



Biocombustibles

Sesión 4

CATALIZADORES AMORFOS TRICATALÍTICOS CON BAJO CONTENIDO EN PLATINO: ESTUDIO COMPARATIVO PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL, BIOETANOL Y CO

J. Barroso, A. R. Pierna, A. Lorenzo, N. Ruiz, T. Carballo, E. Artutxa, M. Sánchez

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Universidad del País Vasco, UPV-EHU. Plaza de Europa 1, 20018 San Sebastián, España.

RESUMEN: El empleo de etanol y su homónimo renovable, el bioetanol, pone de manifiesto la viabilidad de otros combustibles alternativos a la gasolina con óptimos fines energéticos. Para ello, ha sido fundamental la síntesis de materiales amorfos con baja cantidad en platino para obtener una mejora de rendimiento eléctrico en celdas de combustible de alcohol directo (DAFCs). Mediante aleado mecánico (MA), se han desarrollado electrocatalizadores anódicos de composición $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{1-x}Y_xZ_{x/2}$ ($Y, Z = Cu, Ru, Sn; x = 0,4$ at.). La naturaleza amorfa fue confirmada mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X (XRD). La caracterización morfológica se llevó a cabo mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis químico de las muestras se realizó mediante la técnica de espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX). En este trabajo se presenta un estudio del comportamiento electroquímico de los diferentes catalizadores amorfos en la electrooxidación de CO, etanol y bioetanol.

ABSTRACT: The use of ethanol and its namesake renewable, bioethanol, demonstrates the viability of alternative fuels to gasoline with optimum energy purposes. For that reason, it has been fundamental the development of amorphous alloys with low amount of platinum to improve the electrical performance in direct alcohol fuel cells (DAFCs). By mechanical alloying (MA), anodic electrocatalysts $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{1-x}Y_xZ_{x/2}$ composition ($Y, Z = Cu, Ru, Sn, x = 0.4$ at.) were manufactured. The amorphous nature was confirmed by differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD). The scanning electron microscopy (SEM) has been used for morphological characterization. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was used for the chemical analysis. This paper shows a study of the electrochemical behaviour into CO, ethanol and bioethanol electrooxidation for different amorphous catalysts.

Palabras clave: Aleaciones amorfas, cocatalizadores, etanol, bioetanol.

Keywords: Amorphous alloys, cocatalysts, ethanol, bioethanol.

1. INTRODUCCIÓN

El incesante incremento del precio del petróleo, la cantidad limitada del mismo y la generación constante de gases de efecto invernadero, con el consiguiente daño medioambiental, hace necesario el desarrollo de nuevas fuentes de energía. Una de estas alternativas, son las celdas de combustible de alcohol directo (DAFCs). Numerosos combustibles han sido empleados, encontrándose los biocombustibles [1] como los más prometedores. Múltiples son las ventajas que presentan: (a) pueden obtenerse de diferentes fuentes de biomasa, (b) completan el ciclo de CO_2 , y (c) son sostenibles mediambientalmente y biodegradables contribuyendo a la sostenibilidad. Otro aspecto importante de las DAFCs, es el empleo de electrocatalizadores que mejoren la eficiencia eléctrica del proceso anódico. Hasta la fecha, catalizadores con platino, han manifestado ser los más activos y estables. Sin embargo, debido a su limitada disponibilidad y elevado coste, urge la necesidad de desarrollar catalizadores con la menor

carga de platino posible. Además, otro inconveniente que presenta el platino, es la intolerancia al CO generado durante el proceso de oxidación anódica, no completándose la ruptura completa, en especial del etanol y/o bioetanol.

Con el objetivo de minimizar estos parámetros expuestos, se desarrollaron aleaciones metálicas amorfas de composición $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{1-x}Y_x$ ($Y =$ metal; $x = 0,4$ at.) [2-5]. La naturaleza amorfa confiere al sistema características de una sola fase, presentando ordenamientos atómicos de corto alcance y aumentando la resistencia a la corrosión. La adición de segundos metales modifica la nube electrónica del platino, mejorando significativamente la actividad catalítica y la tolerancia a las diferentes intermedios generados durante el proceso electrooxidativo. Un paso más en el avance de estos nuevos electrocatalizadores amorfos consiste en la adición de un segundo cocatalizador. Por este motivo, en el presente trabajo se muestran los estudios de electrooxidación de etanol, bioetanol y CO de aleaciones amorfas de composición $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{1-x}Y_xZ_{x/2}$ ($Y, Z = Cu, Ru, Sn; x = 0,4$ at.).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las diferentes composiciones se obtuvieron mediante la técnica de aleación mecánica (MA), siguiendo el procedimiento descrito por A.R. Pierna *et al.* [2-5]. Los tamaños de las partículas seleccionadas estaban comprendidos entre 20 y 50 micras. La naturaleza amorfa se verificó mediante DSC, utilizando un calorímetro de barrido diferencial DSC 2920 EC (TA instrumentos) con un modelo estándar de células MDSC 2920. La técnica de XRD también se empleó para el análisis estructural. Los difractogramas se registraron en un D8 ADVANCE (Bruker) difractor de polvo con rendija de divergencia automática y monocromador de grafito. La técnica SEM-EDX se empleó para la caracterización morfológica y el análisis químico. Las micrografías SEM fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL (JSM-6400), equipado con microanálisis EDX (Enlace EXL II de Oxford) y dispersión de longitud de onda de rayos-X (WDX, 2 de especificaciones. JEOL).

Las técnicas electroquímicas de caracterización fueron la voltametría cíclica (CV) y cronoamperometría. Para ello, se emplearon electrodos de pasta de carbón modificados (MCPEs), obtenidos según los trabajos de A.R. Pierna *et al.* [2-5]. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo utilizando un multipotenciostato Solartron 1480. Todos los valores de potencial se referenciaron frente al electrodo de referencia, Ag/AgCl de doble compartimento (207 mV vs. ENH) de la casa Crison. Todas las densidades de corriente fueron normalizadas mediante el área electroquímica activa (EAS). Esta superficie se calcula por la integración de la región de adsorción/desorción de hidrógeno obtenida en los voltamperogramas, asumiendo una carga de 210 μC para 1 cm^2 de platino.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización física y química

Los difractogramas obtenidos por XRD de las diferentes aleaciones amorfas se muestran en la Fig. 1. Se puede observar claramente la ausencia de picos muy estrechos que están relacionados con estructuras cristalinas. Por otro lado, la naturaleza amorfa fue también confirmada por DSC. Se observó un pico ancho con flujo de calor positivo, entorno a 660 ° C, que está relacionado con el proceso de cristalización de la fase amorfa [6, 7], asociado con un proceso exotérmico ($\Delta H > 0$).

En trabajos anteriores, mediante la técnica de SEM-EDX [6, 8], se observó la morfología pseudo-esférica de las partículas catalíticas. Además, se

demonstró la homogeneidad química, considerándose soluciones sólidas metálicas monofásicas.

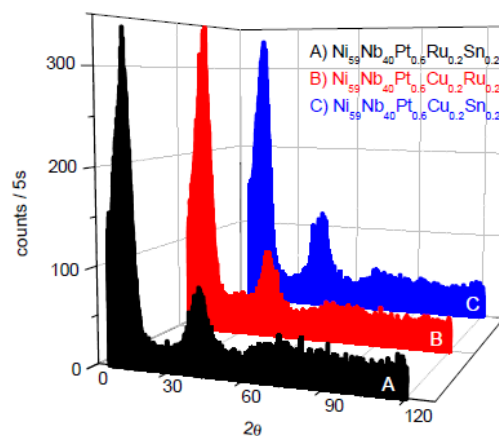


Fig. 1. Difractogramas obtenidos por XRD para diferentes aleaciones amorfas tricatalíticas: (A) $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}$, (B) $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Ru}_{0.2}$ y (C) $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}$.

3.2.

La Fig. 2 muestra los voltamperogramas obtenidos para la electrooxidación de etanol 1 M y bioetanol 1 M para las diferentes aleaciones tricatalíticas. A través de la técnica voltamperométrica se observa, la aparición de tres picos directamente relacionados con las diferentes especies oxidadas, y que pueden asociarse al proceso de oxidación del etanol/bioetanol a acetaldehído, éste a ácido acético y por último, la oxidación final a CO_2 . Este tercer pico puede asociarse a la oxidación de CO a CO_2 ya que se produce a potenciales entre 0,4 – 0,5 V, lo cual está en concordancia con las medidas de *stripping* de CO (Fig. 3).

Comparando la actividad catalítica de los diferentes electrocatalizadores, se observa como la densidad de corriente es mayor para aquellas que contienen cobre. Resultados que concuerdan según trabajos previos realizados [6, 8]. Además, los valores de densidades de corriente de los segundos picos voltamperométricos (Fig. 2) son mayores debido a que a dichos potenciales (en torno a 0,9 – 1 V), se produce la descarboxilación del ácido acético generado, como se mostró en un trabajo publicado por J. Barroso *et al.* [8].

Cabe destacar un aumento de las densidades de corriente para la electrooxidación del bioetanol respecto al etanol. Este comportamiento se puede atribuir a la presencia de “impurezas” en el bioetanol, las cuales fueron detectadas mediante análisis de cromatografía de gases y espectrometría de masas (CG-EM).

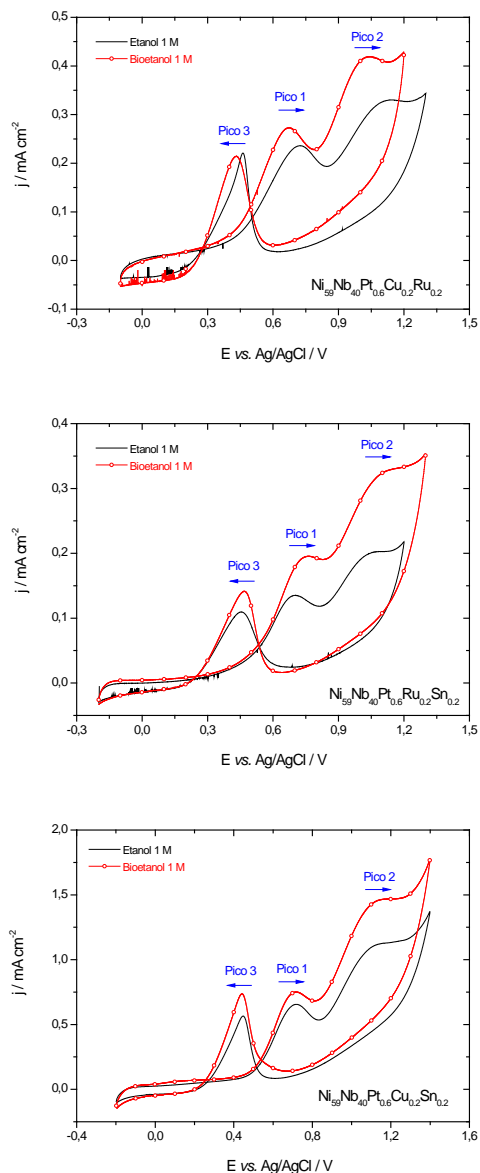


Fig. 2. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para los diferentes catalizadores tricatálíticos en presencia de etanol 1 M y bioetanol 1 M en HClO₄ 0.1 M, 50 mV s⁻¹, 25 °C.

Las “impurezas” detectadas, a nivel de trazas (ppb) fueron el ácido fórmico y acetaldehído, siendo electrooxidables en el mismo rango de potencial que el bioetanol, contribuyendo posiblemente a la mejora de la densidad eléctrica.

3.3. Electrooxidación de CO. Tolerancia

La Fig. 3 muestra estudios de *stripping* de CO. Se observa como la presencia de segundos metales, modifica el potencial de pico máximo de electrooxidación de CO hacia valores más negativos, en comparación con Ni₅₉Nb₄₀Pt₁ [9]. Los cocatalizadores modifican las propiedades

electrónicas del platino [10, 11], en lo que se conoce como efecto ligando, confiriendo al sistema una acción bifuncional [12]. Se favorece la adsorción

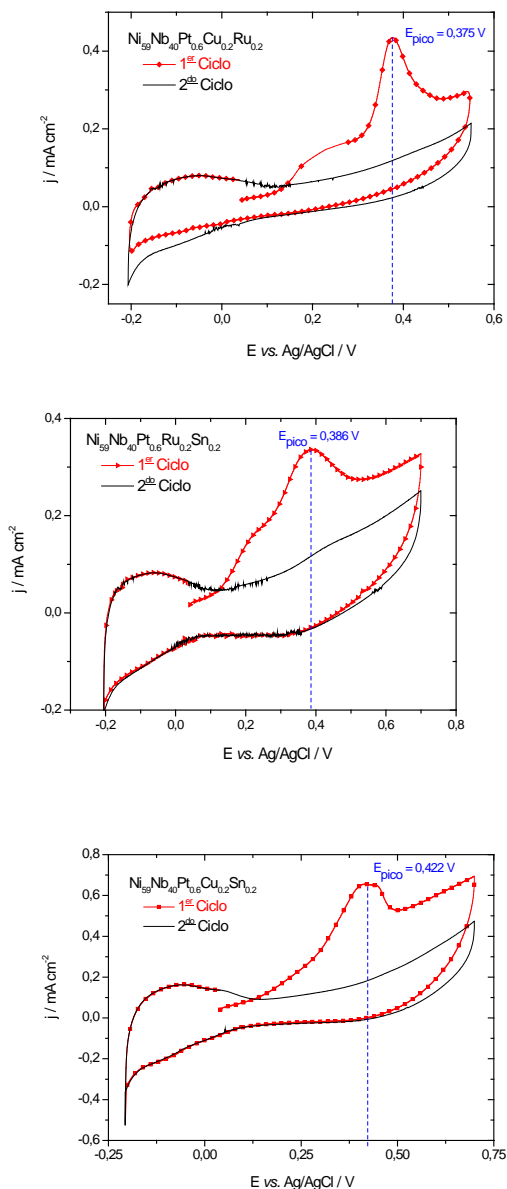


Fig. 3. *Stripping* de CO para diferentes aleaciones amorfas en HClO₄ 0.1 M saturado de CO. 50 mV s⁻¹, 25 °C.

disociativa del agua (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood), generándose especies hidroxiladas adsorbidas sobre el platino, precursoras del O₂, que favorecen la completa oxidación del etanol a CO₂. Por otro lado, por efectos electrónicos, la adición de dos cocatalizadores modifica la nube electrónica del platino [10, 11], influyendo en la quimisorción del CO.

Mediante técnicas cronoamperométricas de duración de 10 horas, se observó la tolerancia a las diferentes especies adsorbidas durante el proceso

electrooxidativo. El potencial de trabajo elegido fue el correspondiente al del primer pico de electrooxidación (Fig. 2). Dicha elección, es debida a la correspondencia de dicho potencial con el potencial óptimo de trabajo en una DAFC. En la Tabla 1, se muestran las diferentes velocidades de envenenamiento (δ) obtenidas para los diferentes electrocatalizadores amorfos. Las aleaciones con contenido en cobre presentaron mayores δ , posiblemente debido a la disolución de cobre en medio ácido, liberando los centros activos de platino, más susceptibles al envenenamiento. Por otro lado, se observan δ ligeramente superiores para la electrooxidación de bioetanol. La presencia de las “impurezas”, comentadas en el apartado 3.2, influye en un mayor recubrimiento de los centros catalíticos, perdiendo mínimamente eficacia electrooxidativa transcurrido un periodo de tiempo, en este caso de 10 horas.

Tabla 1. Velocidades de envenenamiento (δ) obtenidas de los estudios cronoamperométricos para etanol 1M y bioetanol 1 M en medio HClO₄ 0,1 M. Potencial de trabajo correspondiente al potencial de pico 1.

Aleación	Etanol δ^* (% h ⁻¹)	Bioetanol δ^* (% h ⁻¹)
Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0,6} Cu _{0,2} Ru _{0,2}	2,71	3,37
Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0,6} Ru _{0,2} Sn _{0,2}	1,66	2,45
Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0,6} Cu _{0,2} Sn _{0,2}	2,53	3,01

$$* (100/j_0) \cdot (\partial j/\partial t) [13]$$

4. CONCLUSIONES

El empleo de biocombustibles abre nuevas expectativas dentro de las DAFCs, destacando el uso de bioetanol. En el presente trabajo, se muestra que el empleo de aleaciones metálicas amorfas tricatalíticas con bajo contenido en platino, mejora notablemente la actividad catalítica hacia la electrooxidación de etanol, bioetanol y CO respecto a catalizadores policristalinos. Estudios electroquímicos han proporcionando excelentes resultados para la electrooxidación de bioetanol, mostrando mejoras en la densidades de corriente para las aleaciones amorfas con contenido en cobre. La presencia de rutenio favorece una mayor tolerancia al CO, tanto en presencia de etanol como bioetanol.

Agradecimientos

Javier Barroso agradece el apoyo económico a la Universidad del País Vasco, U.P.V. / E.H.U (Convocatoria de ayudas para la contratación de doctores recientes hasta su integración en programas de formación postdoctoral 2011)), al Gobierno Vasco (IT515-10) y al Proyecto DAFCM (Saiotek 2011).

Bibliografía

- [1] M. Balat, *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 858-875.
- [2] J. Barranco y A. R. Pierna, *J. Non Crystalline Solids*, 354/ 47-51, (2008) 5153-5155.
- [3] J. Barranco y A. R. Pierna, *J. Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 851-854
- [4] J. Barranco y A. R. Pierna, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 12 (2009) 69-76.
- [5] J. Barranco, A. R. Pierna, *J. Power Sources* 169 (2007) 71–76.
- [6] J. Barroso, A.R. Pierna, T. C. Blanco, E. Morallón, F. Huerta, *J. Power Sources* 196 (2011) 4193-4199.
- [7] J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, N. Ruiz, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 5649-5655.
- [8] J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, E. Morallón, F. Huerta, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 12574-12582.
- [9] T. C. Blanco, A. R. Pierna, *J. Power Sources* 196 (2011) 4337-4341.
- [10] L. G. S. Pereira, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1992-1998.
- [11] P. P. Lopes, E. A. Ticianelli, *J. Electroanal. Chem.* 644 (2010) 110-116.
- [12] F. C. Simoes, D. M. dosAnjos, F. Vigier, J. M. Leger, F. Hahn, C. Coutanceau, *J. Power Sources* 167 (2007) 1-10.
- [13] J. Jiang, A. Kucernak, *J. Electroanal. Chem.* 543 (2003) 187-199.
- [14]

CATALIZADORES AMORFOS EN BASE $(\text{NiNb})_{99}(\text{PtXY})_1$ PARA DAFC CON ETANOL Y BIOETANOL COMO COMBUSTIBLES

M. Sánchez¹, A. R. Pierna¹, A. Lorenzo¹, N. Ruiz¹, J. Barroso¹, T. C. Blanco¹, E. Artutxa¹, J. J. Del Val²

¹ Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Universidad del País Vasco, UPV-EHU, Plaza de Europa 1, 20018 San Sebastián, España

² Departamento de Física de Materiales, Universidad del País Vasco, UPV-EHU, Paseo Manuel de Lardiazabal 3, 20018 San Sebastián, España

RESUMEN: Las celdas de combustible de alcohol directo (DAFCs) constituyen una alternativa atractiva frente a la utilización de los combustibles fósiles. Al mismo tiempo, el impulso a la utilización creciente de biomasa como fuente de biocombustibles está adquiriendo un papel cada vez más importante. En este trabajo se ha estudiado la electro-oxidación de etanol y bioetanol utilizando catalizadores de base amorfa $(\text{NiNb})_{99}(\text{PtXY})_1$ tricatalíticos. El platino está considerado como uno de los mejores catalizadores pero presenta un alto coste y es susceptible al envenenamiento por CO. Estos problemas se minimizan mediante la utilización de cocatalizadores. En este trabajo se han estudiado dos aleaciones amorfas tricatalíticas $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,2}\text{X}_{0,2}$ ($\text{X} = \text{Pd}, \text{Co}$) como ánodos en la electro-oxidación de etanol y bioetanol. Se ha estudiado también la tolerancia al CO. Las aleaciones se prepararon mediante aleado mecánico (A.M.) y se caracterizaron por diversas técnicas, DSC, RDX, EDX-SEM. Los resultados muestran que los catalizadores amorfos, son efectivos tanto para la electro-oxidación de etanol como la de bioetanol y la comparación entre los cocatalizadores de cobalto y de estaño muestra que el del cobalto da lugar a una más elevada actividad catalítica.

ABSTRACT: Direct Alcohol Fuel Cells (DAFC) are an attractive option to the utilization of fossil fuels. At the same time, the growing impulse in the promotion of the use of energy from renewable sources is gaining a most important role. Platinum is regarded as one of the best catalysts but its cost is high and it shows susceptibility towards CO poisoning. These problems can be minimized using cocatalysts. In this work, ethanol and bioethanol electro-oxidation has been studied using as anodes two amorphous tricatalytic alloys: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,2}\text{X}_{0,2}$ ($\text{X} = \text{Pd}, \text{Co}$). Tolerance to CO has also been studied. Alloys were prepared by mechanical alloying and characterized by several techniques such as DSC, XRD, SEM. The results show that amorphous catalysts are effective for ethanol as well as for bioethanol electro-oxidation. When comparing the effect of cobalt and tin as cocatalysts, the tests show that cobalt leads to a higher catalytic activity.

Palabras clave: DAFCs, etanol, bioetanol, aleaciones amorfas tricatalíticas

Keywords: DAFCs, ethanol, bioethanol, tricatalytic amorphous alloys

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, las celdas de combustible de alcohol directo (DAFCs) constituyen una alternativa atractiva frente a la utilización de los combustibles fósiles, debido a su alta eficiencia energética y a ser medioambientalmente sostenibles. Entre los distintos alcoholes, el etanol y más recientemente el bioetanol parecen estar entre los más prometedores, debido a su menor toxicidad en comparación con el metanol. El impulso a la utilización de biocombustibles está adquiriendo un papel cada vez más importante, lo cual se refleja en las directivas europeas que fijan cuotas de energía procedente de fuentes renovables. Por esta razón, los estudios con bioetanol son fundamentales para poder extender el uso de biocombustibles en las DAFCs. El platino está considerado como uno de los mejores

catalizadores para la electro-oxidación de etanol, especialmente en medio ácido. Sin embargo, el platino presenta un elevado coste junto con el hecho de que sufre un rápido envenenamiento de la superficie, especialmente debido al CO. Por tanto, para poder extender el uso de las celdas de combustible es necesario reducir el contenido en platino del catalizador y al mismo tiempo mejorar la eficacia y la resistencia frente al envenenamiento por moléculas adsorbidas en la superficie. Para conseguir este objetivo se han añadido cocatalizadores distintos entre los que destacan el Sn, Pd, Ru, Rh, Co ... [1-2].

El estaño se considera un elemento que mejora la eliminación de especies adsorbidas como el CO [3-5]. Asimismo, el paladio también se considera un elemento, que disminuye el envenenamiento del platino por especies, como el CO [6].

Por otro lado, no hay acuerdo general sobre el efecto de la adición de cobalto como cocatalizador [7-11]. Las aleaciones amorfas en base $Ni_{60}Nb_{40}$, aleadas con platino y otros elementos como cocatalizadores, se utilizan como materiales anódicos en el tratamiento electroquímico de compuestos tóxicos y en celdas de combustible [12-13]. En concreto, los catalizadores en base amorfa bicatalíticos $Ni_{59}Nb_{40}(Pt\ X)_1$ o tricatalíticos $Ni_{59}Nb_{40}(Pt\ X\ Y)_1$ dan lugar a catalizadores anódicos activos en la electro-oxidación de alcoholes [14-15]. El estado amorfo es más activo que el cristalino y presenta una mayor densidad de centros activos. Además, supone una reducción en el contenido del platino y en consecuencia en el coste total del catalizador.

En este trabajo se han estudiado dos aleaciones amorfas tricatalíticas $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Sn_{0,2}X_{0,2}$ ($X = Pd, Co$) como ánodos en la electro-oxidación de etanol y bioetanol. Se ha estudiado también la tolerancia al CO. Además, para poder evaluar su comportamiento en una celda de combustible, las aleaciones se utilizaron como ánodos en una PEMFC y se obtuvieron las correspondientes curvas de polarización.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las aleaciones metálicas amorfas se prepararon, mediante aleado mecánico durante 40h en un molino de bolas planetario (Restch PM 400). Las aleaciones obtenidas fueron caracterizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La composición química se determinó a través de EDX. Los electrodos de pasta de carbón, se prepararon mezclando cada aleación con carbón vítreo en polvo y parafina. Los dos catalizadores se activaron por inmersión en una disolución de HF del 48% durante 10s a temperatura ambiente. La caracterización electroquímica se llevó a cabo en un potencióstato/galvanostato (Solartron 1480 Multistat System) usando una celda de flujo de tres electrodos: el electrodo de trabajo, un contraelectrodo de grafito y un electrodo de referencia comercial de Ag/AgCl. Por otro lado, se prepararon MEAs para estudiar la actividad catalítica en una PEMFC. Se utilizaron membranas Nafion 115 (DuPont). La composición de la tinta fue la siguiente: 40 mg cm^{-2} de catalizador ($Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Sn_{0,2}X_{0,2}$; $X = Pd, Co$ para el ánodo), 15 mg de carbón, 2 mL de etanol, 1 mL de agua destilada y 120 μL de disolución de Nafion (20% en peso). En el caso del cátodo se empleó como catalizador Pt/C comercial al 20% en peso. Las MEAs se pintaron mediante la técnica de aerografía con control de movimiento en una mesa X-Y

(sputtering). Después de haber soportado el catalizador en ambas caras de la membrana, se realizó el prensado de la MEA (cuya área es de 9 cm^2) en una prensa isostática en caliente a 120 $^{\circ}C$, con una presión de 50 $kgf\ cm^{-2}$ y durante 90 segundos (sin la GDL). Posteriormente, se activó la parte del ánodo de la MEA en HF 48%, para eliminar los posibles óxidos que se hubieran podido generar en el proceso de fabricación del catalizador [16]. Los caudales de los combustibles fueron 40 $ml\ min^{-1}$ para el H_2 y 20 $ml\ min^{-1}$ para el O_2 y las presiones de trabajo fueron de 1 bar y de 0,5 bar respectivamente. Se trabajó a una temperatura de 25 $^{\circ}C$ y 0% de humedad.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización

Las aleaciones obtenidas fueron caracterizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Difracción de Rayos X (XRD) para verificar la naturaleza amorfa de las muestras. La caracterización morfológica se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En la Fig. 1 se muestran los termogramas obtenidos por DSC para los dos catalizadores estudiados, confirmando la naturaleza amorfa.

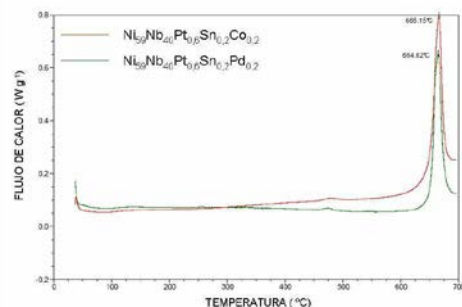


Fig. 1: Termogramas obtenidos por DSC para las aleaciones $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Sn_{0,2}X_{0,2}$; ($X = Pd, Co$).

La Fig. 2 muestra los difractogramas correspondientes a los dos catalizadores estudiados.

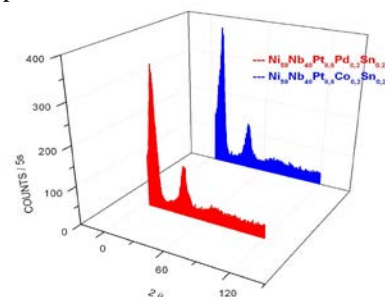


Fig. 2: Difractogramas obtenidos por XRD para las aleaciones $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Sn_{0,2}X_{0,2}$; ($X = Pd, Co$).

Los difractogramas no presentan picos muy estrechos que son característicos de fases cristalinas, luego se confirma la naturaleza amorfa de las aleaciones. En la Fig. 3 se muestra una imagen de SEM correspondiente a la aleación de

$Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Sn_{0,2}Pd_{0,2}$, donde se observa la homogeneidad química de la misma, consecuencia de ser una solución sólida metálica monofásica.

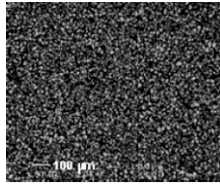


Fig. 3: Imagen de SEM correspondiente a la aleación $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Sn_{0,2}Pd_{0,2}$

3.2. Electro-oxidación de etanol y bioetanol

Los tests de voltametría cíclica (Fig. 4) muestran la electro-oxidación de etanol y bioetanol con ambos catalizadores objeto de estudio.

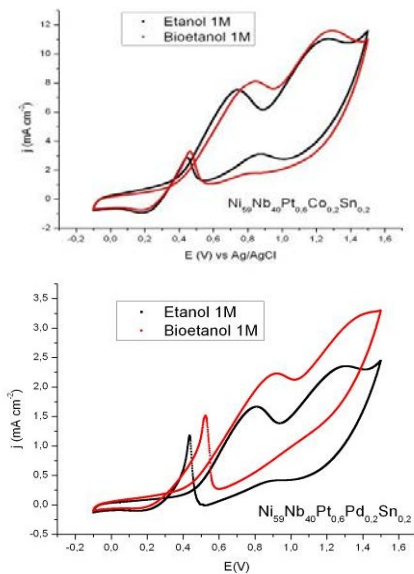


Fig. 4: Voltamogramas cíclicos obtenidos en 0,1M $HClO_4$, 1M EtOH y bioetanol, a 25mV/s y 25°C

Tal y como se puede observar, la oxidación del etanol/bioetanol presenta tres picos. El pico 1 se podría asociar a la formación de acetaldehído [6]; el pico 2 a la producción de ácido acético [15] y el pico 3 asociado al barrido catódico puede atribuirse a la producción de CO_2 [17]

También se puede observar, que, aunque los dos catalizadores son efectivos en las reacciones de electro-oxidación, la aleación $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Co_{0,2}Sn_{0,2}$ proporciona densidades de corriente tres veces más elevadas que la aleación $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Pd_{0,2}Sn_{0,2}$ en etanol y bioetanol. Además, en el caso del catalizador $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Pd_{0,2}Sn_{0,2}$, el inicio de la electro-oxidación se produce a potenciales más anódicos, tanto para etanol como bioetanol.

Asimismo, al comparar los resultados para ambos combustibles, se observan diferencias en las

densidades de corriente y desplazamientos de los picos de oxidación hacia valores más anódicos. Estas diferencias podrían atribuirse a la existencia de impurezas en el bioetanol que influyen en el mecanismo de reacción.

3.3. Tolerancia al CO

La tolerancia al CO se estudio mediante tests cronoamperométricos (Fig. 5) a un potencial constante de 0,7 V correspondiente al del pico 1 durante 12h.

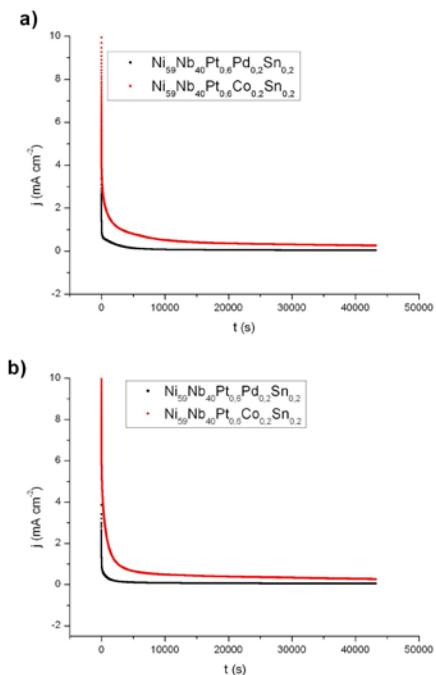


Fig. 5: Tests cronoamperométricos, $t = 12h$, 0,1M $HClO_4$, 25°C, a) 1M etanol, b) 1M bioetanol

A partir de estos datos se determinan las velocidades de envenenamiento δ ($\%h^{-1}$) que se muestran en la tabla 1. Las dos aleaciones presentan valores bajos de envenenamiento y muy similares. Aunque los dos catalizadores muestran buena tolerancia frente al CO, en el caso de la aleación $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Sn_{0,2}Co_{0,2}$ se observa un descenso inicial de la densidad de corriente menos pronunciado y a tiempos largos, un valor ligeramente superior de la densidad residual.

Tabla 1. Velocidades de envenenamiento (δ) obtenidas de los estudios cronoamperométricos para etanol 1M y bioetanol 1 M en medio $HClO_4$ 0,1 M. Potencial de trabajo =0,7V

Aleación	Etanol δ^* ($\% h^{-1}$)	Bioetanol δ ($\% h^{-1}$)
$Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Co_{0,2}Sn_{0,2}$	3,10	3,08
$Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Pd_{0,2}Sn_{0,2}$	2,57	3,37

$$* (100/j_0) \cdot (\partial j / \partial t) [18]$$

3.4. Comportamiento de la MEA en la PEMFC

Los resultados se muestran en la Fig. 6 y en la tabla 2.

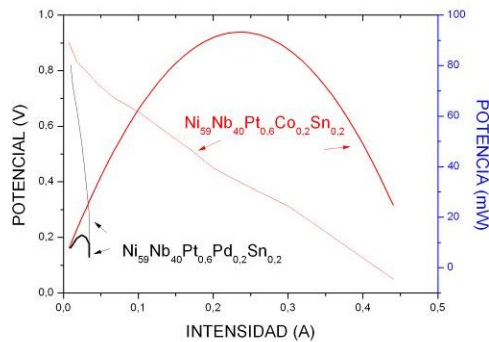


Fig 6: Potencial (V) y Potencia (mW) frente a Intensidad (A) de $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Co_{0.2}Sn_{0.2}$ y $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Pd_{0.2}Sn_{0.2}$ como ánodo y Pt comercial como cátodo: Pt/C (20% peso).

Se observa claramente a partir de la Fig. 6, que la aleación $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Co_{0.2}Sn_{0.2}$ presenta valores de potencia e intensidad mucho más altos. Además, los datos de densidad de corriente, actividad másica y potencia másica de esta aleación son también bastante más elevados.

Tabla 2: Valores de potencia máxima, actividad másica y potencia másica

Aleación	Potencia máxima (mW)	Actividad másica ($A\ g^{-1}\ Pt$)	Potencia másica ($mW\ g^{-1}$)
$Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Co_{0.2}Sn_{0.2}$	92,72	474,13	185,44
$Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Pd_{0.2}Sn_{0.2}$	13,00	87,16	46,76

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que los catalizadores amorfos tricatalíticos estudiados, son efectivos tanto en la electro-oxidación de etanol como en la de bioetanol. La adición de cobalto mejora sustancialmente el comportamiento catalítico frente a la adición de paladio. Asimismo, la buena tolerancia frente al envenenamiento por CO podría atribuirse al estado amorfo, el cual presenta una elevada homogeneidad química, lo que no da lugar a centros preferenciales para el anclaje del CO. Finalmente, las curvas de polarización y potencia, muestran que la aleación que contiene cobalto presenta un mejor comportamiento para su aplicación en PEMFC.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico a la U.P.V./ E.H.U. (proyecto GIU2006/2009), al

Gobierno Vasco (IT515-10) y al Proyecto DAFEMA (SAIOTEK 2011).

Bibliografía

- [1] H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm, Journal of Power Sources 154 (2006) 351–359.
- [2] Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J.-M. Léger, Journal of Power Sources 158 (2006) 18–24
- [3] P.E. Tsiakaras, Journal of Power Sources 171 (2007) 107–112.
- [4] F.C. Simões, D.M. dos Anjos, F. Vigier, J.-M. Léger, F. Hahn, C. Coutanceau, E.R. Gonzalez, G. Tremiliosi-Filho, A.R. de Andrade, P. Olivi, K.B. Kokoh, Journal of Power Sources 167 (2007) 1–10.
- [5] Amanda C. Garcia, Valdecir A. Paganin, Edson A. Ticianelli, Electrochimica Acta 53 (2008) 4309–4315.
- [6] T.C. Blanco, A.R. Pierna, J. Barroso, Journal of Power Sources 196 (2011) 4337–4341.
- [7] Ermete Antolini, Jose R.C. Salgado, Ernesto R. Gonzalez, Journal of Power Sources 160 (2006) 957–968.
- [8] S.L.J. Gojkovic, J. Serb. Chem. Soc. 68 (2003) 859–870.
- [9] Ermete Antolini Jose R.C. Salgado, Ernesto R. Gonzalez, Appl. Catal. B: Environ. 63 (2006) 137–149.
- [10] J Xiangzhi Cui, Jianlin Shi, Lingxia Zhang, Meiling Ruan, Jianhua Gao, Carbon 47 (2009) 186–194.
- [11] Jianfeng Shena, Yizhe Hua, Chen Li a, Chen Qina, Mingxin Ye, .Electrochim. Acta 53 (2008) 7276–7280.
- [12] M. Sistiaga, A. R. Pierna, J. Non-Crystall. Solids 329 (2003) 184–187.
- [13] A. R. Pierna, M. Sistiaga, C. Navascués, A. Lorenzo, J. Non-Crystall. Solids 287 (2001) 432–436.
- [14] J. Barranco, A.R. Pierna, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 5153–5155.
- [15] J. Barroso, A.R. Pierna, T.C. Blanco, E. Morallon, F. Huerta. Journal of Power Sources 196 (2011) 4193–4199.
- [16] M. Sistiaga, A. Cuesta, A.R. Pierna, C. Gutiérrez. Surface Science 410 (1998) 312–320
- [17] J.Barroso, A.R. Pierna, T.C. Blanco, E. Murallón, F. Huerta, Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 12574
- [18] J. Jiang, A. Kucernak, J. Electroanal. Chem. 543 (2003) 187–199

ESTABILIDAD DE CATALIZADORES La-NiMgAlO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOGÁS

A. Serrano-Lotina, L. Daza

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid, España

RESUMEN: En este trabajo se ha estudiado la estabilidad de un catalizador promovido por lantano y derivado del precursor hidrotalcita (La-NiMgAlO) en la reacción de reformado seco de metano, como vía para obtener hidrógeno de una fuente renovable como es el biogás. El catalizador se mantuvo estable, no mostrando signos de desactivación durante 300 h en reacción. Las condiciones de operación fueron: W/F = 12,5 mg·min·cm⁻³, temperatura de reacción de 750 °C y composición CH₄:CO₂ 1:1. La relación H₂/CO fue 0,98; es decir, aunque existe participación de la reacción de water-gas-shift inversa, su proporción es muy baja. La caracterización del catalizador tras la reacción indicó la deposición de carbono durante la reacción. Este carbono consiste, fundamentalmente, en nanotubos curvados, de elevada longitud, de carácter turbostrático y formados por múltiples cilindros (MWCNT). La espectroscopía XPS mostró la presencia, en menor medida, de nanofibras de carbono. La elevada estabilidad encontrada durante las 300 h de duración del ensayo catalítico puede deberse a la resistencia a la fractura de los nanotubos, que sería la que provocaría el encapsulamiento de la fase activa y/o la rotura de la partícula catalítica.

ABSTRACT: The aim of this work was to study the stability of a La-promoted hydrotalcite-derived catalyst (La-NiMgAlO) in the dry reforming of methane process, as a pathway to transform biogas into hydrogen. The catalyst was stable (no sign of deactivation was observed) during a 300h test. The operation conditions were W/F = 12.5 mg·min·cm⁻³, 750 °C and CH₄:CO₂ ratio of 1:1. The H₂/CO ratio was 0.98, which indicates the participation of reverse water-gas-shift reaction but to a low extent. Characterization after testing showed that carbon became deposited during the test. These deposits consisted mainly in curved multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) which were long and turbostratic. XPS spectroscopy also indicated the presence of nanofibers. The high stability observed during 300h-test can be ascribed to their resistivity to fracture which would lead to active phase encapsulation and/or catalyst particle breakage.

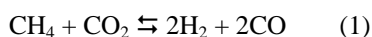
Palabras clave: Biogas, Reformado, Estabilidad, Hidrotalcita, Lantano.

Keywords: Biogas, Reforming, Stability, Hydrotalcite, Lanthanum.

1. INTRODUCCIÓN

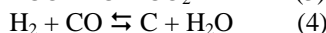
El biogas es un gas combustible de carácter renovable que reduce la emisión de gases de efecto invernadero y la dependencia de los combustibles fósiles. Este gas se obtiene a partir de la digestión anaerobia de los desechos orgánicos procedentes de residuos sólidos urbanos, estaciones depuradoras de aguas residuales y desechos agrícolas y ganaderos. La transformación de biogás en hidrógeno mejora la alternativa tradicional de empleo de este gas (combustión interna), ya que el hidrógeno generado se puede alimentar a una pila de combustible, obteniéndose energía limpia y eficiente.

El biogás está formado fundamentalmente por CH₄ y CO₂, por lo que el reformado seco de metano (1) representa la mejor alternativa, no siendo necesaria la eliminación del CO₂ presente, ni la incorporación de otros reactivos como H₂O u O₂ [1].



Los catalizadores más empleados en este proceso son los basados en níquel, puesto que este metal es

muy activo, abundante y barato. Sin embargo, debido a su elevada actividad suele desactivarse por la deposición de carbono [2]. Las reacciones secundarias que provocan la formación de carbono son la de descomposición de metano (2), la reacción de Boudouard (3) y la de formación de C a partir de gas de síntesis (4).



Los catalizadores obtenidos tras la calcinación de las hidrotalcitas resultan interesantes dada su basicidad, elevada área superficial y pequeño tamaño de partícula [3], propiedades que podrían minimizar la deposición de carbono. Estos catalizadores no alcanzan estabildades adecuadas para su uso a nivel industrial, por lo que se adicionó lantano, que favorece la dispersión de la fase activa y la adsorción de CO₂ y retrasa la sinterización del níquel, propiedades que mejorarían la resistencia de los catalizadores a la desactivación [4].

El objetivo de este trabajo es estudiar la estabilidad, en ensayos catalíticos de larga duración, de un catalizador derivado de la estructura hidrotalcita dopado con lantano, así como caracterizar los posibles depósitos de carbono.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El catalizador empleado en este estudio se sintetizó a partir de un precursor hidrotalcita dopado con lantano según al procedimiento descrito en trabajos anteriores [5], siendo su composición química: Mg/Al = 2,3; 2,8 % Ni y 1,9 %La. Los ensayos catalíticos se realizaron en un equipo Reference PID Eng&Tech. La evolución de los productos de reacción se analizó mediante el cromatógrafo Agilent 6890N equipado con un detector TCD. El catalizador fue reducido durante 1 h a 650 °C [6]. Las condiciones del ensayo de reacción fueron: T reacción = 750 °C, CH₄:CO₂ = 1:1 y W/F = 12,5 mg·min·cm⁻³.

Tras la reacción, el catalizador se caracterizó mediante experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO-MS), que se realizaron entre 25-950 °C (10 °C·min⁻¹), con una mezcla O₂/N₂ 10/40 mLN·min⁻¹, usando una termobalanza Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 con software STAR 8.10 acoplada a un espectrómetro de masas Pfeiffer ThermoStar GSD301. El catalizador también se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), empleando un equipo Hitachi S-3000N, acoplado a un analizador por Energía Dispersiva de Rayos X (Oxford Instruments, modelo INCAx-sight). Debido a la baja conductividad de la muestra, fue necesario metalizarla con una fina capa de oro mediante un Sputter Coater SC502. También se caracterizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) empleando un equipo JEOL-JEM-2100F de emisión de campo equipado con un sistema de microanálisis Oxford INCA Energy TEM 200 EDS operando a 200 kV con una resolución entre puntos de 0,19 nm. También se realizó la caracterización superficial mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), empleando una fuente de rayos X no monocromática de Mg (E = 1253,6 eV; 200 W; 12 kV; energía de paso = 25 eV) y un analizador de energía PHOIBOS 150 9MCD con detector Multi-Channeltron. Para corregir el efecto de carga del catalizador, los espectros fueron ajustados a la energía de ligadura de C1s (284,6 eV). La extracción del fondo se realizó utilizando el método modificado de Tougaard. El espectro se ajustó a curvas lorentziana-gaussiana de proporción variable. Por último, el catalizador se caracterizó mediante espectroscopía Raman empleando un espectrómetro Renishaw 1000 equipado con un detector CCD (charged couple device) a -73 °C y un

filtro holográfico Super-Notch que elimina la dispersión elástica. Las muestras se excitaron con un láser de argón de 514 nm y una resolución espectral de 4 cm⁻¹. La adquisición de los espectros fue de 10 acumulaciones de 30 s.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Ensayos catalíticos

El ensayo catalítico de reformado seco de metano mostró una elevada estabilidad del catalizador, manteniéndose 300 h en reacción sin mostrar signos aparentes de desactivación (Fig.1).

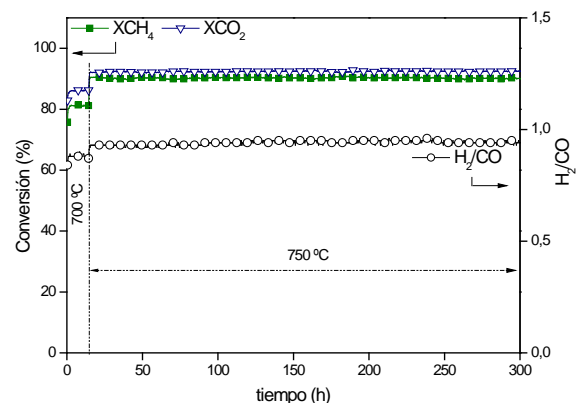
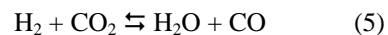


Fig. 1. Conversiones de CH₄ y CO₂ y relación H₂/CO. Condiciones de reacción: W/F = 12,5 mg·min·cm⁻³, Temperatura = 750 °C, CH₄:CO₂ 1:1.

Las conversiones, en las primeras horas en reacción, son inferiores puesto que inicialmente la temperatura del reactor fue de 700 °C. La conversión de CO₂ (XCO₂) fue superior a la de CH₄ (XCH₄), lo que indica la presencia de la reacción de *water-gas-shift* inversa (RWGS) (5), donde parte del H₂ generado se consume al reaccionar con CO₂.



La participación de esta reacción viene confirmada por la presencia de agua en la composición de los gases de salida del reactor (38 % H₂, 43 % CO, 9 % CH₄, 7 % CO₂ y 3 % H₂O), lo que disminuye ligeramente la selectividad a H₂ (relación H₂/CO = 0,98, siendo 1 la teórica).

Es remarcable la gran estabilidad encontrada, puesto que no existen demasiadas referencias bibliográficas que realicen ensayos catalíticos de tan larga duración. Los únicos resultados comparables son los obtenidos por Xu y col. [7], que sintetizaron un catalizador (7Ni3Co/LaAl) que se mantuvo estable durante 290 h en reacción operando a 10 mg·min·cm⁻³, una relación CH₄:CO₂ = 1:1 y a 800 °C; es decir, una temperatura de operación superior a la nuestra, en la que la formación de carbono está menos favorecida termodinámicamente.

3.2. Caracterización post-reacción

Para estudiar la posible deposición de carbono durante los ensayos catalíticos, los catalizadores se caracterizaron mediante TPO-MS, microscopías SEM y TEM y espectroscopías XPS y Raman.

El TPO-MS (Fig.2) muestra que el carbono depositado es de gran estabilidad, siendo necesarias elevadas temperaturas para poder gasificarlo. Este carbono es catalítico; es decir, necesita de la fase activa para formarse y podría dar lugar a la desactivación del catalizador, hecho que no ocurrió. La tasa de formación de carbono del catalizador fue $0,002 \text{ gC} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

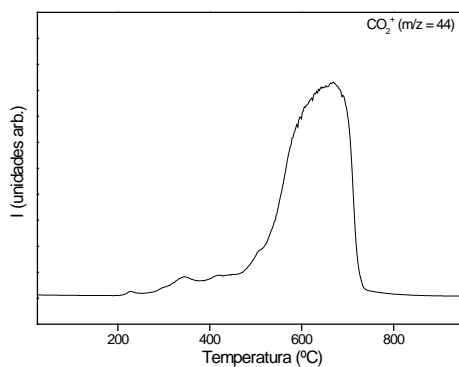


Fig. 2. TPO-MS del catalizador tras la reacción de reformado seco de metano.

Las imágenes de microscopía SEM (Fig.3) muestran la presencia de filamentos finos y largos de tamaño nanométrico. Puede observarse que los filamentos están curvados, lo que indica un crecimiento desordenado de las fibras [8]. En la figura se encuentra recuadrada la zona donde son visibles los filamentos.

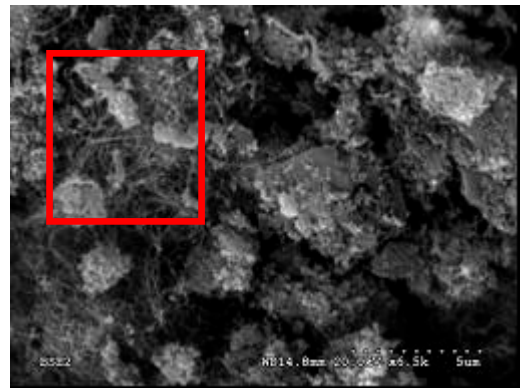


Fig. 3. Microscopía SEM del catalizador tras la reacción de reformado seco de metano.

Las imágenes de microscopía TEM (Fig. 4a y b) muestran filamentos de diámetro medio de 17 nm, con un diámetro interior medio de 6 nm; es decir, durante la reacción se han depositado nanotubos de carbono con las láminas de grafeno alineadas con el eje de crecimiento de la fibra formados por múltiples cilindros (MWCNT), dejando un hueco en su interior [9]. Pueden observarse dislocaciones en la red (Fig. 4b) que indican una mayor resistencia de los nanotubos a su fractura [8]. Esta mayor resistencia a la rotura minimiza el encapsulamiento de la fase activa o la rotura de la partícula catalítica. La Fig. 4b también muestra la formación de *caps* que se generan por la unión de las paredes internas del nanotubo. La distancia entre los planos cristalinos es 0,340 nm, distancia ligeramente superior a la del grafito cristalino (0,334 nm); es decir, se ha formado grafito turbostrático [10].

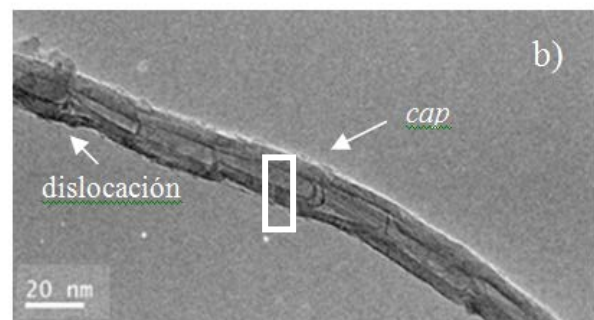
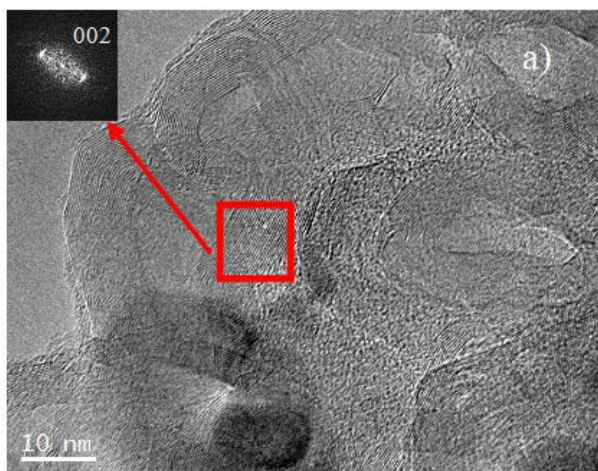


Fig. 4. Microscopía TEM del catalizador tras la reacción de reformado seco de metano: a) Imagen de una zona general donde se observan los planos cristalográficos, b) imagen de un MWCNT.

El espectro XPS (Fig. 5) confirma la formación de nanotubos de carbono [11] e indica la presencia (en menor proporción) de nanofibras de carbono (CNFs) [12], junto a carbono grafitico (Csp^3) proveniente de contaminación.

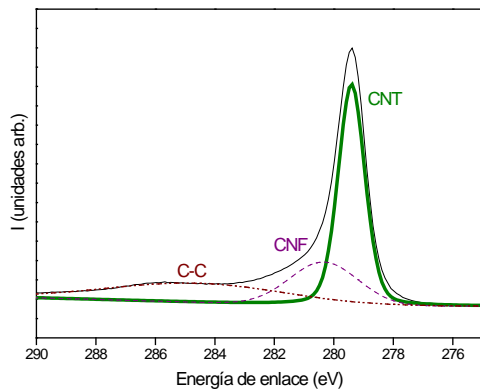


Fig. 5. Espectro XPS C1s del catalizador tras la reacción de reformado seco de metano.

El espectro Raman (Fig. 6) muestra dos bandas intensas a 1580 y 1350 cm^{-1} que se corresponden con la banda G (graphite) y la banda D (disorder), respectivamente. Estas bandas se relacionan, respectivamente, con la vibración por elongación de los enlaces Csp^2-Csp^2 en un mismo plano y con la vibración del enlace C-C debido a defectos o desorden en la estructura [13]. La banda G se encuentra solapada con una banda denominada D', que se produce como consecuencia del desorden en la estructura. La presencia de todas estas bandas confirma que, durante los ensayos de reformado seco de metano, se ha depositado carbono turbostrático [14].

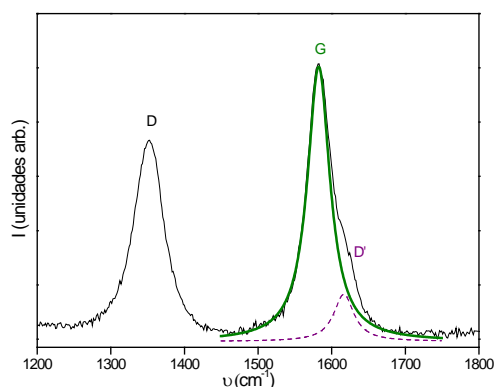


Fig. 6. Espectroscopía Raman del catalizador tras la reacción de reformado seco de metano.

4. CONCLUSIONES

Se ha obtenido un catalizador activo, selectivo y estable a la reacción de reformado seco de metano que permitiría obtener hidrógeno a partir de biogás. El catalizador se mantuvo estable durante 300 h en

reacción sin mostrar signos aparentes de desactivación. La caracterización post-reacción mostró la formación de nanotubos de carbono curvados, largos, de carácter turbostrático y formados por múltiples cilindros, pero que no afectan sensiblemente a la estabilidad del catalizador; ésta podría deberse a la resistencia a la fractura de los nanotubos, que conduciría al encapsulamiento de la fase activa y/o la rotura de la partícula catalítica.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Comunidad de Madrid (Programa DIVERCEL-CM, S2009/ENE-1475). Los autores agradecen al Grupo de Espectroscopía Catalítica por la realización de la caracterización por Espectroscopía Raman.

Bibliografía

- [1] E. Turpeinen, R. Raudaskoski., E. Pongracz, R.L. Keiski, *Int. J. Hydrog. Energy*, 33 (2008) 6635-6643.
- [2] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, *Adv. Catal.*, 47 (2002) 65-139.
- [3] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173-301.
- [4] M. Benito, S. García, P. Ferreira-Aparicio, L. García Serrano, L. Daza, *J. Power Sources*, 169 (2007) 177-183.
- [5] A. Serrano-Lotina, L. Rodríguez, G. Muñoz, L. Daza, *J. Power Sources*, 196 (2011) 4404-4410.
- [6] A. Serrano-Lotina, A.J. Martin, M.A. Folgado, L. Daza, *Int. J. Hydrog. Energy*, in press.
- [7] J. Xu, W. Zhou, Z. Li, J. Wang, J. Ma, *Int. J. Hydrog. Energy*, 34 (2009) 6646-6654.
- [8] Y. Li, J. Chen, L. Chang, *Appl. Catal. A* 163 (1997) 45-57.
- [9] S. Takenaka, S. Kobayashi, H. Ogihara, K. Otsuka, *J. Catal.* 217 (2003) 79-87.
- [10] K.P. de Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev.-Sci.Eng.*, 42 (2000) 481-510.
- [11] M. García-Dieguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, *J. Catal.* 270 (2010) 136-145.
- [12] B. Pawelec, S. Damyanova, K. Aristirova, J.L.G. Fierro, L. Petrov, *App. Catal. A* 323 (2007) 188-201.
- [13] A. Iglesias-Juez, A. M. Beale, K. Maaijen, T.C. Weng, P. Glatzel, B.M. Weckhuysen, *J. Catal.* 276 (2010) 268-279.
- [14] F.F. Sousa, H.S.A. Sousa, A.C. Oliveira, M.C.C. Junior, A.P. Ayala, E.B. Barrosa, B.C. Viana, J.M. Filho, A.C. Oliveira, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 3201-3212.

PRETRATAMIENTOS DEL BIOGÁS DE DEPURADORA PARA SU USO EN PILAS DE COMBUSTIBLE

M. Martín¹, M. M. Castro², N. de Arespachaga³, N. Moya⁴

¹ Aguas de Murcia, Plaza Circular, 9., 30008, Murcia, España.

² Aqualogy Aqua Ambiente Servicios Integrales, S.A., Plaza de Cetina, nº 6, 2º, 30001, Murcia, España.

³ CETaqua, Carretera d'Espluges 75, 08940, Cornellà de Llobregat, Barcelona, España.

⁴ Aqualogy Medio Ambiente, Avda de la Diagonal, 211, 08018, Barcelona, España.

RESUMEN: Debido a su alta eficiencia eléctrica y un menor impacto ambiental, las pilas de combustible (FC) están destinadas a convertirse en una alternativa interesante en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) para el aprovechamiento del biogás. La composición del biogás producido durante la digestión anaerobia del fango de EDAR puede variar mucho, es necesario implantar pretratamientos adecuados para poder sacar el máximo partido del recurso. Los requisitos de pureza del biogás para su utilización en FC vendrán determinados fundamentalmente por la sensibilidad del catalizador de reformado. De acuerdo con las analíticas disponibles, la bibliografía, las recomendaciones de los fabricantes del catalizador y experiencias previas de valorización del biogás desarrolladas por Aguas de Murcia, se han establecido unos límites de calidad a la entrada del procesador de reformado de concentración de sulfuro de hidrógeno [H_2S] <0,1 ppm y de siloxanos [Si] <0,2 mg/Nm³. La instalación experimental en la que se han desarrollado los ensayos dispone de una etapa de lavado caustico y una etapa de refinado (intercambiador de calor y columna de carbón activo). En este documento se describe la optimización de la limpieza del biogás, con el objeto de obtener el máximo rendimiento del proceso, minimizando los consumos de energía y de reactivos. Durante este estudio se ha variado la consigna de pH en el lavado básico, manteniendo la temperatura en el intercambiador entre 1-2°C, comparando los resultados obtenidos durante los periodos cálido y frío (PC y PF). Los mejores resultados se han obtenido a pH=10,5- 11,0, durante el PC, y pH=10,0 - 10,5, durante el PF, pero no se ha podido garantizar en continuo [H_2S] <0,1 ppm, previsiblemente debido a las concentraciones excepcionalmente altas registradas durante el estudio. Sería necesario, como elemento de seguridad, aumentar el volumen de lecho filtrante o añadir una etapa adicional. Sí que se ha conseguido cumplir con el requisito de [Si] <0,2 mg/Nm³.

ABSTRACT: Due to its high electrical efficiency and low environmental impact, fuel cells (FC) are bound to become an interesting alternative to be implemented at wastewater treatment plants (WWTP) for biogas valorization. The composition of biogas produced during the anaerobic digestion of sludge from WWTP can vary a great deal, it is necessary to implement suitable pretreatments to take the maximum advantage of the resource. The purity requirements for the use of biogas in FC will be determined primarily by the reformer catalyst sensibility. According to available analytical data, literature, the recommendations of catalyst's manufacturers and previous experiences on biogas cleaning and upgrading developed by Aguas de Murcia, the following quality requirements have been defined: hydrogen sulphide concentration [H_2S] <0.1 ppm and siloxanes [Si] <0.2 mg/Nm³. The experimental plant in which the tests have been carried out consists of two stages: caustic scrubbing and polishing (heat exchanger and activated carbon column). This paper describes the optimization of biogas pretreatment in order to obtain the maximum process performance, minimizing the consumption of energy and reagents. Through this study the pH set point was changed at caustic scrubbing, keeping the temperature in the heat exchanger between 1-2 ° C, and finally have been compared the results obtained during the warm and the cold periods. The best results were obtained at pH = 10.5 -11.0 during the WP, and pH = 10.0- 10.5 during the CP, but it has not been possible to guarantee in a continuous way [H_2S] <0.1 ppm, probably due to the exceptionally high concentrations recorded all over the study, it would be necessary, as safety element, to increase the volume of filter bed or to include an additional unit. It has been possible to fulfil the requirement of [Si] <0.2 mg/Nm³.

Palabras clave: Biogás, Pilas de combustible, Pretratamientos, Sulfuro de hidrógeno, Siloxanos

Keywords: Biogas, Fuel cells, Pretreatments, Hydrogen sulphide, Siloxanes

1. INTRODUCCIÓN

En un contexto del desarrollo sostenible y desde el entorno de los gestores de estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR), las acciones en búsqueda de reducir los costes de explotación de las instalaciones deben enfocarse no sólo en el sentido de reducir los consumos de proceso, sino también en identificar alternativas de producción y uso de energías verdes.

Durante el proceso de digestión anaerobia (DA) de los fangos generados en EDAR se genera un gas compuesto principalmente por metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂), denominado biogás, que puede ser utilizado en las mismas aplicaciones que el gas natural.

Debido a su alta eficiencia eléctrica y un menor impacto ambiental, las pilas de combustible (FC) están destinadas a convertirse en una alternativa interesante para el aprovechamiento del biogás [1,2].

Ya desde el año 2005, Aguas de Murcia, empresa responsable de la gestión del ciclo integral del agua en el municipio de Murcia, ha venido desarrollando experiencias encaminadas a valorizar y sacar el máximo rendimiento del biogás generado en sus instalaciones de depuración.

Desde el año 2009, la empresa participa en el proyecto BIOCELL que tiene como objetivo demostrar la viabilidad técnica y económica de la producción de energía a partir de biogás mediante pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) y pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), adaptadas para trabajar en EDAR, desarrollando herramientas adecuadas para su implantación a escala industrial y valorando el impacto medioambiental generado.

La composición del biogás producido durante la DA del fango de EDAR puede variar mucho, dependiendo principalmente de las características del agua tratada. Es necesario establecer pretratamientos adecuados para poder sacar el máximo partido del recurso, homogeneizando su calidad y preservando las instalaciones de los efectos perjudiciales ocasionados por los compuestos indeseados. Los requisitos de pureza del biogás para su utilización en pilas de combustible vendrán determinados fundamentalmente por la sensibilidad del catalizador de reformado.

De acuerdo con las analíticas disponibles, la bibliografía consultada [3, 4, 5], las recomendaciones de los fabricantes del catalizador, desarrollado en el marco del proyecto SOSTAQUA [6], y experiencias previas de valorización del biogás desarrolladas por Aguas de Murcia, se han establecido unos límites de calidad a la entrada del procesador de reformado relativos a contenido de sulfuro de hidrógeno, [H₂S] <0,1 ppm y siloxanos, [Si] <0,2 mg/Nm³.

En este documento se describe la optimización del pretratamiento del biogás, con el objeto de obtener el máximo rendimiento del proceso, minimizando los consumos de energía y de reactivos. Para ello hay que evitar la reacción secundaria de absorción de CO₂: $CO_2 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$, ya que genera consumos innecesarios de reactivo [7].

2. PARTE EXPERIMENTAL

En la Fig. 1 se puede observar el diagrama de la instalación a escala piloto de limpieza de biogás construida en la EDAR Murcia Este para el desarrollo de este proyecto:

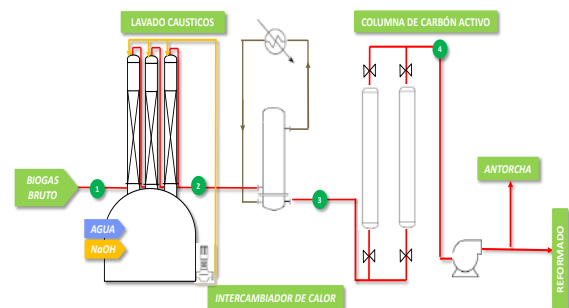


Fig. 1. Diagrama de flujo de la instalación experimental, incluyendo las principales corrientes y unidades implicadas en el proceso y los puntos de muestreo considerados.

La instalación, con capacidad para tratar hasta 10 Nm³/h de biogás, está compuesta por una etapa de lavado caustico, en la que se hace reaccionar en contracorriente una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) con el biogás bruto, para eliminar los compuestos traza de azufre, formándose las sales insolubles Na₂S/NaHS. Esta unidad dispone de un depósito inferior de almacenamiento de reactivo desde el que se bombea a tres columnas de lavado o scrubbers dispuestos en serie, de tal forma que se incrementa el tiempo de contacto entre el reactivo y el gas a tratar.

A continuación, hay una etapa de refinado o polishing compuesta por un intercambiador de calor, que permite enfriar la corriente de biogás para disminuir su humedad en valor absoluto, retirando de forma conjunta humedad y siloxanos, y dos columnas rellenas de carbón activo con una base bituminosa impregnada en sosa, que actúan como un filtro que reteniendo los restos de vapor de agua, compuestos de azufre y nitrógeno. Las columnas se utilizan de forma alterna, de tal manera que cuando el relleno de una de ellas está saturado, se desvía la corriente a la otra.

Debido a las diferencias registradas, tanto en la composición del biogás como en los resultados obtenidos, para valorar los resultados en cuanto a eliminación de H₂S se han distinguido dos periodos:

periodo cálido (PC, T=28,69°C) y periodo frío (PF, T=19,01°C). A lo largo del estudio se ha actuado sobre la consigna de pH en el lavado básico, manteniendo fija la temperatura (T) de enfriamiento de la corriente, tal y como se recoge en la Tabla 1:

Tabla 1. Rangos de operación considerados durante los ensayos de optimización del lavado básico del biogás.

	pH	T (°C)
PC	8,5-9,0; 9,0-9,5; 9,5-10,0; 10,0-10,5; 10,5-11,0	1 - 2
PF	10,0-10,5; 10,5-11,0	1 - 2

Los puntos de muestreo considerados son los definidos en la Fig. 1 y los parámetros y los equipos utilizados se describen brevemente en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros analizados y equipos de medición utilizados.

CH ₄ /CO ₂ /O ₂	Ultramat Siemens 23
H ₂ S	Tubos Dräger de detección de gas (0,2 a 7% vol. y 1-20 ppm) y analizador portátil Check de Geotech (0 - 5.000 ppm)
Hexametilciclo-trisiloxano (D3), octametilciclo-tetrasiloxano (D4) y dodecametilciclohexasiloxano (D6)	Muestras recogidas en bolsas Tedlar® y analizadas mediante un cromatógrafo Agilent 6890 N conectado a espectrofotómetro de masas Agilent 5973

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 3 y en la Tabla 4 se recogen los resultados más representativos obtenidos a lo largo de la experimentación:

Tabla 3. Valores medios de concentración de siloxanos en los puntos de muestreo definidos en la Fig. 1.

Siloxanos			1	4
			D3	ppmv
	D4	mg/Nm ³	1,04	< 0,10*
	D6	mg/Nm ³	1,09	< 0,10*

*Por debajo del límite de detección (0,10 mg/Nm³).

Las concentraciones de siloxanos en el punto 1 pueden considerarse bajas (están por debajo del límite de 15 mg/m³ establecido por varios fabricantes de motores [8]) y en el punto 4, están por debajo del límite de detección del equipo, por lo que definitivamente se asume que es posible suministrar un biogás con [Si] < 0,2 mg/Nm³.

Tabla 4. Composición de la corriente de biogás (CH₄ [%], CO₂ [%], O₂ [%] y H₂S [ppm]) en los puntos de muestreo definidos en la Fig. 1.

		PC		PF	
		10,0 - 10,5	10,5 - 11,0	10,0 - 10,5	10,5 - 11,0
1	CH ₄	60 - 65	62 - 65	57 - 64	59 - 63
	CO ₂	35 - 41	35 - 37	34 - 45	39 - 42
	O ₂	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1
	H ₂ S	2.900 - 5.000	3.000 - 4.400	1.500 - 6.000	1.250 - 4.000
2	CH ₄	61 - 70	67 - 74	63 - 85	62 - 77
	CO ₂	30 - 36	27 - 34	18 - 36	23 - 40
	O ₂	0-1	0 - 1	0 - 1	0 - 2
	H ₂ S	60 - 973	199 - 1.071	15 - 240	10 - 145
4	CH ₄	64 - 69	67 - 72	63 - 76	67 - 79
	CO ₂	32 - 36	29 - 35	24 - 37	22 - 34
	O ₂	0	0	0	0 - 1
	H ₂ S	0 - 10	0 - 20	0 - 74	0 - 66

Se han hecho mayores esfuerzos en la eliminación de H₂S debido a su importancia en términos de cantidad y sus efectos perjudiciales, tanto en los electrodos de las pilas de combustible como en los catalizadores de reformado. De todos los intervalos de pH valorados, los que han permitido obtener los mejores resultados en cuanto a eliminación de H₂S han sido 10,0 - 10,5 y 10,5 - 11,0.

En la Tabla 5 se recogen los valores medios de los distintos indicadores utilizados para la evaluación técnica del rendimiento del proceso. Se han determinado factores relativos a la eficiencia, como la capacidad de eliminación (EC, masa de contaminante eliminada por hora y unidad de volumen de reactor), y otros relativos a los consumos de reactivos por Nm³ de biogás tratado.

Tabla 5. Valoración técnica de los resultados.

	PC		PF	
	10,0 - 10,5	10,5 - 11,0	10,0 - 10,5	10,5 - 11,0
Eliminación H ₂ S (%)	99,96	99,92	99,74	99,91
EC (g H ₂ S/m ³ h)	0,35	0,4	0,52	0,34
Eliminación Si (%)*	D3		85,71	
	D4		89,07	
	D6		90,06	
EC (g Si/m ³ h)*	D3		2,53	
	D4		0,42	
	D6		0,44	
Eliminación CO ₂ de caudal (%)	7,68	8,45	11,76	12,43
kg NaOH/Nm ³	0,08	0,07	0,30	0,32
Kg H ₂ O/Nm ³	0,92	1,03	1,03	1,13
kWh/Nm ³ biogás tratado	0,43	0,39	0,37	0,37

*Para el cálculo de este factor se han considerado de forma conjunta los dos periodos.

Tal y como se puede observar, para los dos rangos de pH considerados, los rendimientos de eliminación de H₂S obtenidos son superiores al 99%. Al aumentar el pH de operación se observa un aumento en la cantidad de CO₂ absorbido y, consecuentemente, en los consumos de reactivo por Nm³ de biogás tratado. Comparando los resultados obtenidos durante el periodo cálido y durante el periodo frío se observa que a menores T ambiente, se elimina más CO₂ y se consume mayor cantidad de NaOH, sin embargo, los consumos energéticos descienden sensiblemente, ya que la etapa de refrigeración es la que implica mayores consumos energéticos (en torno al 73% en el *PC* y al 59 % durante el *PF*).

4. CONCLUSIONES

A pesar de las altas fluctuaciones en el contenido de H₂S (2.900 – 5.000 ppm durante *PC*, y 1.250 – 6.000 ppm, durante el *PF*), la limpieza mediante lavado cáustico ha resultado ser un tratamiento muy eficaz y flexible, sin embargo, tras las etapas de lavado cáustico y polishing, no se consigue garantizar en continuo un contenido de [H₂S] <0,1 ppm. Esto puede atribuirse a las concentraciones de H₂S excepcionalmente altas registradas a lo largo del estudio. Sería recomendable, como elemento de seguridad, aumentar el volumen de lecho filtrante o incorporar una etapa adicional, por ejemplo, otra columna de carbón activo, para garantizar el cumplimiento de los requisitos de calidad para su aprovechamiento energético en pilas de combustible.

En cuanto a las condiciones de operación, se ha optado por establecer un rango de pH de 10,5 -11,0 durante el *PC* y un rango de pH de 10,0 - 10,5, durante el *PF*, ya que implican mayor *EC* y menores consumos de NaOH y energía.

Mediante la secuencia de tratamiento compuesta por intercambiador de calor (1 - 2°C) y adsorción en columna de carbón activo, es posible alcanzar el límite de concentración de siloxanos establecido ([Si] <0,2 mg/Nm³).

Agradecimientos

Este estudio ha sido posible gracias a la financiación del programa LIFE+ (BIOCELL Project LIFE07 ENV/E/000847, www.life-biocell.eu).

Bibliografía

- [1] M. Pérez Martínez, M^a J. Cuesta Santianes, S. Núñez Crespi, J. A. Cabrera Jiménez, *Utilización de biogás en pilas de combustible*, 2008. Disponible en la red: www.ciemat.es. Última consulta: 11/07/2012.
- [2] Y. Kalogo, H. Monteith en *State of science report: Energy and resource recovery from sludge*, Global Water Research Coalition, 2008. Disponible en la red: www.iwahq.org. Última consulta: 12/07/2012.
- [3] R.J. Spiegel, S.A. Thorneloe, J.C. Trocciola, J.L. Preston, *Waste Manage.* 19 (1999) 389–399.
- [4] M. Schweigkofler, R. Niessner, *Environ. Sci. & Technol.* 33 (1999) 3680–3685.
- [5] R. Dewil, J. Baeyens, J. Roels, B. Van de Steene, *Environ. Eng. Sci.* 25(2008) 879-886.
- [6] Proyecto SOSTAQUA. Desarrollos tecnológicos hacia el ciclo urbano del agua autosostenible. Más información: www.sostaqua.com
- [7] L. Dubois, D. Thomas, *Chem. Eng. Technol.* 33 (2010) 1601-1609.
- [8] M. Schweigkofler, R. Niessner, J. Hazard. Mater. B83 (2001) 183–196.