



Efecto de la relación molar agua-etanol en la reacción de reformado de etanol con vapor sobre Co/Ce/MgAl₂O₄

Mariana N. Barroso*, Manuel F. Gomez, Luis A. Arrúa y María C. Abello.

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET), Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina, e-mail: mnbarro@unsl.edu.ar.

Palabras Claves: Catalizadores Co, hidrógeno, reformado, etanol.

Resumen

El sistema catalítico Co(8%)/MgAl₂O₄, con y sin el agregado de Ce, fue preparado, caracterizado y ensayado en la reacción de reformado de etanol con vapor empleando distintas relaciones molares de alimentación. La presencia de 5% p/p de Ce en la composición del catalizador incrementó notablemente la selectividad a H₂ y la resistencia a la deposición de carbón.

El aumento de la relación molar agua-etanol disminuyó la relación CO/CO₂ y la cantidad de filamentos depositados después de 10 h en operación a 650 °C, sin modificar sustancialmente la conversión de etanol. Las mejoras observadas con altas relaciones molares (≥ 7) fueron menos significativas. Dado que la conversión permaneció razonablemente constante a pesar de la cantidad de carbono detectada, se pudo inferir que una importante fracción de Co⁰ quedó expuesta en el extremo de los filamentos y/o que parte de las estructuras carbonosas fueron depositadas en la superficie del soporte.

Introducción

Como consecuencia del incremento de las regulaciones medio ambientales y la escasez de combustibles fósiles, el sector científico ha extendido sus investigaciones hacia la producción catalítica de hidrógeno como fuente de energía, en particular para su empleo en celdas de combustibles [1-4]. La obtención de H₂ por reformado de etanol con vapor (REV) es muy atractiva por tratarse de una materia prima renovable y que operaría en un ciclo más o menos cerrado para el CO₂. Los catalizadores más estudiados en esta reacción han sido aquellos basados en metales preciosos, Ni y en menor escala Co [5-7]. Catalizadores basados en cobalto han resultado ser activos y selectivos en la reacción de REV para producir H₂ [8-11]. Uno de los problemas de estos sistemas catalíticos es la alta velocidad de desactivación relacionada mayormente a la formación de depósitos carbonosos. Entre las estrategias utilizadas para incrementar la estabilidad del catalizador se encuentra la adición de dopantes. En un trabajo anterior se observó que el agregado de Ce o Pr a catalizadores de Ni soportados en MgAl₂O₄ tuvo un efecto positivo incrementando la resistencia a la deposición de carbón [12, 13].

Por otro lado, es conocido que uno de los parámetros críticos en la reacción de REV es la relación molar agua/etanol (RM_{A/E}) utilizada en la alimentación. Grandes excesos de agua afectan la eficiencia energética del proceso global [14] aunque producen un aumento de la concentración de H₂ y CO₂ y una disminución de la concentración de CO y CH₄, debido a que termodinámicamente se favorece el reformado de metano [15]. Valores bajos de RM_{A/E} pueden favorecer la deposición de coque sobre los sitios metálicos del catalizador, produciendo su desactivación [14]. En bibliografía estudios termodinámicos concluyeron que el valor óptimo de

$RM_{A/E}$ para la producción de H_2 es 3 [15], sin embargo a partir de un estudio de integración energética, la eficiencia máxima en un procesador de etanol se logra con una $RM_{A/E}=7$ [16].

En el presente trabajo, un catalizador conteniendo 8 % p/p de Co soportado en $MgAl_2O_4$, con y sin agregado de Ce, fue preparado y caracterizado por distintas técnicas. El catalizador fue ensayado en la reacción mencionada y la influencia de la relación molar agua-etanol de alimentación en la estabilidad fue examinada.

Experimental

Preparación y caracterización de catalizadores: El soporte $MgAl_2O_4$ (MA) fue preparado por el método del citrato [12] y calcinado en mufla desde temperatura ambiente hasta 500 °C a 5°C min⁻¹ por 2 h y luego a 700 °C por 2 h. La adición de Co (8 % p/p) y de Ce (5% p/p) al soporte fue realizada secuencialmente por impregnación húmeda a partir de una solución acuosa de los correspondientes acetatos con una etapa intermedia de secado a 100 °C durante 16 horas. Luego, el sólido fue nuevamente secado y calcinado a 600 °C durante 3 h. El catalizador denominado Co/Ce/MA fue caracterizado por DRX, S_{BET} , RTP, TG-OTP y SEM-EDX.

Superficie específica BET: Las mismas fueron determinadas por adsorción de N_2 a -196°C por el método BET empleando un Micromeritics Gemini V.

Difracción de rayos X (DRX): Los difractogramas del catalizador fresco y después del ensayo de reducción térmica programada fueron obtenidos en un difractor Rigaku operado a 30 kV y 20 mA, empleando radiación $K\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm) a una velocidad de 3° min⁻¹ entre $2\theta = 20^\circ$ y 80°.

Reducción térmica programada (RTP): Los perfiles de RTP fueron obtenidos en un equipo convencional. El gas reductor consistió de una mezcla al 5% H_2/N_2 . Las muestras fueron pre-tratadas en una mezcla de O_2 en He a 300°C durante 1 h para remover impurezas adsorbidas. Luego, fueron enfriadas en flujo de He hasta 25°C y reducidas desde 25 hasta 700°C a 5 °C min⁻¹ y mantenida a 700 °C durante 2 horas. La concentración de H_2 en el efluente fue monitoreada con un detector de conductividad térmica.

Oxidación a temperatura programada (TG-OTP): Ensayos termogravimétricos en presencia de oxígeno de los catalizadores usados en reacción fueron obtenidos en un equipo TGA 51 Shimadzu, bajo un flujo aire de 50 mL min⁻¹, desde $T_{ambiente}$ hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10° min⁻¹.

Microscopía electrónica de barrido y microanálisis dispersivo de rayos X (SEM-EDX): Las micrografías se obtuvieron en un microscopio LEO 1450 VP equipado con un microanalizador EDAX Genesis 2000 con detector de Si (Li). Las muestras fueron metalizadas con oro y la magnitud utilizada fue de 10 k.

Ensayos Catalíticos: La actividad catalítica fue estudiada en un reactor tubular de cuarzo (4 mm de diámetro interno) operado a presión atmosférica y 650 °C, con reducción previa en flujo de $H_2(5\%)/N_2$ durante una hora a 650°C. La masa de catalizador fue 50 mg con un tamaño de partícula promedio de 0.356 mm (mallas 35-50). La alimentación al reactor consistió de una mezcla líquida de etanol y agua (0.15 mL min⁻¹), la cual fue evaporada a 130 °C y arrastrada por una corriente de He libre de O_2 . La relación molar $H_2O:C_2H_5OH$ ($RM_{A/E}$) fue variada entre 5-8, manteniendo constante la fracción molar de etanol en la alimentación (7.8 %) y el flujo de etanol en $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ mol min⁻¹. Los reactivos y los productos de reacción fueron analizados *on-line* por dos cromatógrafos de gases. H_2 , CH_4 y CO_2 fueron determinados con un detector de conductividad térmica empleando una columna Carbosphere y N_2 como estándar interno; mientras que CO (previo pasaje por un metanizador), C_2H_4O , C_2H_4 , C_3H_6O , C_2H_5OH sin reaccionar y otros compuestos conteniendo carbón, con un detector de ionización de llama empleando una columna capilar Rt-U Plot. La conversión de etanol (X_{EtOH}) y la selectividad a productos carbonados (S_i) fueron calculados como se indica a continuación:

$$X_{EtOH} = \frac{F_{EtOH}^{in} - F_{EtOH}^{out}}{F_{EtOH}^{in}} \times 100 \quad S_i = \frac{v_i F_i^{out}}{2(F_{EtOH}^{in} - F_{EtOH}^{out})} \times 100$$

donde F_i^{in} and F_i^{out} son los flujos molares de la especie “i” en la entrada y salida del reactor, respectivamente, y v_i es el número de átomos de carbono en “i”.

Resultados y discusión

Los resultados de los ensayos catalíticos empleando el catalizador Co/MA, con y sin Ce, se resumen en la Tabla 1, expresados en valores promedios. Claramente se observa el efecto positivo del agregado de Ce en la performance del catalizador, no solo porque produce una disminución en la cantidad de carbón depositado sino por la importante mejora en la producción de H_2 . En la Figura 1 se muestra la distribución de productos sobre el catalizador Co/Ce/MA a distintas relaciones $H_2O:C_2H_5OH$ ($RM_{A/E}$). En todos los casos, el catalizador mostró elevados niveles de conversión durante el tiempo ensayado, siendo los principales productos de reacción H_2 , CO_2 , y CO , y menores cantidades de CH_4 y C_2H_4O , los cuales se mantuvieron relativamente constantes durante 400 minutos en operación. La selectividad a CH_4 fue baja alrededor de 5 %.

Tabla 1. Resultados catalíticos promedios en la reacción de REV sobre Co/MA con y sin cerio

Muestra	X_{EtOH} %	R_{CO/CO_2}	$S_{C_2H_4O}$ %	moles H_2 /mol C_2H_5OH	TG-OTP %C	T_{quemado} , °C
Co/MA	90	1.08	27	3.3	30,2	521
Co/Ce/MA	99.9	0.84	3	5.2	22,9	496

Condiciones de reacción: $RM_{A/E} = 5$; $W/F_{A0} = 50 \text{ g min mol}^{-1}$; $T = 650^\circ\text{C}$

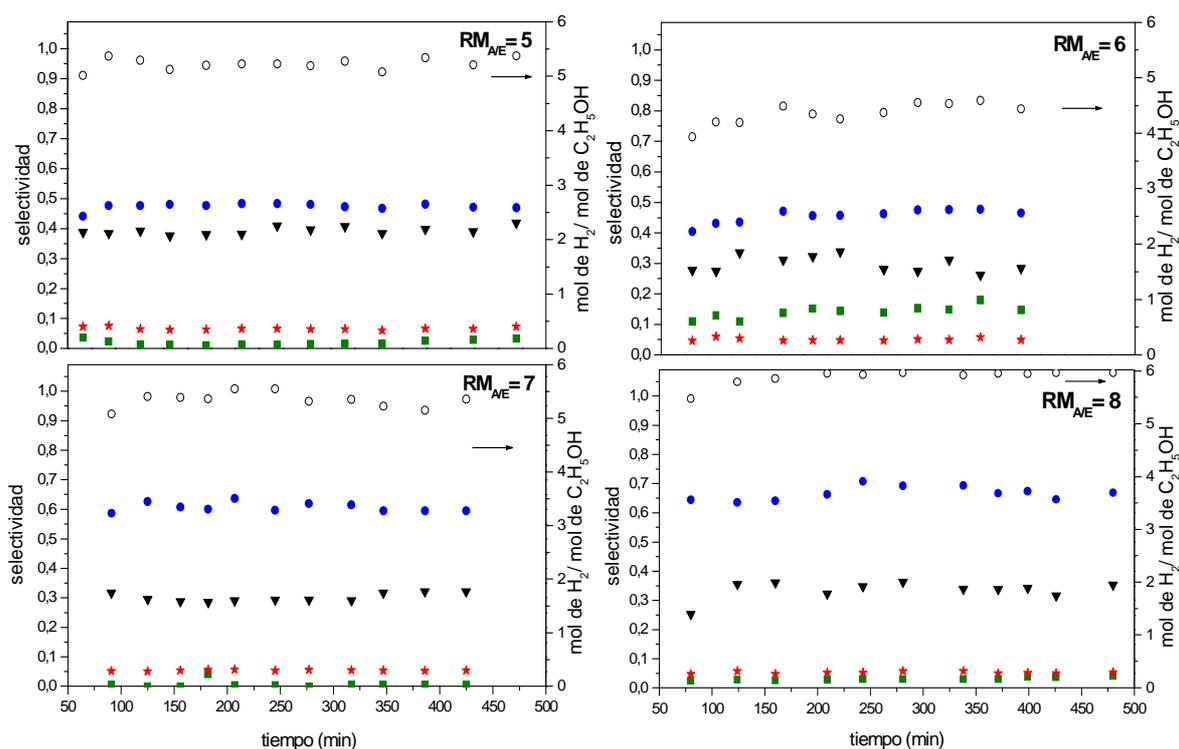


Figura 1. Distribución de productos en la reacción de reformado sobre el catalizador Co/Ce/MA a 650°C , presión atmosférica y distinta relación molar H_2O/C_2H_5OH ($RM_{A/E}$). ●: CO_2 , ▼: CO , ★: CH_4 , ■: C_2H_4O , ○: mol de H_2 /mol de C_2H_5OH .

En la Figura 2 se muestra el efecto de $RM_{A/E}$ sobre la conversión de etanol, la selectividad a H_2 y a C_2H_4O , la relación CO/CO_2 y también la cantidad de carbón depositado determinado por TG-OTP. La conversión de etanol no fue afectada significativamente con el aumento de $RM_{A/E}$,

probablemente por la alta actividad del catalizador que hizo que los valores de conversión fueran cercanos a 100%. En catalizadores basados en Ni se observó un máximo en la conversión de etanol para una $RM_{A/E} = 5$, operando en condiciones altamente diluidas donde la desactivación fue despreciable [17]. Con respecto a los productos de reacción, se observó un aumento en el rendimiento a H_2 de 5 a 6 mol de H_2 /mol de C_2H_5OH alimentado, excepto para la $RM_{A/E} = 6$ cuya disminución en selectividad a H_2 fue acompañada por un mayor rendimiento a $C_2H_4O \approx 13\%$. En la Figura 2(b) se observa una clara correlación entre la relación CO/CO_2 y la $RM_{A/E}$, como consecuencia de un aumento en la S_{CO_2} y una disminución en S_{CO} .

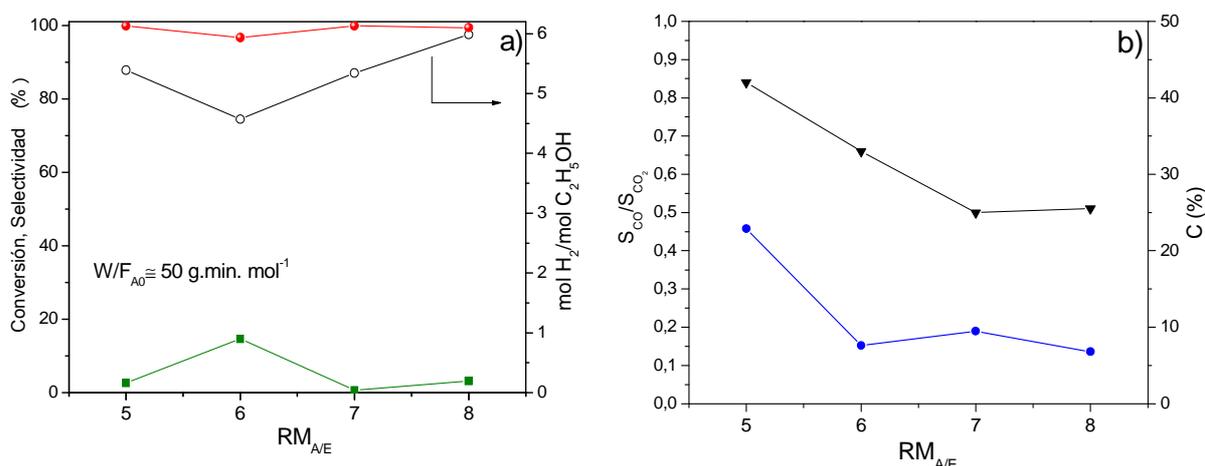


Figura 2. Efecto de la relación molar H_2O/ C_2H_5OH ($RM_{A/E}$) sobre: a) ●: conversión de etanol, ■ selectividad a C_2H_4O , ○: mol de H_2 /mol de C_2H_5OH y b) ▼: relación CO/CO_2 , ◆: cantidad de carbón depositado (%C).

En la Tabla 2 se presentan los resultados más relevantes de la caracterización del catalizador de Co. Los patrones de difracción de la muestra fresca y reducida, revelaron la fase de $MgAl_2O_4$. En el caso del catalizador fresco se detectó mayoritariamente Co_3O_4 aunque no pudo descartarse la presencia de $CoAl_2O_4$ y CoO . También se observaron las líneas de difracción correspondientes al CeO_2 . El perfil de RTP reveló dos picos intensos con máximos en 428 y 700°C, atribuibles a la reducción de especies Co^{3+}/Co^{2+} con distinto grado de interacción con el soporte. El consumo de H_2 a baja temperatura es atribuible también a la reducción superficial del CeO_2 . El DRX de la muestra reducida revela, además de los picos de la espinela, una disminución en la intensidad de los picos de difracción de la ceria y picos incipientes que pueden ser asignados a Co^0 , sugiriendo que las partículas metálicas se encuentran dispersas en la matriz aluminato.

Tabla 2. Características del catalizador Co/Ce/MA fresco

S_{BET} g/m ²	DRX (fases)	RTP	
		1° pico	2° pico
73,6	$MgAl_2O_4$, Co_3O_4 , CeO_2	428 °C Co^{3+}/Co^{2+}	700 °C $Co^{\delta+(1)}$

⁽¹⁾Especies Co fuertemente interaccionadas con $MgAl_2O_4$.

La caracterización del catalizador después de reacción fue también estudiada con el objeto de determinar el tipo y la cantidad de carbón depositado a las distintas $RM_{A/E}$. En todos los casos los TG-OTP de las muestras presentaron una pérdida de peso importante, entre 245 y 630°C, la cual es atribuida a la combustión de carbón [18, 19] y a la oxidación de las partículas metálicas. Tal como se muestra en la Tabla 3, la temperatura de combustión del carbón tiende a disminuir a mayores valores de $RM_{A/E}$. Esta diferencia podría deberse a la menor cantidad de filamentos

[20] y/o a diferencias en la estructura de las fibras carbonosas (paralelas o tipo “fishbone”). Ross et al. han reportado que la máxima velocidad de oxidación ocurre a más bajas temperaturas para fibras paralelas [21]. La cantidad total de carbón depositado en las muestras usadas, expresado como %C, es mayor para $RM_{A/E}=5$ y significativamente menor para mayores valores de $RM_{A/E}$, Tabla 3. La misma tendencia se observa en los resultados de EDX. A través de las micrografías obtenidas mediante SEM, Figura 3, se observó una abundante cantidad de filamentos para la muestra ensayada a una $RM_{A/E}=5$, siendo la formación de filamentos menor para las muestras usadas con mayores $RM_{A/E}$. A pesar de esta diferencia en la cantidad y tipo de carbón depositado, en el catalizador usado a distintas $RM_{A/E}$, la actividad del mismo no fue afectada. Esto podría deberse a que una substancial fracción de Co^0 quedaría expuesta en el extremo de los filamentos o bien que las especies carbonosas se encuentran mayoritariamente sobre el soporte. En este caso este tipo de carbón podría ser removido por gasificación o por reacción de Boudouard.

Tabla 3. Cantidad de carbón depositado.

RM H ₂ O/C ₂ H ₅ OH	T _{quemado} , °C	%C _{TG-OTF}	%C _{EDX}
5	496	22,9	62,1
6	435	7,6	28,2
7	401	9,5	35,0
8	434	6,8	13,2

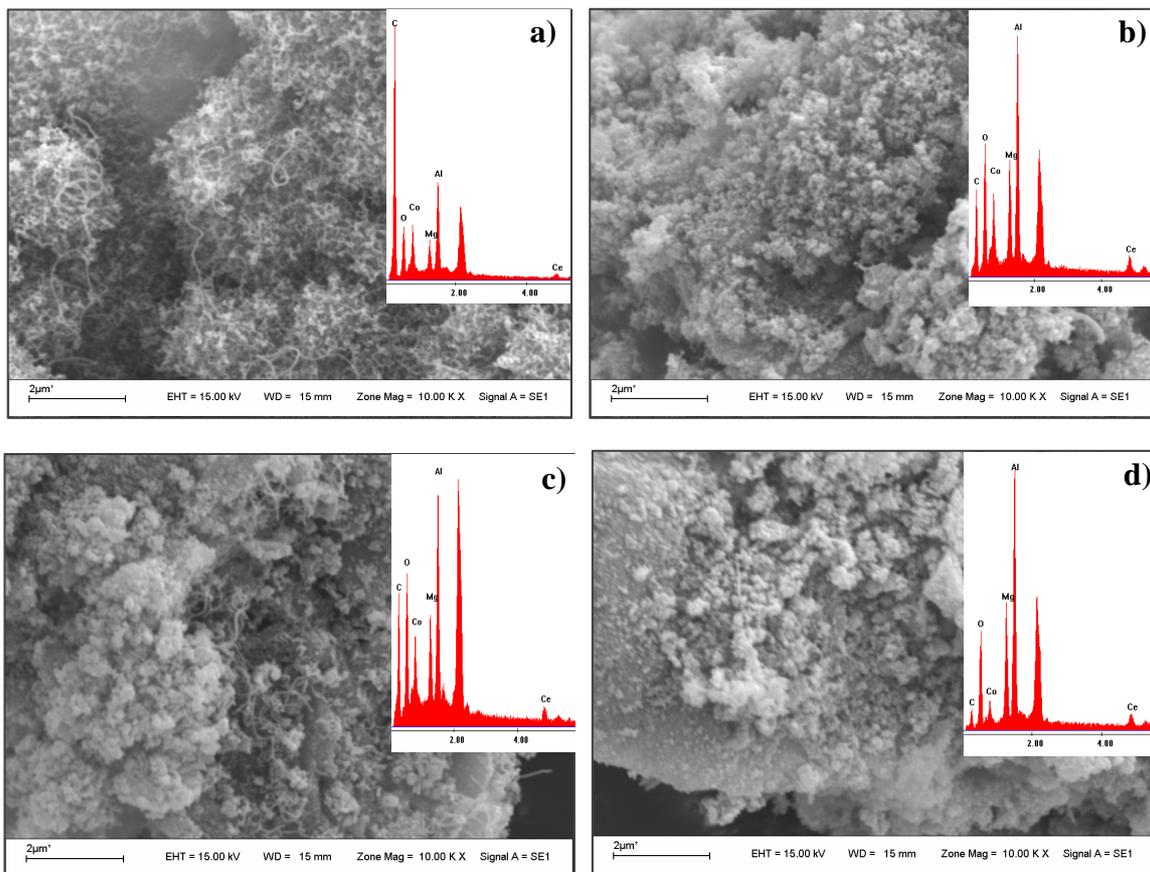


Figura 3. SEM del sistema Co/Ce/MA usado en la reacción de reformado, a distintas relaciones molares H₂O/ C₂H₅OH (RM_{A/E}): a) RM_{A/E} = 5, b) RM_{A/E} = 6, c) RM_{A/E} = 7 y d) RM_{A/E} = 8.

Conclusiones

El sistema catalítico Co(8%p/p)/MgAl₂O₄, con y sin el agregado de Ce, fue preparado, caracterizado y ensayado en la reacción de reformado de etanol con vapor a 650°C y distintas relaciones molares agua-etanol en la alimentación.

La presencia de 5% de Ce en la composición del catalizador incrementó notablemente la selectividad a H₂ y la resistencia a la deposición de carbón.

El aumento de la relación molar agua-etanol (RM_{A/E}) produjo una clara disminución en la relación CO/CO₂ y en la cantidad de filamentos de carbono después de 10 h en operación. Las mejoras observadas a valores superiores a 7 no fueron tan importantes. Teniendo en cuenta estos resultados y los estudios previos sobre el balance térmico, podría sugerirse una relación molar alrededor de 7 para la REV. Dado que la conversión permaneció razonablemente constante a pesar de la cantidad de carbono detectada, se puede inferir que una importante fracción de Co⁰ quedó expuesta en el extremo de los filamentos y/o que parte de las especies carbonosas fueron depositadas en la superficie del soporte.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de San Luis, al CONICET y al ANPCyT por el apoyo financiero..

Referencias

- [1] A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, M.A. Rosen. *Renew. Sust. Energy Rev.* 9 (2005) 255-271.
- [2] L. Barreto, A. Makihiraa, K. Riahia. *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 267-284.
- [3] M. Balat, M. Balat. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 3589-3603.
- [4] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238- 3247.
- [5] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios. *Appl. Catal. B: Environ.* 43 (2003) 345-354
- [6] J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman. *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 65-74.
- [7] G. Busca, U. Costantino, T. Montanari, G. Ramis, C. Resini, M. Sisani. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 5356- 5366.
- [8] M. Batista, R. Santos, E. Assaf, J. Assaf, E. Ticianelli. *J. Power Sources* 124 (2003) 99-103.
- [9] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. de la Piscina. *J. Catal.* 209 (2002) 306-317.
- [10] I. I. Soykal, B. Bayram, H. Sohn, P. Gawade, J. T. Miller, U. S. Ozkan. *Appl. Catal. A: Gen.* 449, 27 (2012) 47-58.
- [11] M.N. Barroso, M. Gomez, L. Arrua, M. C. Abello. *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 225-232.
- [12] A. Galetti, M. Barroso, M. Gomez, L. Arrúa, A. Monzón, M. C. Abello. *Catal. Letters* 142, 12 (2012) 1461-1469.
- [13] N. Barroso, A. Galetti, M.C. Abello. *Appl. Catal. A: Gen.* 394 (2011) 124-131.
- [14] M. Benito, R. Padilla, L. Rodriguez, J.L. Sanz, L. Daza. *J. Power Sources* 169 (2007) 167-176.
- [15] T. Ioannides, *J. Power Sources* 92 (2001) 17-25.
- [16] J. A. Francesconi, M. C. Mussati, R. O. Mato, P. A. Aguirre, *J. Power Sources* 167 (2007) 151-161.
- [17] V. Mas, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde, *Chem. Eng. J.* 138 (2008) 602-607
- [18] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng. *Appl. Catal. A: Gen.* 273 (2004) 75-82.
- [19] A. Nadini, K. Pant, S. Dhingra. *Appl. Catal. A: Gen.* 290 (2005) 166-174.
- [20] M. Sánchez-Sánchez, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1462-1471.
- [21] T. Ros, A. Van Dillen, J. Geus, D. Koningsberger. *Chem Eur. J.* 8 (2002) 1151-1161