg-Brentano parafocusing geometry) with a nickel-filtered Cu Kα1 radiation. Size and morphology of the nanoparticles were studied through a Philips CM200 high resolution transmission electron microscope (HR-TEM). The diffusive reflective UV-vis (DRUV-vis) spectra were collected with a Perkin Lambda 35 UV-vis spectrophotometer. The absorption coefficient (α) was calculated as follows: α=ln(1/T)/d, where T is the measured transmittance and d is the optical path length. Band gap energy, Eg, was determined thoroughly the α value (m^{-1}) from a plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy (hν), where h is Planck's constant and ν is the frequency (s^{-1}). The intercept of the tangent to the absorption curves was used to estimate the Eg. X-Ray Photoelectron spectra (XPS) were collected using a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer with non monochromatic Mg Kα radiation (300W, 15 kV, 1253.6 eV) for the analysis of the core level signals of C 1*s*, O 1*s*, Ti 2*p* and Au 4*f* and with a multi-channel detector. Binding energy (BE) values were referenced to the C 1s peak (284.8 eV) from the adventitious contamination layer. The PHI ACCESS ESCA-V6.0 F software package and Multipak v8.2b were used for acquisition and data analysis, respectively.

CO-PROX catalytic tests were carried out in a laboratory flow apparatus with a fixed bed reactor operating at atmospheric P. Before the catalytic experiments, the sample was heated in situ at 150°C under flowing filtered atmospheric air for 30 min. The feed consisted of 1.25% CO, 1.25% O_2 and 50% H_2 (vol.%) balanced with He. During the testing process, a visible light (Sunlight Solar Simulator, AM1.5G filter, 100 watt Xenon arc lamp, Abet Technologies) was introduced into the surface of the quartz cell. For testing the thermocatalytic activity of catalyst under dark, the quartz cell was enclosed with Al foils to shut down light irradiation. The measurements were repeated twice for each catalytic system, and the experimental error was found to be within 3%.

The carbon monoxide and oxygen conversions were calculated based on the CO (Eq.1) and O_2 (Eq.2) consumption, respectively:

$$CO\ Conversion\ (\%) = \frac{n_{CO}^{in} - n_{CO}^{out}}{n_{CO}^{in}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$O_2\ Conversion\ (\%) = \frac{n_{O_2}^{in} - n_{O_2}^{out}}{n_{O_2}^{in}} \cdot 100 \quad (2)$$

The selectivity towards CO_2 was estimated from the oxygen mass balance as follows (Eq.3):

$$Selectivity\ (\%) = \frac{n_{CO}^{in} - n_{CO}^{out}}{2(n_{O_2}^{in} - n_{O_2}^{out})} \cdot 100 \quad (3)$$

Catalytic tests were performed using an excess oxygen factor λ=2, found as optimal for the standard CO-PROX reaction in previous works [7].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Textural and structural characterization

The porous nature of the prepared materials was evaluated by N_2 physisorption at −196 °C and the textural properties of the bare supports and two final catalysts are summarized in Table 1.

Table 1. Textural parameters of the bare supports and final photocatalysts with a nominal loading of 1 wt% Au.

Sample	SA_{BET} (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	Au loading (wt%)	Eg (eV)
MTi	145	0.32	-	3.21
Au/MTi	144	0.31	1.0	3.01
P25	49	0.17	-	3.25
Au/P25	49	0.16	1.0	3.06

The comparison of the isotherms of the titania supports, MTi and Degussa P25, is shown in Fig. 1.

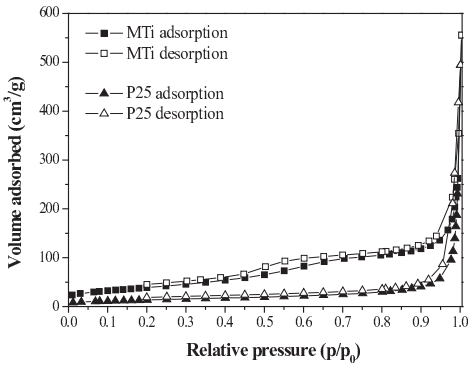


Fig. 1. N_2 adsorption–desorption isotherms at -196 °C of the bare TiO_2 supports.

The isotherm of the fresh synthesized titania is of type IV according to the IUPAC classification, with a hysteresis loop indicating a ordered pore size distribution in the mesoporous region. The inset of By comparing the pore size distribution of the two titania supports (not shown), the MTi material shows a narrow pore diameter distribution centred at 4.6 nm, while P25 powder a less ordered distribution centred at ca 2.1 nm. The specific surface area (SA_{BET}) of MTi, of 145 m^2g^{-1}, is much higher than that of P25 powder, measured as 49 m^2g^{-1}. After deposition of Au active phase, no perceptible decrease of the specific surface area was measured in both the samples.

Phase identification was realized by XRD (Fig. 2). Crystal structure of the bare titania prepared by sol-gel synthesis, MTi sample, contains peaks at values of 2θ that present a good match with library pattern of anatase (JCPDS, PDF card no. 21-1272), with a very low intense peak at 30°, attributable to a small amount of brookite phase (PDF card no. 29-1360). All peaks are broad, which is indicative of the formation of small crystallites as a consequence of the synthetic methodology used. No gold-containing phases were discerned in the XRD patterns of the final catalysts, suggesting that the active phase is present as nanoparticles highly dispersed on the porous supports. Nevertheless the very low amount of gold, below the XRD detection limit, has to be also considered.

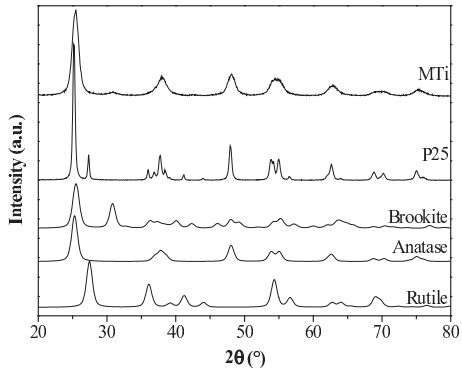


Fig. 2. X-Ray diffractograms of the studied titania supports and JCPDS literature references of TiO_2 polymorphs.

In order to know about Au distribution on the support, HR-TEM microscopy was carried out (Fig. 3a-b).

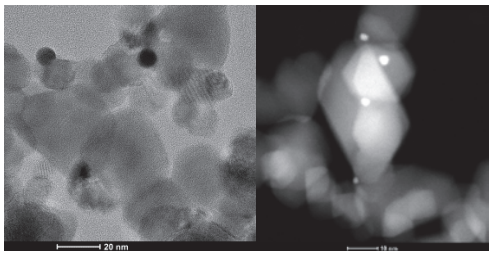


Fig. 3. TEM (a) and STEM (b) micrographs of 1 wt% Au/P25 catalyst.

It is clearly observed the formation of well dispersed Au nanoparticles as small as 2 nm noticeable.

The photo-responsive behavior of the samples was explored by DRUV-vis. Both TiO_2 and Au/TiO_2 systems exhibit an absorption peak in the UV region below 400 nm (spectra not shown) assigned to the intrinsic absorption of TiO_2. Furthermore, Au/TiO_2 systems exhibit an absorption peak in the visible region, showing a broad band located between 450 and 600 nm, typical of the LSPR effect of Au

nanoparticles. The band gap values of the titania supports slightly decreased after Au loading (see Table 1).

XPS was used to study the chemical state of the elements and their relative abundance at catalyst surface. Ti 2*p* and Au 4*f* signals were of special interest to know the chemical state of the active phase of the catalysts. As seen from the high-resolution XPS spectrum of Au 4*f* of Au/P25 sample (Fig. 4), taken as an example, the signal is not well resolved indicating a poor concentration of Au on the surface probably due to a high dispersion within the pores of the support.

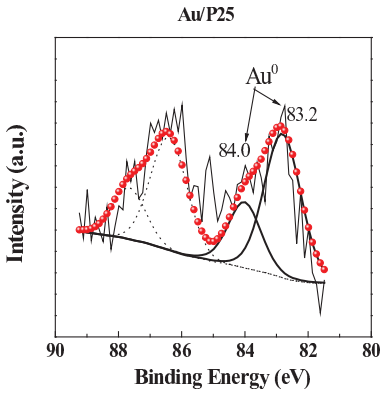


Fig. 4. Au 4f core level spectrum of Au/P25 catalyst.

The decomposition of the spectrum shows two contributions for the Au $4f_{7/2}$ component, both of them assigned to Au^0 presenting different interactions with the support. Thus the contribution at lower BE could be due to an electron transfer from the support to Au nanoparticles [8].

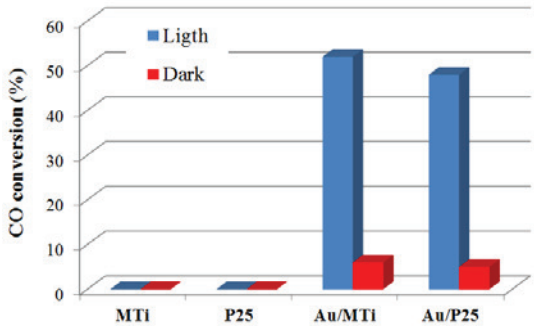


Fig. 5. Photocatalytic activity in CO-PROX reaction.

Fig. 5 shows the photocatalytic activity in CO-PROX reaction in excess of hydrogen for the two studied materials, under visible light irradiation or not, respectively. Considering the very low temperature at which the catalytic reaction occurs (40°C), they exhibit a high activity in oxidizing CO, reaching conversion values around 50%. The photocatalyst Au/MTi, prepared using a mesoporous titania, shows a quite higher CO conversion than that obtained using a commercial support, most probably due to the higher surface area that usually leads to a higher active phase dispersion.

4. CONCLUSIONS

In this study, Au-NPs/TiO_2 catalysts were prepared by deposition of gold nanoparticles onto TiO_2, contacting an organized mesoporous titania, previously synthesized by sol gel process, with a solution of tetrachloroauric acid. For comparison, the commercial Degussa P25 titania was employed as a support. In spite of the very low amount of noble metal, the catalysts resulted very active in the low temperature photo-PROX. This could be due to the very small size of Au species (about 2 nm, as confirmed by HR-TEM), highly dispersed on the titania supports and therefore able to strongly interact with the TiO_2 surface. This class of catalysts, coupled with visible light irradiation, may provide a feasible approach to remove the trace amount of CO in H_2-rich stream of PEMFCs at low temperature.

Aknowledgments

ERC, AIM and ERA gratefully acknowledge the Project P12-RNM-1565 from Junta de Andalucía and FEDER funds.

References

[1] G. Zaccariello, E. Moretti, L. Storaro, P. Riello, P. Canton, V. Gombac, T. Montini, E. Rodríguez-Castellón, A. Benedetti, RCS Advances, 4 (2014) 37826-37837.
[2] X. Nie, G.Y. Li, P.K. Wong, H.J. Zhao, T.C. An, Catal. Today 230 (2014) 67-73.
[3] E.A. Kozlova, T.P. Lyubina, M.A. Nasalevich, A.V. Vorontsov, A.V. Miller, V.V.Kaichev, V.N. Parmon, Catal. Commun. 12 (2011) 597-601.
[4] M. Haruta, Faraday Discuss. 152 (2011) 11-32.
[5] E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, P. Riello, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón. Appl. Catal. B Environ. 168 (2015) 385-395.
[6] L. Storaro, M. Lenarda, E. Moretti, A. Talon, F. Porta, B. Moltrasio, P. Canton. J. Colloid Interface Sci. 350 (2010) 435-442.
[7] E. Moretti, M. Lenarda, P. Riello, L.Storaro, A. Talon, R. Frattini, A. Reyes-Carmona, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, Appl. Catal. B: Environ. 129 (2013) 556-565.
[8] S.W. Boettcher, N.C. Strandwitz, M. Schierhorn, N. Lock, M.C. Lonergan, G.D. Stucky, Nat. Mater. 6 (2007) 592-596.

Graphite oxide/Ferrihydrite composites for the preferential oxidation of CO in excess of hydrogen (CO-PROX)

Elisa Moretti[1], Javier Arcibar-Orozco[2], Teresa J. Bandosz[2], Enrique Rodríguez-Castellón[3], Mercedes Moreno-Recio[3], Aldo Talon[1], Loretta Storaro[1]

[1] Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, INSTM Venice Research Unit, Via Torino 155/B, 30172 Mestre Venezia, Italy.
[2] Department of Chemistry, The City College of New York, New York, NY 100031, USA.
[3] Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain.

RESUMEN: *Se sintetizaron composites de ferrihidrita (oxohidróxido de hierro hidratado) con cantidades diferentes (1, 5, 10 y 20% en peso) de óxido de grafito (GO) que se ensayaron en la oxidación preferencial de monóxido de carbono en un exceso de hidrógeno (CO-PROX). Las muestras frescas, pre-tratadas y gastadas se caracterizaron mediante varias técnicas, entre ellas: fisisorción de N_2 a -196 ºC, difracción de rayos X y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Se evaluó la actividad catalítica de las muestras preparadas en la CO-PROX entre 40 y 190 ºC. Se han observado diferencias significativas en el comportamiento catalítico de las distintas muestras en presencia de una cantidad muy baja de GO.*

ABSTRACT: *Composites of ferrihydrite were synthesized with various amounts (1, 5, 10 and 20 wt%) of graphite oxide (GO) and tested in the preferential oxidation of carbon monoxide in the excess of hydrogen (CO-PROX). Fresh, pre-treated and used composites were characterized using N_2 physisorption at -196°C, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy. The catalytic activity of the prepared systems was evaluated in the CO-PROX reaction in the 40-190°C temperature range. Significant differences in the catalytic performance among the samples were found in the presence of very small amount of GO.*

Palabras clave: *PEMFC, oxidación preferential de CO, oxido de grafite, nanocompositos.*
Keywords: *PEMFC, CO preferential oxidation, graphite oxide, nanocomposites.*

1. INTRODUCTION

One of the major problems for the introduction of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) as the energy source for hydrogen-based fuel cell processors, is the delivery of CO-free feed gas. Nevertheless, if H_2 is generated by steam reforming or partial oxidation of fuels such as natural gas, gasoline, propane and alcohols (i.e. methanol), the resulting gas mixture (i.e. reformate gas), which usually comprises up to 75% H_2 and 20-25% CO_2, is contaminated with at least 1-2 vol.% CO. One of the most efficient processes that can be used to decrease the CO concentration below 100 ppm in the reformed gas is the selective oxidation of CO to CO_2 in the presence of H_2, known as preferential CO oxidation (CO-PROX). For long time noble metals-based catalysts (Pt and Au supported on oxides) [1,2] have been the most extensively studied materials for the CO-PROX reaction, due to their high activity at very low temperatures. More recently, systems based on the couple CuO-CeO_2 have been widely studied as a very interesting alternative because they exhibit activity and selectivity comparable or superior to noble metals-based ones, being at the same time less expensive [3-5]. Nevertheless, an alternative to copper-based systems would be desirable also to further reduce costs associated to the use of this coin metal. Iron oxides and hydroxides have been recently studied as promoters, as well as active phases in the CO-PROX, also in the presence of noble metals [6-8].

In the last years, nanocarbon materials such as graphitic nanofibers, carbon nanotubes (CNTs) and graphene have been attracted great attention as catalyst supports or catalyst components. They contribute to a high dispersion to the catalytically active metal oxides and provide the conductivity, which might enhance redox reactions.

Active oxidation catalysts containing GO, which has recently gained the scientists attention, are those based of iron oxides [9]. Such materials can be very porous and they have been shown as very effective catalyst for H_2S [10] or chemical warfare agents surrogate oxidation [11].

Based on the above, the objective of this paper was to test iron hydroxide/GO based materials as catalysts for CO low temperature oxidation. Extensive characterization of the initial and used

materials, along with the evaluation of catalytic performance, was made to correlate the good activity with the catalyst composition of the studied materials and their physico-chemical properties.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Synthesis of graphite oxide

The graphite oxide was obtained by the Hummers method [12]. This material was referred to as GO.

2.2. Synthesis of FeOGO composites

The FeO sample (ferrihydrite) was synthesized by precipitation from $FeCl_3$ with NaOH. In the case of the composite synthesis the predetermined amounts of graphite oxide were added to $FeCl_3$ before the precipitation of the hydroxide withe the base. The details of the synthesis procedure are described in ref. 10. The composites with 1, 5, 10 and 20 % of GO were referred to as FeOGO1, FeOFO5, FeOGO10 and FeOGO20, respectively.

2.3. Characterization techniques

X-Ray diffraction (XRD) was carried out using a Philips X'Pert system (Bragg–Brentano parafocusing geometry) with a nickel-filtered Cu Kα1 radiation.

N_2 physisorption measurements were performed at -196 °C by using a Micromeritics ASAP 2020 (surface area and porosity analyser).

X-Ray Photoelectron spectra (XPS) were collected using a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer with non monochromatic Mg Kα radiation (300W, 15 kV, 1253.6 eV) for the analysis of the core level signals of C 1*s*, O 1*s*, Fe 2*p* and with a multi-channel detector. Binding energy (BE) values were referenced to the C 1s peak (284.8 eV) from the adventitious contamination layer. The PHI ACCESS ESCA-V6.0 F software package and Multipak v8.2b were used for acquisition and data analysis, respectively. A Shirley-type background was subtracted from the signals. Recorded spectra were always fitted using Gauss-Lorentz curves, in order to determine the BE of the different element core levels more accurately. The error in BE was estimated to be ca. 0.1 eV.

CO-PROX catalytic tests were carried out in a laboratory flow apparatus with a fixed bed reactor operating at atmospheric pressure. The catalyst, with a defined particle size (0.050-0.110 mm), was introduced into a tubular Pyrex glass reactor, placed in an aluminum heating block. Before the catalytic experiments, the sample was pre-treated in situ at 200 °C under flowing filtered atmospheric air for 30 min. The feed consisted of 1.25% CO, 1.25%, O_2 50% H_2 (vol.%) balanced with He. The gas lines were heated at 120 °C, to avoid water condensation before the reactor inlet. An ice-cooled water condenser was used to trap the excess of water downstream of the reactor. A HP6890 GC gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector was used to analyze the outlet composition. A CP Carboplot P7 column was used, with helium as carrier. The temperature was varied in the 40-190 °C range, and measurements were carried out till a steady state was achieved. The carbon monoxide and oxygen conversions were calculated based on the CO (Eq.1) and O_2 (Eq.2) consumption, respectively:

$$CO\ Conversion\ (\%) = \frac{n_{CO}^{in} - n_{CO}^{out}}{n_{CO}^{in}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$O_2\ Conversion\ (\%) = \frac{n_{O_2}^{in} - n_{O_2}^{out}}{n_{O_2}^{in}} \cdot 100 \quad (2)$$

In CO-PROX reaction, the selectivity towards CO_2 was estimated from the oxygen mass balance as follows (Eq.3):

$$Selectivity\ (\%) = \frac{n_{CO}^{in} - n_{CO}^{out}}{2(n_{O_2}^{in} - n_{O_2}^{out})} \cdot 100 \quad (3)$$

Catalytic tests were performed using an excess oxygen factor λ=2, found as optimal for the standard CO-PROX reaction in previous works [13].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Textural and structural characterization

The textural properties of the iron hydr(oxide) and its composites with different loading of graphite oxide were calculated from their N_2 adsorption-desorption isotherms at -196°C. The obtained values, in terms of BET specific surface area (SA_{BET}) and cumulative pore volume (V_p) are summarized in Table 1. The specific surface area of the unmodified iron^{III} (hydr)oxide, FeO, reaches 337 m^2g^{-1}, with a structure mainly mesoporous but with a marked volume of micropores. The addition of 1, 5 and 10% GO slightly increases the surface area of the composites, while the value of FeOGO20 composite decreases of about 20% (55 m^2g^{-1}) in comparison to that of pure iron (hydr)oxide.

As expected, after pre-treatment in air flow at 200 °C and one cycle of catalytic activity, the surface area shows a significant decrease (Tab.1), yet maintaining high values and a mainly mesoporous structure.

Table 1. Parameters of porous structures calculated from the nitrogen adsorption isotherms and the interpolated T_{50} value (temperature at which 50% of CO conversion is reached during the catalytic test).

Sample		GO loading (wt%)	SA_{BET} (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	T_{50} (°C)
FeO	Fresh	-	337	0.272	133
	Used		226	0.233	
FeOGO1	Fresh	1	337	0.264	126
	Used		221	0.233	
FeOGO5	Fresh	5	345	0.262	135
	Used		253	0.216	
FeOGO10	Fresh	10	360	0.270	157
	Used		249	0.225	
FeOGO20	Fresh	20	282	0.248	150
	Used		200	0.231	

X-ray diffraction was used to identify the crystallographic phases of the samples under different operating conditions. The fresh FeOGOX series shows a lack of obvious crystallinity. The diffraction pattern of fresh FeO matches the six-line ferrihydrite with two evident peaks at 35.5 and 62.7° of 2θ (not shown). The addition of graphite oxide GO did not cause a significant change in the crystal structure of the samples. The composites were also analyzed after a pre-treatment at 200°C in air. The quite intense peak at 27.0°, present in the XRD profiles of the fresh catalysts and attributable to poorly crystalized goethite, showed an evident decrease in intensity for all the catalysts, most probably due to a dehydroxylation process of this phase. Then, after one CO-PROX cycle, the profiles remained almost unaltered. As an example, the three XRD patterns of FeOGO1 sample are reported in Fig. 1.

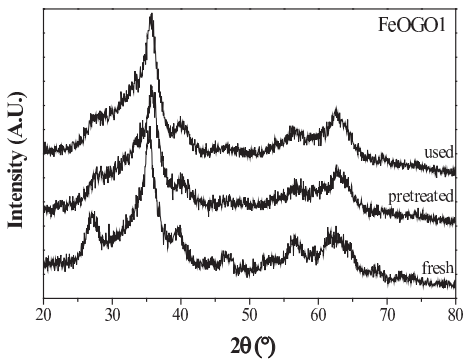


Fig. 1. XRD profiles for FeOGO1 catalyst: fresh synthesized, pretreated (at 200°C in air flow for 30 min) and used (after one cycle of CO-PROX).

3.2. X-ray photoelectron spectroscopy

The catalysts, both fresh, pretreated and used, were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy to study the chemical state of the elements and determine their relative abundance on the sample surface. Fig. 2 shows the Fe 2p core level spectra of sample FeOGO1fresh, pretreated and used. All the spectra are assigned to the presence of Fe(III) and are very similar to each other, corroborating the information obtained by XRD measurements.

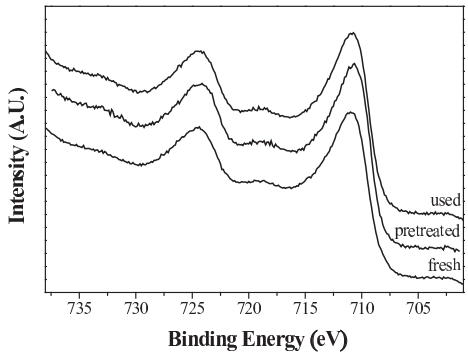


Fig. 2. Fe 2*p* core level spectra for FeOGO1: fresh (before catalysis), pretreated (at 200 °C in air flow for 30 min) and used (after one catalytic test in CO-PROX).

Table 2. Surface atomic concentration % for fresh, pretreated and used catalysts determined by XPS.

Sample		O	C	Fe
	Fresh	56.8	22.6	15.6
FeO	Pretreated	61.7	20.3	18.0
	Used	57.2	21.5	18.0
	Fresh	56.6	22.2	16.4
FeOGO1	Pretreated	61.4	20.8	17.8
	Used	59.4	19.8	17.6
	Fresh	54.5	25.0	13.7
FeOGO5	Pretreated	60.4	24.1	15.5
	Used	61.7	25.7	11.2
	Fresh	55.4	28.2	15.3
FeOGO10	Pretreated	56.8	28.2	15.0
	Used	55.8	27.8	15.2
	Fresh	48.8	39.6	10.6
FeOGO20	Pretreated	56.8	31.4	13.6
	Used	52.0	32.5	14.6

3.3. CO preferential oxidation activity

The catalytic activity of the samples was evaluated in the preferential CO oxidation in hydrogen rich-stream. The carbon balance showed that, in all the catalytic tests, the CO_2 production was in good agreement with the CO consumption, ruling out coking occurrence. Both methanation and reverse water gas shift reaction (rWGS) were found negligible below 200 °C in our experimental conditions. All samples were tested twice. The second catalytic cycle was carried out using the same conditions used in the first one and the second reaction profile is superimposable to the first one in all cases (not shown).

The CO conversion values of all tested samples (Fig. 3) increased with the temperature, with quite

similar trends, in the studied 40-190°C range, but the increasing amount of GO appears to markedly influence in different way the activity and the selectivity of the materials. Only at 40°C, that represents the lowest tested temperature, the CO conversion is very low for all the composites. At 90°C the differences in the increase of the CO conversion start to be really significant. In the 115-190 °C temperature range, the effect of the graphite oxide amount becomes very pronounced, dividing the samples in two groups: those with a lower GO loading (1 and 5) exhibit a higher activity with respect to those containing a higher amount of GO (10 and 20). The best results were obtained with the sample FeOGO1, attaining a CO conversion over 90% at 190 °C. The presence of very small amount of GO seems therefore to enhance the catalytic features of the iron oxides based catalysts even in the absence of noble metals.

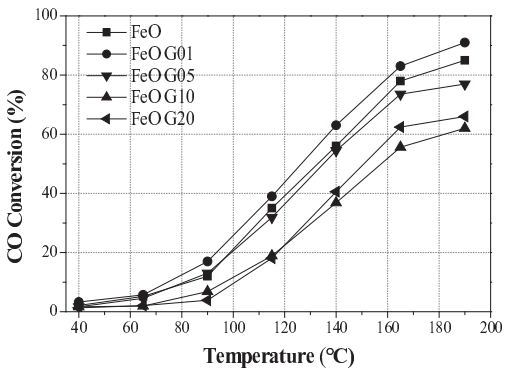


Fig. 3. CO preferential oxidation activity as a function of the temperature. Operating conditions: GHSV = 22,000 h^{-1}; λ = 2; feed stream: 1.25% CO, 1.25% O_2, 50% H_2, He balance (vol.%).

In Table 1, the interpolated T_{50} values of the catalysts are reported (temperature at which 50% of CO conversion is reached).

Since CO-PROX catalysts must tolerate quite high amounts of CO_2 and H_2O, because these reagents are always present in a normal unpurified reformate fuel, further studies are planned to test the materials in the presence of CO_2 (15 vol.%) and H_2O (10 vol.%), to simulate real operating conditions. The influence of time on stream on the activity and selectivity of the best performing sample, FeOGO1, will be also studied to check the long-term stability of the catalyst under reaction conditions.

4. CONCLUSIONS

Composites of ferrihydrite were synthesized with various amounts of graphite oxide (GO). The high surface area iron hydroxide/GO based materials were tested in the preferential oxidation of carbon monoxide in the excess of hydrogen, showing a good activity, above all for the sample containing 1 wt% of GO. These findings provide promising possibilities for preparing interesting CO-PROX catalysts in the absence of any noble metal active phase.

Acknowledgments

ERC and MMR acknowledge the Ministerio de Economía y Competitividad, Project CTQ2012-37925-C03-03 and FEDER funds. TJB and JAO are grateful to ARO (Army Research Office) (grant W911NF-13-1-0225) and NSF (collaborative CBET Grant No. 1133112) for support.

References

[1] F. Marino, C. Descorme, D. Duprez, Appl. Catal. B 54 (2004) 59-66.
[2] A. Mishra, R. Prasad, Bull. Chem. Reaction Eng. Catal. 6 (2011) 1-14.
[3] A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, M. Fernández-García, J.C. Conesa, G. Munuera, J. Power Sources 151 (2005) 32-42.
[4] D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, JACS 129 (2007) 12064.
[5] E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, M. Lenarda, P. Riello, R. Frattini, M.D.V.M. de Yuso, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, F. Ternero, A. Caballero, J.P. Holgado, Appl. Catal. B: Environ. 102 (2011) 627-637.
[6] P.S. Barbato, S. Colussi, A. Di Benedetto, G. Landia, L. Lisi, J. Llorca, A. Trovarelli, Appl. Catal. A: Gen. 506 (2015) 268-277.
[7] O.H. Laguna, M.A. Centeno, G. Arzamendi, L.M. Gandía, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola, Catal. Today 157 (2010) 155-159.
[8] J.Lin, B. Qiao, L. Li, H.Guan, C.Ruan, A.Wang, W.Zhang, X.Wang, T.Zhang, J. Catal. 319 (2014) 142-149.
[9] Z. Hua, W. Ma, X. Bai, R. Feng, L. Yu, X. Zhang, Z. Dai, Environ Sci Pollut Res 21 (2014) 7737–7745
[10] J.A. Arcibar-Orozco, R. Wallace, J. K. Mitchell, T.J. Bandosz, Langmuir 31 (2015) 2730-2742.
[11] J.A. Arcibar-Orozco, Teresa J. Bandosz, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 220-231.
[12] W.S. Hummers, R.E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1339-1339.
[13] E. Moretti, M. Lenarda, P. Riello, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, A. Reyes-Carmona, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, Appl. Catal. B: Environ. 129 (2013) 556-565.

Producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de agua. Análisis de dos alimentaciones: glicerina y bio-oil

J. Remón, C. Jarauta-Córdoba, J. Ruiz, M. Oliva, L. García, J. Arauzo

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018 Zaragoza, España.

RESUMEN: *En este trabajo se compara la producción de hidrógeno obtenida mediante reformado catalítico con vapor de agua de dos alimentaciones derivadas de la biomasa: glicerina y bio-oil. La glicerina utilizada es un subproducto de la fabricación de biodiésel, mientras que el bio-oil procede de la pirólisis rápida de serrín de pino. La glicerina fue sometida a una ligera purificación para reducir su contenido en impurezas y el bio-oil a una separación líquido-líquido con agua para eliminar parte de los compuestos responsables de la desactivación del catalizador. Ambas alimentaciones, la glicerina purificada y la fracción acuosa del bio-oil, se han reformado en una instalación experimental con reactor de lecho fluidizado utilizando el catalizador Ni-Co/Al-Mg desarrollado en el laboratorio. Utilizando ambas alimentaciones se ha obtenido un gas rico en hidrógeno (67 % vol.). La producción de hidrógeno a partir de glicerina se ha optimizado, mientras que se requiere una mayor investigación para la fracción acuosa del bio-oil.*

ABSTRACT: *This work compares hydrogen production by catalytic steam reforming of two biomassic feedstocks: glycerine and bio-oil. The glycerine is a by-product from biodiesel manufacturing, while bio-oil was obtained from the fast pyrolysis of pine sawdust. Glycerine was subjected to a cost-effective purification to reduce troublesome impurities. The bio-oil was fractionated by means of a liquid-liquid extraction with water to remove part of the compounds responsible for catalyst deactivation. Both feedstocks, the purified glycerine and bio-oil aqueous fraction, have been steam reformed in an experimental installation, consisting of a fluidized bed reactor, employing a Ni-Co/Al-Mg catalyst. A hydrogen-rich gas (67 vol.%) has been obtained from both feedstocks by reforming. Hydrogen production from glycerine has been optimized, while more research study is required for the aqueous fraction of bio-oil.*

Palabras clave: *hidrógeno, reformado con vapor de agua, glicerina, bio-oil, biomasa.*
Keywords: *hydrogen, steam reforming, glycerine, bio-oil, biomass.*

1. INTRODUCCIÓN

Las ventajas medioambientales de la utilización del hidrógeno como combustible necesitan que el hidrógeno tenga un origen renovable. En este contexto, la biomasa representa un recurso muy importante para la generación de hidrógeno renovable.

La glicerina y el bio-oil son dos alimentaciones derivadas de la biomasa que pueden utilizarse para la producción de hidrógeno.

La glicerina es un subproducto de la fabricación de biodiésel, en este proceso se genera aproximadamente 1 kg de glicerina por 10 kg de biodiésel producido. La glicerina es un producto químico con muchas aplicaciones, por ejemplo en las industrias farmacéuticas, cosmética y alimentaria. Para su uso en estas industrias se requiere una glicerina de muy elevada pureza. Como consecuencia del incremento de la producción mundial de biodiésel se han generado excedentes de glicerina de baja pureza cuyo aprovechamiento conlleva mejoras económicas en la producción de biodiesel, además de evitar problemas medioambientales debido a la generación de residuos. La generación de hidrógeno a partir de esta glicerina de baja pureza es una alternativa prometedora.

Por otra parte, distintos residuos agrícolas y forestales de naturaleza lignocelulósica como serrín de pino, restos de poda de árboles frutales y cáscaras de almendra, entre otros, pueden someterse a pirólisis rápida a temperaturas alrededor de 500 ºC para maximizar la producción de bio-oil. El bio-oil presenta ventajas respecto a la biomasa por su mayor contenido energético por unidad de volumen y su fácil transporte, entre otras [1]. La fracción acuosa del bio-oil puede convertirse en hidrógeno mediante reformado catalítico [2] mientras que la fracción lignínica puede utilizarse para obtener productos químicos valiosos.

El grupo de investigación ha trabajado ampliamente en el desarrollo de catalizadores para el reformado catalítico con vapor de agua. Estos catalizadores han sido empleados tanto en reactores de lecho fijo como lecho fluidizado [3].

En este trabajo se compara la glicerina, subproducto de la fabricación de biodiésel y la

fracción acuosa del bio-oil como alimentaciones para generar hidrógeno. Se ha utilizado el catalizador Ni-Co/Al-Mg en una instalación a escala de laboratorio con reactor de lecho fluidizado. Este trabajo pretende también detectar retos en la investigación que permitan la implantación industrial de la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de agua de alimentaciones de origen biomásico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Glicerina

La glicerina utilizada en la experimentación procede de la fabricación de biodiésel en el laboratorio mediante transesterificación de aceite de girasol con metanol empleando hidróxido de potasio como catalizador y posterior purificación. La purificación ha consistido en una neutralización hasta pH = 6 con ácido acético, seguida de una destilación a vacío para concentrar la glicerina y recuperar metanol y ácido acético [4]. En la Tabla 1 se presenta el análisis elemental de la glicerina purificada utilizada (en base seca). El análisis químico de la glicerina purificada muestra un contenido en peso del 85,25% en glicerina, 6,03% de metanol y 3,94% de ácido acético. También contiene potasio, catalizador usado en la transesterificación.

Tabla 1. Análisis elemental de las alimentaciones (% en masa en base seca).

	C	H	O[a]
Glicerina purificada	36,33	7,55	56,11
Fracción acuosa del bio-oil	46,61	9,26	44,13

a-determinado por diferencia

2.2. Bio-oil

El bio-oil ha sido suministrado por la empresa BTG (http://www.btgworld.com/en) y se utilizó serrín de pino como biomasa de partida. La fracción acuosa se obtuvo añadiendo lentamente el bio-oil sobre el agua con agitación constante. El método seguido es similar al descrito por Sipillä y cols. [5]. La relación en masa bio-oil:agua ha sido de 1:2. En la Tabla 1 se presenta el análisis elemental de la fracción acuosa del bio-oil en base seca.

2.3. Catalizador

El catalizador seleccionado Ni-Co/Al-Mg ha sido preparado en el laboratorio por coprecipitación. Este catalizador contiene Ni como fase activa. Se incorpora magnesio como modificador del soporte, ya que favorece la adsorción del vapor de agua al objeto de disminuir la formación de depósitos carbonosos además de mejorar la resistencia mecánica del catalizador, característica muy importante para su uso en lecho fluidizado. El cobalto es un modificador de la fase activa, la interacción Ni-Co puede influir sobre el tamaño de las cristalitas de níquel, lo que también mejora la resistencia a la formación de depósitos carbonosos. La preparación y caracterización del catalizador Ni-Co/Al-Mg puede encontrarse en un trabajo previo del grupo de investigación [3].

2.4. Instalación experimental

Se trata de una instalación experimental con un reactor de lecho fluidizado con diámetro interno de 2,54 cm que opera a presión atmosférica. Un esquema de la instalación puede encontrarse en el trabajo de Remón y cols. [3]. El reactor se sitúa en el interior de un horno eléctrico que permite aportar la energía necesaria para la reacción. La temperatura del reactor se mide con un termopar tipo K, colocado en el lecho y se controla mediante un controlador PID. El lecho catalítico consta de arena y catalizador, ambos con un tamaño de partícula de 160-320 μm.

La alimentación se introduce en el reactor a través de un sistema de inyección que posee cuatro tubos concéntricos, por el más interno se introduce la alimentación, por el segundo nitrógeno para favorecer la formación de un spray y por los dos últimos circula agua fría para evitar la polimerización de compuestos no volátiles presentes en la alimentación.

El reactor utilizado en el reformado de la fracción acuosa del bio-oil ha sido de cuarzo, para evitar el efecto catalítico de la pared. Sin embargo, en el reformado de la glicerina purificada se ha utilizado un reactor de acero inoxidable, debido a que el cuarzo no presentaba la resistencia mecánica adecuada por la presencia de sales de potasio en esta alimentación.

Los gases que salen del reactor atraviesan un sistema de condensación para retener vapores condensables. Los gases permanentes se analizan en un Micro cromatógrafo de gases Agilent P200, equipado con detectores de conductividad térmica. El nitrógeno se utiliza como estándar interno para cuantificar los gases producto y como agente fluidizante.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Reformado con vapor de glicerina purificada

Recientemente se ha publicado un trabajo [4] en el que se ha estudiado el efecto de la temperatura (400-700 ºC), la concentración de glicerina (10-50% en peso) y la relación masa de catalizador/caudal másico de glicerina ($W/m_{glicerina}$ = 3-17 g catalizador min/g glicerina) en el reformado de glicerina purificada con vapor de agua. Los experimentos se

planificaron utilizando un diseño factorial completo de 3 factores y 2 niveles con puntos axiales centrados en las caras de acuerdo a la metodología propuesta por Box-Wilson (Central Composite Face Centred, CCF, α:±1). Este diseño permite el estudio de cada variable además de las posibles interacciones entre variables. Los resultados se analizaron mediante análisis de varianza (ANOVA) con 95% de confianza, lo que permite la optimización del proceso.

A partir de este estudio se ha encontrado un óptimo en la producción de hidrógeno para una temperatura de 680 ºC, alimentando una disolución de glicerina al 37% en masa y utilizando una relación $W/m_{glicerina}$ de 3 g catalizador min/g glicerina. En estas condiciones los resultados indican que se consigue una conversión del 95% del carbono a gas y el gas obtenido en estas condiciones tiene la siguiente composición en base libre de N_2 y vapor de H_2O: 67% vol H_2, 22% vol CO_2, 10% vol CO y 1% vol CH_4.

3.2. Reformado de la fracción acuosa del bio-oil

Otro estudio centrado en el desarrollo de catalizadores para el reformado de la fracción acuosa de bio-oil ha identificado el catalizador Ni-Co/Al-Mg como el más adecuado entre los estudiados para este proceso, tanto cuando se lleva a cabo la reacción en un reactor de lecho fijo como en un reactor de lecho fluidizado [3].

Los experimentos se realizaron a 650 ºC, con una relación W/m_{org} de 4 g catalizador min/g orgánicos y una relación S/C (Vapor de agua/Carbono) de 7,6. Los resultados obtenidos muestran una conversión de carbono a gas del 65% y la composición de gas en base libre de N_2 y vapor de H_2O es la siguiente: 67% vol H_2, 23% vol CO_2, 9 % vol CO y 1% vol CH_4.

3.3. Comparación de las alimentaciones

A pesar de que se han presentado algunos resultados, es preciso llevar a cabo un análisis en detalle que incluya las condiciones experimentales, dentro de ellas la fluidodinámica, y la relación S/C y el tiempo espacial, en unas mismas unidades. También puede aportar información sobre la estabilidad del catalizador el análisis del carbono depositado sobre el catalizador.

En primer lugar se ha obtenido la fórmula estequiométrica de los compuestos orgánicos presentes en la alimentación, a partir del análisis elemental presentado en la Tabla 1. En la glicerina purificada están presentes glicerina, metanol y ácido acético. En la fracción acuosa del bio-oil hay un elevado número de compuestos que incluyen ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, alcoholes y azúcares entre otros.

La fórmula que se propone para la glicerina purificada es: $CH_{2,494}O_{1,158}$ mientras que la fórmula correspondiente a los orgánicos presentes en el bio-oil se puede representar por $CH_{2,384}O_{0,71}$. Considerando estas fórmulas y el potencial de formación de gases a partir del reformado completo hacia CO_2 e H_2, se puede obtener más hidrógeno a partir de los compuestos orgánicos presentes en la fracción acuosa del bio-oil que de la glicerina purificada, como se puede comprobar en las reacciones (1) y (2).

$$CH_{2,494}O_{1,158} + 0,842\ H_2O \rightarrow 2,089\ H_2 + CO_2 \quad (1)$$

$$CH_{2,384}O_{0,71} + 1,29\ H_2O \rightarrow 2,482\ H_2 + CO_2 \quad (2)$$

Cuando se analiza la cantidad de hidrógeno generado, en masa por gramo de orgánico y en base seca, también resulta más favorable la formación de hidrógeno a partir de los orgánicos contenidos en la fracción acuosa del bio-oil. Así, para el caso de la glicerina purificada se obtiene el 12,65% de potencial de formación de hidrógeno, mientras que para los orgánicos de la fracción acuosa del bio-oil asciende al 19,28%.

En la Tabla 2 se presentan las condiciones experimentales de los dos experimentos objeto de análisis.

Tabla 2. Condiciones experimentales.

	Glicerina	Bio-oil
Temperatura (ºC)	700	650
S/C (mol/mol)	3,3	7,6
W/m_C (g cat min/g C)	6,9	8,6
Material reactor	acero	cuarzo
Tiempo operación (h)	2	2
u/u_{mf}	6	10

Para llevar a cabo la comparación se han utilizado las relaciones S/C (moles de vapor de agua/moles de carbono) y W/m_C (g cat min/g C). La relación W/m_C permite hacer la comparación expresando el tiempo espacial por gramo de carbono alimentado.

Como puede observarse de los datos de la Tabla 2 hay diferencias notables en lo que se refiere a la relación S/C, material empleado en el reactor y la relación u/u_{mf}.

Los resultados obtenidos en los experimentos objeto de estudio se presentan en la Tabla 3. No se observan diferencias muy acusadas en la composición del gas producto obtenido a partir de las dos alimentaciones. Las pequeñas diferencias, mayor contenido en H_2, CO_2 y CH_4 y menor contenido de CO cuando se procesa la fracción acuosa del bio-oil, pueden deberse a la menor temperatura en la reacción de reformado.

Tabla 3. Resultados experimentales.

	Glicerina	Bio-oil
CCgas (%)	97,9	56,2
Composición gas(%vol. base libre N_2 y H_2O)		
H_2	67,0	66,8
CO_2	22,2	23,1
CO	9,6	8,6
CH_4	1,2	1,5
Selectividad a H_2 (%)	96,3	45,6
Carbono catalizador (mg C/g cat g org)	0,63	10

Se observan diferencias muy importantes en la conversión de carbono a gas, CCgas, así como en la selectividad a H_2 y en la cantidad de carbono depositada sobre el catalizador.

La mayor cantidad de carbono depositada sobre el catalizador cuando se reforma la fracción acuosa del bio-oil puede ser consecuencia de una menor temperatura, 650 ºC y sobre todo una composición química que incluye compuestos como furfural y levoglucosano que tienen una elevada tendencia a la formación de depósitos carbonosos [6].

La selectividad a H_2 se ha calculado relacionando el H_2 producido con el H_2 máximo que se puede obtener mediante el reformado a CO_2 e H_2. La selectividad a H_2 obtenida a partir de la fracción acuosa del bio-oil es mucho menor que la obtenida con la glicerina purificada. Este resultado está relacionado con la baja CCgas obtenida con esta alimentación, y es consecuencia de la fluidodinámica existente en el reactor, u/u_{mf}, el material del reactor, la temperatura y la composición química de la alimentación.

El acero inoxidable, material del reactor en el reformado de la glicerina purificada, influirá con "efecto catalítico pared" favoreciendo la conversión hacia productos gaseosos.

La mayor relación u/u_{mf} en el reformado de la fracción acuosa del bio-oil influye sobre la conversión de los compuestos orgánicos, así el mayor caudal del gas fluidizante disminuye el tiempo de residencia dificultando el contacto de los compuestos orgánicos en fase gas con el catalizador.

Algunos compuestos orgánicos presentes en la fracción acuosa del bio-oil como guaiacol y levoglucosano tienen tendencia a descomponerse térmicamente hacia sólido (char) [6], lo que disminuye el carbono en fase gas que posteriormente se reforma hacia gases.

4. CONCLUSIONES

A partir de ambas alimentaciones, glicerina purificada y la fracción acuosa del bio-oil, se obtiene un gas rico en hidrógeno (67% vol.) mediante reformado catalítico con vapor de agua en una instalación experimental con reactor de lecho fluidizado.

Bajo unas condiciones optimizadas para el reformado de glicerina purificada, 700 ºC, u/u_{mf} = 6, S/C = 3,3 y W/m_C = 6,9 g catalizador min/g carbono se consigue una elevada conversión de carbono a gas y baja formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador Ni-Co/Al-Mg.

La fracción acuosa del bio-oil tiene un elevado potencial teórico de producción de hidrógeno, pero requiere un estudio más pormenorizado en el que se optimicen las condiciones operacionales.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del MINECO (ENE2013-41523R), así como al Gobierno de Aragón y Fondo Social Europeo (grupo GPT). Javier Remón Núñez y Clara Jarauta-Córdoba agradecen las ayudas FPI recibidas (BES-2011-044856 y BES-2014-069165, respectivamente).

Bibliografía

[1] S. Czernik, A. V. Bridgwater, Energy Fuels, 18 (2004) 590-598.

[2] D. Wang, S. Czernik, D. Montane, M. Mann, E. Chornet, Ind. Eng. Chem. Res., 36 (1997) 1507-1518.

[3] J. Remón, J. A. Medrano, F. Bimbela, L. García, J. Arauzo, Appl. Catal. B: Environ., 132-133 (2013) 433-444.

[4] J. Remón, C. Jarauta-Córdoba, L. García, J. Arauzo, Fuel Process. Technol., 145 (2016) 130-147.

[5] K. Sipilä, E. Kouppala, L. Fagernas, A. Oasmaa, Biomass Bioenergy, 14 (1998) 103-113.

[6] J. Remón, F. Broust, G. Volle, L. García, J. Arauzo, Int. J. Hydrogen Energy, 40 (2015) 5593.