
Evaluación tecnológica de catalizadores Co-SiO₂ y Cu-CaSiO₃ para la producción de hidrógeno a partir de etanol. Cinética de adsorción iónica y mecanismo de reacción

Luis E. Arteaga-Pérez^a, Julio O. Prieto^b, Alfredo Curvelo^c, Luis M Peralta^c

^aCentro de Análisis de Procesos. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5.5. Santa Clara, c/p 54830, Villa Clara, Cuba. ^bDepartamento de Licenciatura Química. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5.5. Santa Clara, c/p 54830, Villa Clara, Cuba. ^cDepartamento de Ingeniería Química. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5.5. Santa Clara, c/p 54830, Villa Clara, Cuba.

Technological evaluation of a Co-SiO₂ and Cu-CaSiO₃ as catalysts for the hydrogen production using ethanol. Reaction mechanism and kinetics of the ionic adsorption

Avaluació tecnològica de catalitzadors Co-SiO₂ i Cu-CaSiO₃ per a la producció d'hidrogen a partir d'etanol. Cinètica d'adsorció iònica i mecanisme de reacció

Recibido: 7 de abril de 2009; revisado: 15 de julio de 2009, aceptado: 17 de julio de 2009

RESUMEN

En este trabajo se estudia la eficiencia catalítica del cobalto y el cobre soportados sobre óxidos de silicio, en la reacción de reformado de etanol con vapor. Los catalizadores CoSiO₂ y Cu-CaSiO₃ se prepararon por impregnación y se probaron en la reacción de reformado a 600°C y 1 atm. Se realiza un análisis del mecanismo cinético de sorción iónica. Se demuestra la elevada actividad catalítica que muestran ambos materiales para la descomposición térmica del etanol (Xe ~ 100%). El precursor Co₂⁺ es selectivo a la producción de hidrógeno (S_H>60%), CH₃CHO y CO en cantidades considerables, lo que sugiere su uso combinado con otros metales altamente activos para el reformado (Ni, Rh). El catalizador Cu-CaSiO₃ promueve la deshidrogenación del etanol adsorbido sobre sitios de Cu²⁺ y la adsorción disociativa del agua. La deposición de carbón superficial en CoSiO₃ es imperceptible en las condiciones de operación exploradas.

Palabras Clave: Catalizador, Reformado de etanol, Mecanismo de reacción

SUMMARY

The catalytic efficiency of Copper and Cobalt supported on Silica oxides is study in the present work. Both catalysts CoSiO₂ and Cu-CaSiO₃ were prepared by impregnation and were probed in the ethanol reforming at 600°C and 1 atm. The ionic kinetic sorption mechanism is study as well. The high catalytic activity of the both materials for the ethanol thermal decomposition is demonstrated (Xe ~ 100%). The Co₂⁺ precursor is selective to hydrogen (S_H>60%), CH₃CHO and CO production, their use com-

bined to other metals could improve the reforming efficiency (Ni, Rh). The Cu-CaSiO₃ promotes the dehydrogenation of the adsorbed ethanol over Cu²⁺ sites and the water dissociative adsorption. The superficial coke deposition on CoSiO₃ is low at the explored conditions.

Key words: Catalyst, Ethanol Reforming, Reaction Mechanism

RESUM

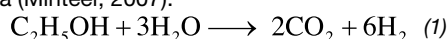
En aquest treball, s'estudia l'eficiència catalítica del cobalt i del coure suportats sobre òxids de silici en la reacció de reformat d'etanol amb vapor. Els catalitzadors CoSiO₂ i Cu-CaSiO₃ es preparen per impregnació i es proven en la reacció de reformat a 600°C i 1 atm. Es realitza una anàlisi del mecanisme cinètic de sorció iònica. Es demostra l'elevada activitat catalítica que mostren ambdós materials per a la descomposició tèrmica de l'etanol (Xe ~ 100%). El precursor Co₂⁺ és selectiu a la producció d'hidrogen (S_H>60%), CH₃CHO y CO en quantitats considerables, el que suggereix el seu ús combinat amb altres metalls altament actius per al reformat (Ni, Rh). El catalitzador Cu-CaSiO₃ promou la deshidrogenació de l'etanol adsorbit sobre llocs de Cu²⁺ i la adsorció dissociativa de l'aigua. La deposició de carboni superficial en CoSiO₃ és imperceptible en les condicions d'operació explorades.

Mots clau: Catalitzador, Reformat d'etanol, Mecanisme de reacció

*corresponding author: luiseap@uclv.edu.cu,
Telf: (53) (422)-81164 Fax: (53) (422)-81608

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es considerado un compuesto con elevado potencial para aplicaciones energéticas en celdas de combustible. Sin embargo, la producción de este gas se basa en el consumo de recursos fósiles, fundamentalmente carbón y gas natural. El uso de etanol como fuente de gas de síntesis significa una oportunidad para la apertura de una ruta alco-química y para la generación de electricidad empleando celdas combustibles de alta eficiencia en plantas integradas con sistemas de recuperación de calor. Sus potencialidades están soportadas en la compatibilidad ambiental (conforma un ciclo de CO₂), carácter renovable y posibilidad de producción a partir de biomasa. La transformación del etanol a través del reformado con vapor, se corresponde con la siguiente ecuación estequiométrica (Minteer, 2007):



Dicha reacción puede ocurrir por encima de los 223 °C a presión atmosférica, pero durante la operación ocurren procesos paralelos de deshidrogenación, deshidratación y descomposición, los cuales favorecen la producción de intermediarios (CH₃CHO, C₂H₄, CO) que reducen la selectividad a hidrógeno.

La utilización de materiales catalíticos facilita grandemente la operación y permite minimizar la producción de intermediarios. Los metales de transición y los metales nobles son los que mayor potencialidad brindan para el proceso (Liguras et al., 2003, Ni et al., 2007), estableciéndose el siguiente orden de selectividad: Co>Ni>Rh>Pt, Ru, Cu. Varios autores han enfocado este problema mediante el uso catalizadores de Cu y Co soportados sobre óxidos metálicos (Haga et al., 1997). Según (Llorca et al., 2003, Llorca et al., 2002) el precursor Co/ZnO exhibe muy bajos niveles de CO e intermediarios (CH₃CHO, C₂H₄) durante el reformado con vapor de etanol; además la producción y naturaleza del carbón depositado depende fuertemente del tipo de catalizador y las condiciones de operación (Relación agua/etanol y Temperatura). Según (Diagne et al., 2004), este proceso comienza cuando el etanol se adsorbe sobre la superficie del metal como especies etóxido, formando un intermediario oxametálico cíclico que favorece la ruptura de los enlaces C - C. Por su parte, (Marino et al., 2001) estudiaron el comportamiento de un catalizador bimetálico Cu-Ni soportado en alúmina y demostraron la capacidad que tiene el Cu²⁺ para la adsorción superficial del etanol y la disociación del agua.

Los objetivos de esta investigación son: desarrollar materiales con propiedades catalíticas para la reformación con vapor de etanol, CoSiO₂ y Cu-CaSiO₃, realizar el estudio del mecanismo de sorción del metal activo sobre la superficie del soporte para los catalizadores propuestos, evaluar el comportamiento operacional de los materiales obtenidos en el reformado de etanol a 600 °C, 1 atm y relación molar agua/etanol de 5.5 y proponer el mecanismo de reacción para describir la funcionalidad del CoSiO₂.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de muestras catalíticas

Se prepararon dos catalizadores por el método de impregnación, sobre soportes de SiO₂ y Ca-SiO₃. El dióxido de silicio se obtiene por la descomposición de Na₂O·SO₂·nH₂O_(ac) con HCl a 30°C y el Silicato de Calcio se produce a partir de NaSiO₃ y CaCl₂.

El SiO₂ y el Ca-SiO₃ se impregnaron con Co (NO₃)₂ a temperatura ambiente por el método wetness. Ambas muestras se secaron durante 8 h a 120 °C, posteriormente fueron calcinadas a 400 °C por 6 h y se redujeron de tamaño hasta 88 - 125 μm.

Las formulaciones descritas anteriormente se sometieron a un estudio de reducción a temperatura programada (TPR) haciendo fluir una corriente de hidrógeno diluido al 2% con N₂ (99.95mL/min) y para una rampa de temperaturas desde 20 °C hasta 700 °C a razón de 5 °C/min. Las mediciones correspondientes al TPR se realizaron en un cromatógrafo gaseoso GC-8A Shimadzu con detector de conductividad térmica. Se usaron además medidores de caudal másico:

Para el H₂ se empleó la serie G21885C de AALBORG

Para el nitrógeno el Modelo 8270 de MATHESON.

El catalizador (CoSiO₂) exhibió un rango de temperaturas para el cual puede desarrollarse el proceso de reducción, encontrándose 4 picos que coinciden con los estados reducidos del Co. El mayor consumo de hidrógeno se verifica a 465 °C valor que coincide con los reportes de (Haga et al., 1997), los cuales proponen desarrollar la reducción a 500 °C durante 3 horas.

Basado en los resultados discutidos anteriormente se programa la reducción catalítica pre-operacional con una rampa de temperaturas hasta (465 °C) a razón de 5°C/min con caudal constante de hidrógeno en 100mL/min. Una vez alcanzada la temperatura de reducción se mantiene en este valor durante 120 minutos.

Para el catalizador (Cu-CaSiO₃) se programa una rampa de temperaturas hasta (400 °C) a razón de 5°C/min coincidente con lo reportado por (Marino et al., 2004). El caudal de hidrógeno se fija en 100mL/min. Una vez alcanzada la temperatura de reducción se mantiene en este valor durante 120 minutos.

Estudio cinético de la retención iónica en muestras catalíticas

Se analiza la capacidad de retención iónica para el Co²⁺ y Cu²⁺ en los respectivos soportes por espectrofotometría de adsorción atómica. Dichos datos se utilizan para encontrar el modelo cinético que describe el proceso. Los modelos explorados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Modelos cinéticos de adsorción.

| Modelos | Expresión Matemática |
|--------------|---|
| Primer Orden | $V = k_1 C - k_2 q$ |
| Dixon | $V = k_3 C(q^+ - q) - k_4 q$ |
| Nicol | $V = k_5 (KC - q)$ |
| Flemming | $q = k_6 C_o t^n$ |
| La Broog | $q = k_7 C t^n$ |
| Lagergreen | $\text{Log}(q^+ - q) = \text{Log}(q^+) - \frac{K \cdot t}{2.303}$ |

Pruebas Catalíticas

La reacción de reformado de etanol se desarrolla en un reactor de vidrio (de 12 mm de diámetro interior). Se utilizan 124.8mg de esferas catalíticas con 88 - 125μm de diámetro, diluidas con material inerte (Dil. = 4.89 M_{in}/M_{cat}) del mismo tamaño y distribuidos en 1.131 cm³ de lecho catalítico (zona de máxima potencia térmica), de esta

forma se minimizan los efectos térmicos de la reacción, pues la misma es altamente endotérmica (+173 kJ/mol). La mezcla agua/etanol alimentada se mantiene en una relación molar constante de 5.5, se vaporiza a 350 °C en un horno eléctrico utilizando un flujo de nitrógeno de 20 mL/min y posteriormente se diluye en 338 mL/min de Ar, esto permite reducir considerablemente la existencia de hot spots y ayuda al trabajo en control de cinética química. La alimentación del líquido se realiza con una bomba de infusión (APEMA: PC11U) a razón de 2.5mL/h y se utilizan controladores másicos para los gases de dilución (AAL-BORG: G21885C).

Las tuberías de alimentación y productos se calientan para eliminar la condensación. Además todos los materiales involucrados en la instalación son de acero inoxidable para evitar la descomposición térmica del alcohol.

Previo a cada corrida se hace circular la mezcla de alimentación para verificar ausencia de reacción en fase homogénea y el catalizador se reduce y calienta en atmósfera inerte (N₂) hasta dar comienzo a la reacción, esto evita la re-oxidación en el lecho. Las temperaturas de vaporización y reacción se controlan por medio de una termocupla deslizante situada en el centro de ambos equipos.

La reacción se desarrolla a 600 °C y los productos se analizan por cromatografía gaseosa en un equipo: Agilent, Modelo GC 6820 equipado con dos columnas (HP – INNOWAX y GS – CARBONPLOT) y dos detectores (FID y TCD).

Parámetros para medir Eficiencia

Conversión de Etanol: Relación entre la cantidad de alcohol que se consume durante la reacción y el alimentado.

$$X_E = \frac{F_{CH_3CH_2OH}^{in} - F_{CH_3CH_2OH}^{out}}{F_{CH_3CH_2OH}^{in}} \quad (2)$$

Selectividad: Medida de la cantidad de producto obtenido sobre la cantidad de etanol que reaccionó.

$$S_i = \frac{F_i}{F_{CH_3CH_2OH}^{in} - F_{CH_3CH_2OH}^{out}} \quad (3)$$

$$S_H = \frac{F_i}{[3(F_{CH_3CH_2OH}^{in} - F_{CH_3CH_2OH}^{out}) + (F_{H_2O}^{in} - F_{H_2O}^{out})]} \quad (4)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio cinético de la adsorción

Se estudia la cinética de la adsorción de iones Cobalto en Dióxido de Silicio e iones Cobre (II) en Silicato de Calcio. En la Tabla 2 se resumen los resultados del ajuste estadístico para los modelos de adsorción iónica: Para los iones Cobalto a 30 °C los modelos de primer orden y Nicol mostraron coeficientes de regresión inferiores al 40%, mientras que Fleming, Lagergreen y La Broog ajustan a la data experimental adecuadamente con un nivel de confianza del ±95%. Para el Cobre (II) se encontró un mejor ajuste general, sin embargo el modelo de La Broog exhibe mejores resultados que el resto (R²>99% y 95%NC). Estos resultados permiten afirmar que la cinética de adsorción de iones Co²⁺ y Cu²⁺ sobre las formulaciones de silicio sigue el comportamiento de La Broog.

Eficiencia Catalítica

Reacción homogénea: La Fig. 1 presenta los datos de composición de la mezcla de alimentación. Como puede apreciarse no existe evidencia de reacción en fase homogénea por lo que en lo adelante se asume que toda la conversión del etanol y del agua ocurre sobre el lecho de catalizador.

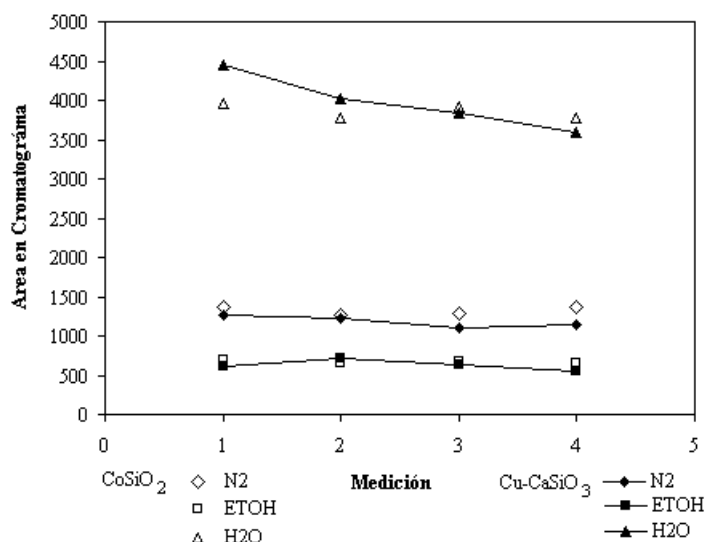


Figura 1. Composición de mezcla vaporizada. T = 600 °C, P = 1atm, R_{AE} = 5.5

Tabla 2. Ajuste de modelos cinéticos del proceso de adsorción

| Modelo | Parámetros Cinéticos | Ion (Cu ²⁺) | (Ion Co ²⁺) |
|--------------|---|---------------------------------|---------------------------------|
| Primer Orden | - | R ² = 95% | R ² = 32% |
| Nicol | - | R ² = 95% | R ² = 32% |
| Flemming | k ₆ = 1.96*10 ⁻⁶ ± 0.83 10 ⁻⁶ n = 0.45 ± 0.06 | ± 95%NC R ² = 96% | ± 95%NC R ² = 97% |
| Dixon | - | R ² = 95% | R ² = 82% |
| Lagergreen | k ₇ = 0.03 ± 0.0017 n = 1 ± 0.073 | R ² = 29% | ± 95%NC R ² = 96% |
| La Broog | K = 1.78*10 ⁻⁶ ± 0.72*10 ⁻⁶ n = 0.53 ± 0.032 | ± 95%NC R ² = 99% | ± 95%NC R ² = 97% |

Conversión de etanol: La conversión de etanol para el catalizador de CoSiO_2 es 100% durante todo el periodo de prueba sin apreciarse indicios de desactivación. El Cu-CaSiO_3 es menos estable que el CoSiO_2 y además muestra una leve caída en la conversión de etanol producida supuestamente por la deposición de carbón whisker en la superficie catalítica (Fig. 2). Según (Marino et al., 2004, Alberton et al., 2007) los catalizadores de Cobre favorecen la formación de acetaldehído y este a su vez, la deposición de carbón por la ruta de los intermediarios carboxílicos.

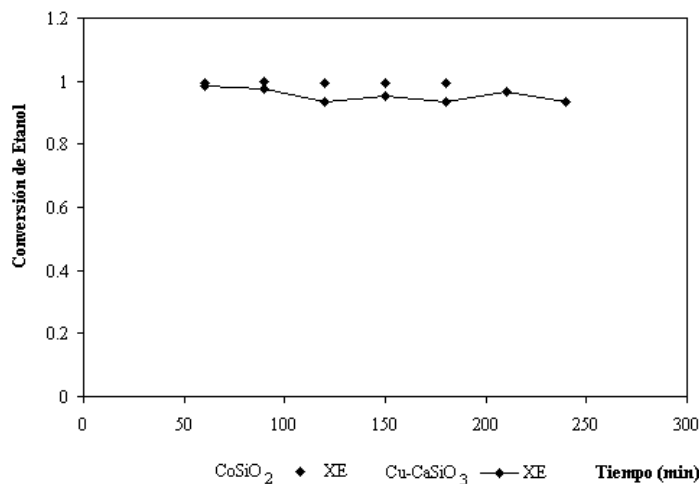


Figura 2. Conversión de etanol.
 $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $R_{AE} = 5.5$

Selectividad: En las Figs. 3 y 4 se pueden observar los datos de selectividad para ambos catalizadores. El catalizador de CoSiO_2 es sensiblemente más selectivo a la producción de hidrógeno y monóxido de carbono que el Cu-CaSiO_3 . Además se tienen evidencias de la producción de acetaldehído presumiblemente por la deshidrogenación sobre sitios de Cobalto reducido (Co^{2+}_{red}). Considerando estos resultados podría asumirse que el agua y el etanol se adsorben sobre sitios de Cobalto, para posteriormente reaccionar y producir CH_3CHO , H_2 y CO , según el siguiente mecanismo:

Mecanismo de Reacción sobre CoSiO_2

Primera etapa: Producción de intermediarios

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \theta \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^*$: Adsorción de etanol

$\text{H}_2\text{O} + 2\theta \rightarrow \text{H}^* + \text{HO}^*$: Adsorción disociativa de Agua

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + 2\theta$:

Deshidrogenación de etanol adsorbido

Segunda etapa: Descomposición de Intermediarios

$\text{CH}_3\text{CHO} + \theta \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}^*$: Adsorción de acetaldehído

$\text{CH}_3\text{CHO}^* \rightarrow \text{CH}_4^* + \text{CO}$: Descomposición de acetaldehído

$\text{CH}_4^* + \text{H}^* + \text{HO}^* \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO} + 3\theta$: Reformación de metano

Los niveles de acetaldehído producidos sobre el Cu-CaSiO_3 corroboran la hipótesis de que la deshidrogenación del etanol y la adsorción disociativa del agua ocurren en los sitios de Cobre. La selectividad que tiene el catalizador por el acetaldehído es marcadamente superior al etileno, debido a que el carácter básico del soporte no promueve la deshidratación. El mecanismo de reacción propuesto por (Marino et al., 2004) puede ser utilizado para describir los pasos reaccionantes que toman lugar durante este proceso.

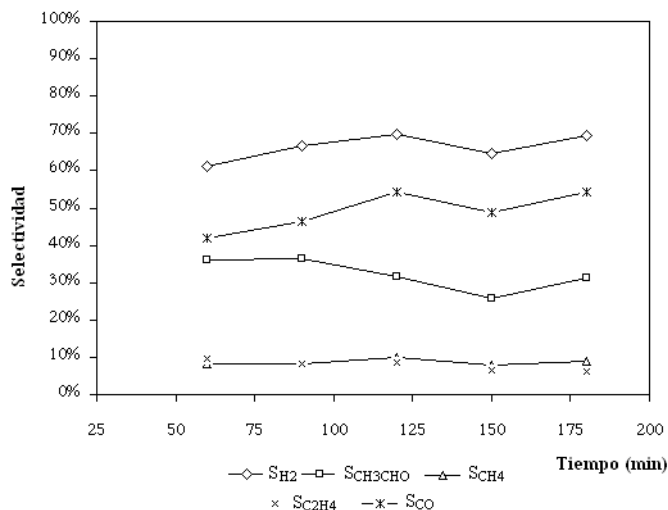


Figura 3. Selectividad sobre catalizador de CoSiO_2 .
 $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $R_{AE} = 5.5$

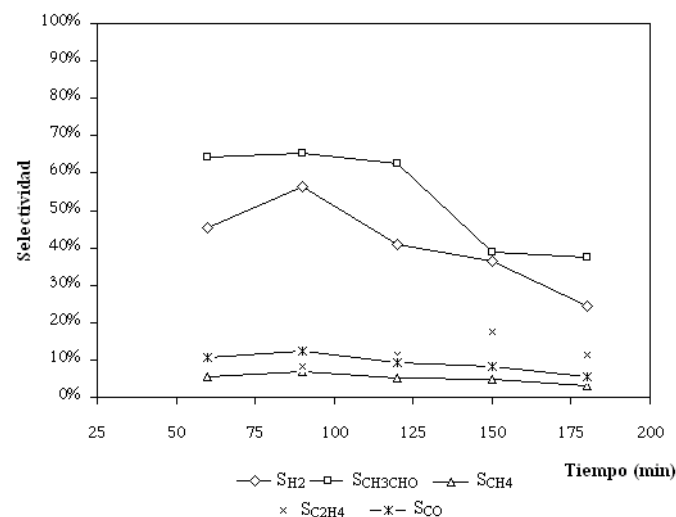


Figura 4. Selectividad sobre catalizador de Cu-CaSiO_3 .
 $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $R_{AE} = 5.5$

CONCLUSIONES

Se propone un mecanismo reaccionante que describe la reformación de etanol con vapor sobre catalizadores de CoSiO_2 . Además en el trabajo se evalúa la actividad de un nuevo material catalítico (Cu-CaSiO_3) en el reformado de etanol y se corrobora el mecanismo de reacción superficial entre el etanol adsorbido y el agua después de su disociación superficial.

Los dos catalizadores evaluados convierten eficientemente el etanol a las condiciones de reacción evaluadas. Sin embargo las selectividades a CH_3CHO , CO y C_2H_4 permiten proponer la formulación de nuevos materiales bimetalicos para promover la ruptura de enlaces C-C.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al editor y a los árbitros por sus comentarios. Además se agradece a los proyectos CYTED (3303 y 332205) por el apoyo financiero y al LPC de la

Universidad de Buenos Aires por el apoyo en la fase experimental.

NOMENCLATURA

| | |
|-----------|---|
| T | Temperatura, °C |
| V | Velocidad de adsorción, mg/sL |
| K, k_i | Constantes características $i=(1,\dots,7)$ |
| C | Concentración final en solución, mg/L |
| t | Tiempo, s |
| C_o | Concentración inicial en solución, mg/L |
| q | Masa de adsorbato en soporte, mg/g |
| q^* | Carga máxima de soporte, mg/g |
| F^{in} | Flujo molar de entrada al reactor, kmols ⁻¹ |
| F^{out} | Flujo molar de salida del reactor, kmols ⁻¹ |
| X_E | Conversión de etanol, % |
| F_i | Flujo molar del componente i en el reformado, kmols ⁻¹ |
| S_i | Selectividad del componente i en el reformado, % |
| S_H | Selectividad a hidrógeno, % |
| NC | Nivel de confianza, % |
| P | Presión, atm |
| R_{AE} | Relación molar de alimentación, molAgua/molEtanol |
| | Sitio activo libre para adsorción |

BIBLIOGRAFIA

1. ALBERTON, A. L., SOUZA, M. & SCHMAL, M. (2007) Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, 123, 257-264.
2. DIAGNE, C., IDRISSE, H., PEARSON, K., GÓMEZ-GARCÍA, M. & KIENNEMANN, A. (2004) Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂. *C. R. Chimie*, 7, 612-622.
3. HAGA, F., T. NAKAJIMA, H. MIYA & MISHIMA, S. (1997) Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catalysis Letters*, 48, 223-228.
4. LIGURAS, D. K., KONDARIDES, D. I. & VERYKIOS, X. E. (2003) Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, 345 - 354.
5. LLORCA, J., J. SALES, N. HOMSA & RAMÍREZ, P. (2002) Efficient Production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. *Journal of Catalysis*, 209, 306-317.
6. LLORCA, J., RAMÍREZ, P., J. DALMON, J. SALES & N. HOMSA (2003) CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts Effect of the metallic precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, 355-369.
7. MARINO, F., BOVERI, M., BARONETTI, G. & LABORDE, M. (2001) Hydrogen production from steam re-

forming of bioethanol using Cu/Ni/K/Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 665-668.

8. MARINO, F., BOVERI, M., BARONETTI, G. & LABORDE, M. (2004) Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 67-71.
9. MINTEER, S. D. (2007) *Alcoholic Fuels: An Overview. Sect. Application of Alcoholic fuels*, Taylor and Francis Group.
10. NI, M., LEUNG, D. Y. C. & LEUNG, M. K. H. (2007) A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3238-3247.