

REFORMADO CON VAPOR DE COMPUESTOS MODELOS DE LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS EMPLEANDO CATALIZADORES DE NI SOPORTADOS SOBRE CARBONES ACTIVADOS

Paula Cabrera-Reyes*, José Palomo, Behnam Hosseinzai, Francisco José García-Mateos, Ramiro Ruiz-Rosas, Juana María Rosas, José Rodríguez-Mirasol, Tomás Cordero

^a Universidad de Málaga, Andalucía Tech, Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingenierías Industriales, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, España

**E-mail: paulacabrera@uma.es*

Palabras clave: reformado con vapor; carbones activados; líquidos de pirólisis; fósforo

Introducción

Una de las vías más prometedoras para la obtención de hidrógeno verde consiste en el reformado con vapor de agua de los líquidos obtenidos mediante pirólisis de residuos biomásicos. En este proceso se utilizan habitualmente catalizadores de níquel soportados en alúmina o sílice. El empleo de soportes de base carbonosa sería de interés por su mayor porosidad, área específica y química superficial y, sobre todo, por la posibilidad de ser obtenidos por los mismos residuos biomásicos. En este trabajo se propone estudiar el reformado de compuestos modelo de líquidos de pirólisis empleando catalizadores de níquel soportados sobre carbón activado obtenido por activación química con H_3PO_4 de residuos biomásicos, analizando el efecto de los grupos de P en la actividad catalítica y estabilidad.

Experimental

El soporte PS3P se obtuvo mediante activación química de cáscara de pistacho con H_3PO_4 a 500 °C usando una relación agente activante–materia prima de 3/1. El contenido en P del carbón obtenido se redujo mediante un tratamiento en H_2 a 600 °C durante 2 h, dando lugar a la muestra PS3LP. Además, se preparó otro soporte a partir de la gasificación del mismo precursor carbonoso con CO_2 a 800 °C (PSG). A los tres soportes se les incorporó un 10% de Ni por el proceso de humedad incipiente empleando una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, seguido por un tratamiento térmico en atmósfera de N_2 a 700 °C.

Los catalizadores fueron evaluados en el reformado con vapor de agua de una mezcla de acetona, etanol y ácido acético (como compuestos modelos de los líquidos de pirólisis). La concentración de cada reactivo fue de un 0.75%v, mientras que la relación molar vapor-carbono se estableció en su valor estequiométrico. La reacción tuvo lugar a lo largo de 12 h en un reactor tubular de lecho fijo a 700 °C empleando 50 mg de catalizador y un tiempo espacial de $50 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$. Se estudió el efecto de una reducción de los catalizadores con H_2 a 600 °C previamente a la reacción. El rendimiento a H_2 se calculó respecto a los moles de H introducidos.

Resultados y discusión

El A_{BET} y volumen de microporo (V_{micro}) de todos los catalizadores presentan valores similares, aunque el volumen de mesoporo (V_{meso}) del carbón gasificado (PSG) es notablemente menor respecto al de los carbones activados químicamente (Tabla 1). Las cargas de níquel en los catalizadores fueron muy similares, rondando el 10 % teórico, determinado por XRF. El análisis XRD reveló la presencia de níquel metálico en el

catalizador PSG, así como la formación de fosfuros de níquel en el PS3P, ambos confirmados por XPS. El tratamiento con H₂ al soporte PS3P redujo a la mitad el contenido en fósforo del soporte (0.25% para el PS3LP), observándose en el análisis de XRD la presencia de Ni metálico y especies de fosfuro de níquel.

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores soportados sobre carbones activos

| Muestra | A _{BET} m ² g ⁻¹ | V _{micro} cm ³ g ⁻¹ | V _{meso} cm ³ g ⁻¹ | P _{XRF} %masa |
|---------|--|---|--|---------------------------|
| PS3P | 985 | 0.32 | 0.82 | 0.50 |
| PS3LP | 935 | 0.32 | 0.73 | 0.25 |
| PSG | 940 | 0.36 | 0.06 | 0.00 |

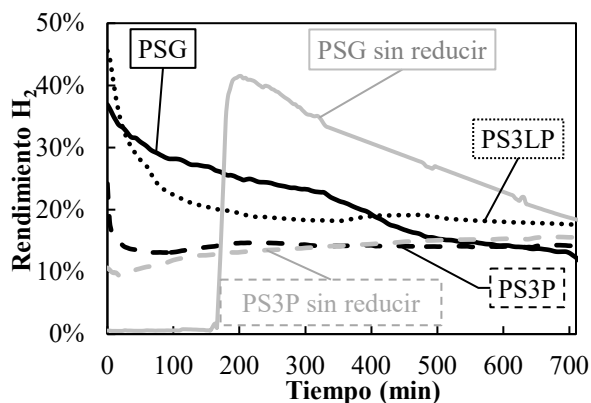


Figura 1. Rendimiento a H₂ durante la reacción a 700 °C

Los ensayos de reformado con vapor de agua de los compuestos modelo mostraron que, en ausencia de reducción previa a la reacción, el catalizador PSG requiere de un periodo de inducción de 3 h donde el níquel es reducido in situ, antes de comenzar a producir H₂, Figura 1. Ese periodo no se hace necesario en el catalizador PS3P, probablemente, debido a la presencia de especies de fosfuros de níquel. Cuando se realiza una reducción previa, el catalizador PSG presenta un mayor rendimiento inicial, seguido del PS3LP. Sin embargo, el catalizador PSG experimenta una fuerte desactivación con y sin reducción previa, mientras que el PS3P ofrece un rendimiento de H₂ muy estable durante todo el proceso con y sin reducción. En el caso del PS3LP, se observa una desactivación inicial rápida, manteniéndose en un nivel de rendimiento estable y similar al PS3P a partir de las 3 h. Estas diferencias en el comportamiento pueden estar relacionadas con la presencia de fosfuro de níquel como fase activa, observadas en los análisis de XRD.

Conclusiones

La presencia de fósforo en los soportes carbonosos modifica la fase activa de Ni, de manera que hace innecesaria la reducción de la fase activa previa a la reacción de reformado con vapor de agua de los líquidos de pirólisis. Aunque, inicialmente, el soporte carbonoso sin P produce mayor cantidad de hidrógeno, la desactivación de este catalizador es mucho más acusada. Los resultados sugieren que la presencia de fases activas de fosfuro de níquel proporciona una mayor estabilidad a largo plazo de los catalizadores.

Agradecimientos: Los autores agradecen al MICCIN (RTI2018-097555-B-100) y a la Junta de Andalucía (P18-RT-4592) el apoyo económico.