

Catalizadores estructurados de Pt/CeO₂ para reformado de etanol:

Efecto de la morfología y del CeO₂ coloidal como aglutinante

Oriana Echenique^{a,b}, Oihane Sanz^c, Francisco Javier Echave^c, Mario Montes^c, Vicente Cortés Corberán^{a,*}

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Madrid, España 28049.

^b Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela 1086.

^c Universidad del País Vasco (UPV/EHU), San Sebastián, España 20018.

E-mail: Echenique.oriانا@gmail.com, javier.echave@ehu.es, oihane.sanz@ehu.es, mario.montes@ehu.es, vcortes@icp.csic.es.

Resumen

El uso de catalizadores en reactores estructurados (monolitos o microcanales) requiere el uso de aglomerantes para su depósito y modifica su configuración espacial. Se ha investigado el efecto de ambos factores en el desempeño catalítico, la desactivación y la regeneración de un catalizador Pt/CeO₂ para el reformado al vapor de etanol, usando CeO₂ coloidal como aglomerante. Ambos factores producen efectos contrapuestos: aunque la adición del aglomerante reduce la actividad y acelera la desactivación en catalizadores granulados, el depósito en las paredes del reactor da lugar a una mayor estabilidad de la actividad y una mejor regenerabilidad mediante tratamientos de oxidación. Esta mejora observada en el catalizador monolítico podría deberse a diferencia en la difusividad de reactantes y productos en la capa fina del depósito catalítico en comparación con el sólido granulado.

Palabras clave: Reformado de etanol; Producción de hidrógeno; Catalizadores estructurados; Uso de aglomerantes (*binders*); Desactivación; Regeneración de catalizadores

1. Introducción

El uso de reactores de microcanales (RMC) facilita la portabilidad de la producción de hidrógeno en aplicaciones móviles, ya que permite flexibilizar la producción con mejor control y mayor seguridad. En los RMC el catalizador se deposita en las paredes internas de los canales, lo que requiere usar aglomerantes (*binders*) para lograrlo. Por otra parte, dicho depósito imposibilita el poder reemplazar el catalizador si éste se desactiva o deteriora, lo cual, unido a la complejidad y alto coste de su construcción, convierte la estabilidad y la regeneración del catalizador en factores críticos para su uso en RMC.

El reformado de etanol (RE) es el proceso que puede producir la mayor cantidad de hidrógeno a partir del alcohol (hasta 6 moles de H_2 por mol de etanol) [1]. Estudios previos con diversos tipos de catalizadores [2, 3] han mostrado que los catalizadores Pt/CeO₂ son muy activos y estables para el RE, por lo que son un buen candidato para recubrimiento de RMC. La selección de la composición del catalizador se realizó, como es habitual, con catalizador en grano en reactor de lecho fijo. Pero su uso en reactores estructurados tipo RMC o monolito requiere su modificación con un aglomerante, e implica un cambio en su disposición espacial, lo que puede influir en el rendimiento del proceso debido al cambio de las condiciones fluidodinámicas en el reactor.

El objetivo de este trabajo es discernir los efectos que sobre su comportamiento catalítico producen la incorporación del aglomerante y el depósito del catalizador en las paredes de un reactor estructurado. Para ello se ha investigado la actividad y la estabilidad del catalizador con dos morfologías diferentes: granulada (en un reactor de lecho fijo) y como recubrimiento de un monolito metálico. Para su empleo como recubrimiento de la pared del monolito se ha empleado óxido de cerio coloidal como aglomerante. Para distinguir ambos efectos se ha investigado también el catalizador con aglomerante usado en el monolito en forma granular.

2. Sección experimental

El catalizador Pt/CeO₂ (1,2 % Pt en peso) en grano se preparó por impregnación del soporte óxido de cerio con una solución etanólica de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, seguida de calcinación a 400 °C (2 h) [1]. Para la construcción del soporte estructurado se ha utilizado un acero ferrítico generador de alúmina (Fecralloy®). El micro-monolito, con dimensiones L=3 cm, \varnothing =1,6 cm y 1330 cpsi, se preparó a partir

de láminas lisas y corrugadas enrolladas axialmente (Fig. 1A), y fué pretratado a 900 °C durante 22 h, lo que causa una migración parcial del aluminio a la superficie formando una capa de alúmina de alta rugosidad que mejora adherencia de los catalizadores en el soporte (Fig. 1B).

El catalizador monolítico se preparó por inmersión (*washcoating*) del monolito en una suspensión del catalizador y óxido de cerio coloidal (NYACOL®) en alcohol polivinílico y ácido acético [4], seguido de calcinación a 400 °C (2 h). Una porción de dicha suspensión (Pt/CeO₂+CeO₂) se calcinó, molió y tamizó como el Pt/CeO₂ para obtener la muestra granulada (G).

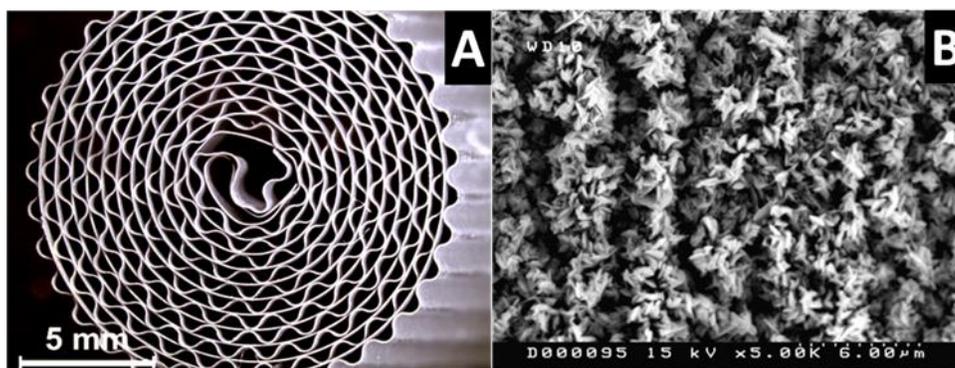


Fig. 1. Soporte estructurado del catalizador monolítico antes (A) y después (B) del tratamiento térmico para mejorar la adherencia del catalizador

Todos los catalizadores, prerreducidos “in situ” con H₂ (30 cm³/min) a 500 °C (1 h), se evaluaron para RE a 700 °C y presión atmosférica con mezcla etanol:agua:helio en razón molar 2,2:13,4:84,4, (razón etanol:agua = 1:6) con una razón W/F= 0,3 g Cat.h/g EtOH en un equipo Microactivity Reference (PID Eng&Tech) empleando dos reactores de acero: las muestras granuladas (tamaño de grano 0,25-0,42 mm, diluidas con SiC en razón 1:6 en volumen) en uno de 9 mm de diámetro, y el monolito en otro de 17 mm de diámetro. A efectos comparativos la masa de los catalizadores en grano fue la misma que la carga de catalizador en el monolito ensayado. La extensión de la reacción homogénea en fase gas se evaluó sustituyendo el lecho catalítico (o el monolito) por partículas de SiC. Reactivos y productos se analizaron en línea por cromatografía de gases en un equipo Varian Star 3040X, mediante dos columnas (tamiz molecular y Porapak QS) y detector de conductividad térmica. La conversión de etanol y el rendimiento (R_i) de compuestos carbonados se calculó en función del número de átomos de C; el de hidrógeno (R_{H₂}), considerando que el 100% corresponde a 6 moles H₂ por mol etanol, que es el máximo obtenible en la reacción estequiométrica (CH₃CH₂OH + 3 H₂O → 6 H₂ + 2 CO₂).

3. Resultados y discusión

Los estudios previos realizados en nuestro grupo han demostrado que la estabilidad de la actividad del Pt/CeO₂ dependen tanto de la temperatura de reacción como de la razón etanol:agua, siendo máxima para una temperatura de 700 °C y una razón etanol:agua = 6 como mínimo [3]. Por ello se eligieron estas condiciones para el presente estudio. En estas condiciones, la reacción homogénea es importante y alcanza conversiones de etanol (C_{EtOH}) del 20 % en el reactor estrecho y del 68 % en el ancho, aunque en ambos se produce un R_{H₂} < 6 %. El producto mayoritario fue acetaldehído en ambos reactores, seguido de eteno en ambos y CO en el grueso.

Con los catalizadores en grano, la conversión de etanol (C_{EtOH}) inicial es del 100%, pero decae con el tiempo de reacción (Fig. 2). La adición del aglomerante causa una caída mucho mayor y más rápida. Esta menor actividad del Pt/CeO₂+CeO₂ (G) no es proporcional al menor contenido en Pt (un 18% menos, por la adición del CeO₂ coloidal), ya que ensayos realizados con menor masa del Pt/CeO₂ (W/F= 0,12 g Cat.h/g EtOH), esto es, con la mitad de Pt total que en la muestra Pt/CeO₂+CeO₂ (G), muestran mayor actividad a lo largo del tiempo.

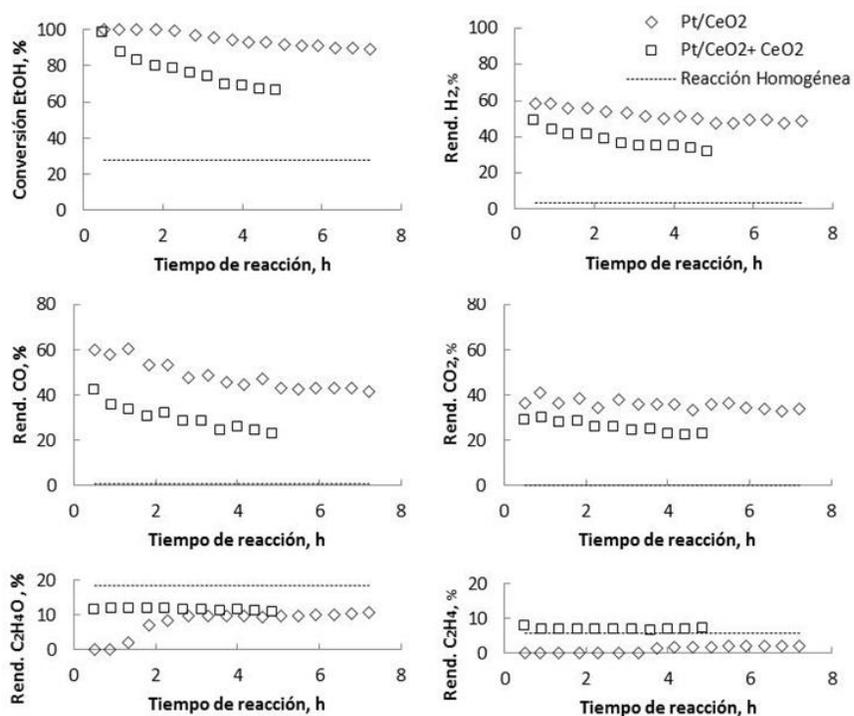


Fig. 2. Evolución del RE sobre catalizadores en grano en función del tiempo de reacción.

Por el contrario, cuando la misma cantidad de $\text{Pt/CeO}_2+\text{CeO}_2$ se deposita sobre las paredes del monolito, su actividad, su R_{H_2} y estabilidad frente a la desactivación son muy superiores que en grano (Fig. 3), lo que resulta en R_{H_2} similares al catalizador original en grano, aunque su contenido en Pt es un 18% menor. Similares efectos positivos del depósito del catalizador como capa fina en reactores estructurados han sido reportados en el reformado de glicerina sobre catalizadores de $\text{NiSn/Al}_2\text{O}_3$ [5], y en el RE sobre Pt/CeO_2 usando alúmina coloidal como aglomerante [6].

Como la causa más probable de desactivación es la formación de residuos carbonosos, se ensayó la regeneración del catalizador Pt/CeO_2 en grano y en el monolito, mediante oxidación con mezcla 10 % O_2 en He, a 450°C durante 1 h. Con el catalizador en grano se recuperan parcialmente la actividad y el R_{H_2} , un 80% de los valores alcanzados con la muestra inicial a igual tiempo de reacción. Sin embargo con el catalizador monolítico se recupera el 100% de su actividad, obteniéndose el mismo R_{H_2} a igual tiempo de reacción que antes de la regeneración.

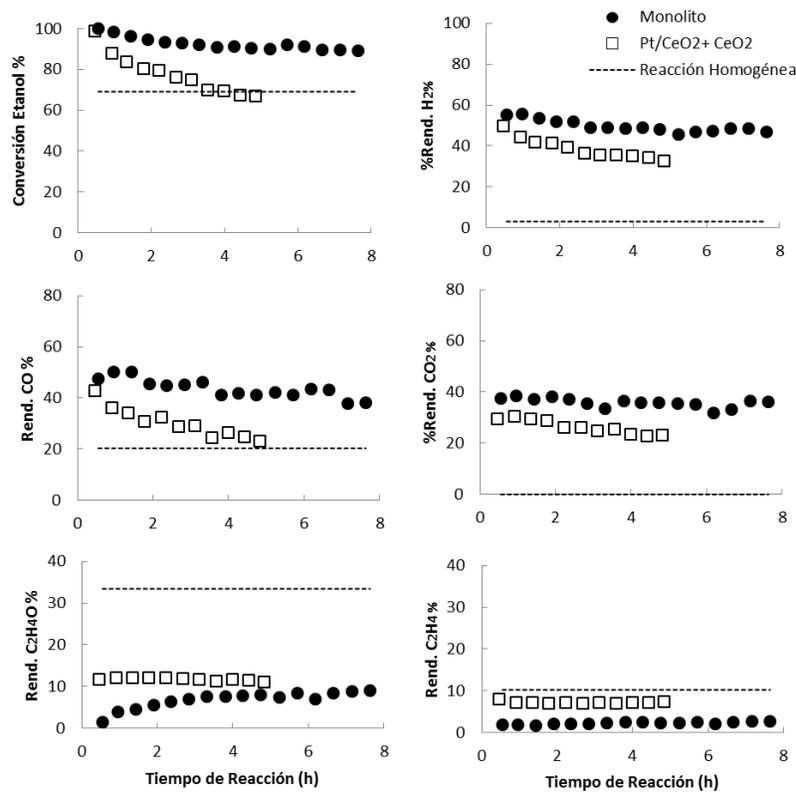


Fig. 3. RE sobre catalizadores $\text{Pt/CeO}_2+\text{CeO}_2$ en grano y en monolito. La línea discontinua indica la reacción homogénea en reactor grueso.

Ambos fenómenos (mejor estabilidad y mayor regenerabilidad en el monolito) pueden ser consecuencia de la mejor accesibilidad de los centros activos en la capa delgada (unas 13 μm) del monolito que en el grano, cuyo tamaño es de 250-420 μm .

4. Conclusiones

El desempeño de catalizadores Pt/CeO₂ en el RE, así como su estabilidad y regenerabilidad dependen no sólo de su composición química sino también de su conformación espacial. Su depósito en capa fina sobre paredes de reactores estructurados mejora estas propiedades, al favorecer la accesibilidad de los reactantes a los centros activos, lo que favorece las expectativas de su uso en este tipo de reactores para la producción de H₂ en aplicaciones móviles.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a J. A. Carretero (ICP) y R. Valenzuela (CIEMAT) por su apoyo técnico. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CTQ2012-32928 del MICINN (España).

6. Referencias

1. J. Llorca, V. Cortés Corberán, N. J. Divins, R. Olivera Fraile, E. Taboada, *Hydrogen from Bioethanol*, en *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety* (Elsevier Sci. & Technol. 2013), p. 135-169.
2. R. Olivera Fraile, V. Cortés Corberán, en *Europacat IX Book of Abstracts* (2009), P8-96.
3. R. Olivera, Tesis Doctoral. UAM, Madrid (2012).
4. L.C. Almeida, F.J. Echave, O. Sanz, M.A. Centeno, G. Arzamendi, L.M. Gandia, E.F. Sousa-Aguilar, J.A. Odriozola, M. Montes, *Chem. Eng. J.* **167**, 536 (2011).
5. L.F. Bobadilla, A. Álvarez, M.I. Domínguez, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, M. Montes, J.A. Odriozola, *Applied Catalysis B: Environmental* **123–124**, 379 (2012).
6. M. Morales, O. Sanz, F.J. Echave, M. Montes, V. Cortés Corberán, en *SECAT'13 Libro de Actas* (2013), O46, p. 109-110.