

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni USANDO SOPORTES CARBONOSOS TRATADOS A ALTA TEMPERATURA PARA EL REFORMADO CON VAPOR DE COMPUESTOS MODELO DE LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS

P. Cabrera-Reyes¹, F. J. García-Mateos¹, R. Ruiz-Rosas¹, J. M. Rosas¹, J. Rodríguez-Mirasol¹, T. Cordero¹

¹*Universidad de Málaga, Andalucía Tech, Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingenierías Industriales, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España*

paulacabrera@uma.es

Palabras clave: reformado con vapor, carbones activados, tratamiento térmico, pirólisis

Introducción

La dependencia actual de los combustibles fósiles y los problemas relacionados con su uso han derivado en un aumento de la demanda de hidrógeno verde como vector energético y materia prima industrial. En este contexto, el reformado con vapor de líquidos de pirólisis procedentes de residuos biomásicos supone una vía sostenible para su obtención. El empleo de soportes de base carbonosa procedentes de los mismos residuos mejora la sostenibilidad del proceso y permite desarrollar mayor área superficial y porosidad en el catalizador. Sin embargo, se ha observado la gasificación de los soportes carbonosos en las condiciones típicas de reacción. Con el fin de mejorar la resistencia a esta gasificación, se propone el tratamiento térmico de los carbones a alta temperatura.

Experimental

Se prepararon carbones activados mediante activación química de hueso de aceituna con H_3PO_4 a 800 °C, usando una relación másica agente activante-precursor de 2:1 (HAP) y por gasificación parcial de este precursor, previamente carbonizado, con CO_2 a la misma temperatura durante 18 h (HAG). A continuación, los carbones se sometieron a un tratamiento térmico (TT) a 1600 °C en atmósfera de N_2 y a los soportes carbonosos resultantes se les incorporó un 10 % de níquel mediante impregnación del precursor por humedad incipiente. Finalmente, se trataron a 700 °C en atmósfera inerte para formar la fase activa. La carga de níquel se determinó mediante XRF, recogiendo en la Tabla 1.

La actividad de los catalizadores obtenidos fue evaluada en un reactor continuo de lecho fijo en la reacción de reformado con vapor de ácido acético (2.25 %, v/v) como compuesto modelo de los líquidos de pirólisis, en la que se mantuvo la relación molar H_2O/C en el valor estequiométrico. La reacción se llevó a cabo a 600 °C y se empleó un tiempo espacial de $25 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$. Previamente, los catalizadores fueron reducidos *in situ* con ayuda de una corriente del 20 % de H_2 durante 2 h a 600 °C. El rendimiento a H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y etileno está referido a los moles de H y C introducidos, respectivamente.

Resultados y discusión

Los catalizadores obtenidos presentan un elevado desarrollo poroso, con un mayor valor de microporosidad (V_{micro}) y área superficial (A_{BET}) en los catalizadores derivados de HAG y una mayor mesoporosidad (V_{meso}) en los preparados a partir de la serie HAP, Tabla 1. El tratamiento térmico solo provocó una ligera contracción de los poros de los soportes carbonosos y los catalizadores derivados de ellos, exceptuando la mesoporosidad del HAPTT-Ni, con una disminución de 50 % respecto a HAP-Ni.

Los análisis por difracción de rayos X (XRD) revelaron la presencia de níquel metálico, generado por reducción carbotérmica con el soporte, en el catalizador HAG-Ni y la formación de fosfuros de níquel en el HAP-Ni por la presencia de fósforo en el

soporte HAP. El tratamiento a alta temperatura aumenta el orden estructural, disminuyendo la reactividad del soporte, como indica el notable incremento en la temperatura de oxidación que muestran los perfiles de termogravimetría diferencial (DTG) en aire de HAP frente a HAPTT, Figura 1. También causa una disminución en el contenido en heteroátomos (oxígeno y/o fósforo) de los soportes. En consecuencia, no se observa formación de fosfuros de níquel en HAPTT-Ni, y la capacidad para carborreducir de HAGTT es menor, detectándose cristales de óxido de níquel por XRD, Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros texturales, tamaño de cristal y porcentaje de Ni de los catalizadores

	Adsorción-desorción de N ₂				Tamaño de cristal (XRD)			XRF
	ABET (m ² ·g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ ·g ⁻¹)	Ni ⁰ (nm)	NiO/Ni ₂ O ₃ (nm)	Ni ₃ P (nm)	% Ni (-)
HAP-Ni	1213	0.879	0.561	0.319	-	-	23.1	9.9
HAPTT-Ni	1135	0.666	0.523	0.142	15.3	-	-	11.5
HAG-Ni	1542	0.837	0.610	0.227	8.4	-	-	9.6
HAGTT-Ni	1336	0.757	0.544	0.206	9.8	13.6	-	9.1

Cuando se emplearon en la reacción de reformado de ácido acético a 600 °C, todos los catalizadores presentaron conversiones superiores al 50%, aumentando con el TOS hasta alcanzar valores cercanos al 100% tras 3-4 horas, de forma similar al comportamiento mostrado para HAPTT-Ni en la Figura 2. Tras 12 horas de reacción, se apreció ganancia de masa en los catalizadores usados. Este aumento de masa seguía el orden HAPTT-Ni>HAPGTT-Ni>HAP-Ni>HAG-Ni. El análisis DTG de los catalizadores usados reveló que el aumento de masa se debe a la formación de coque, más reactivo que el soporte carbonoso del catalizador (Figura 1). También confirmó una mayor pérdida del soporte carbonoso en HAG-Ni, probablemente por su baja resistencia a la gasificación.

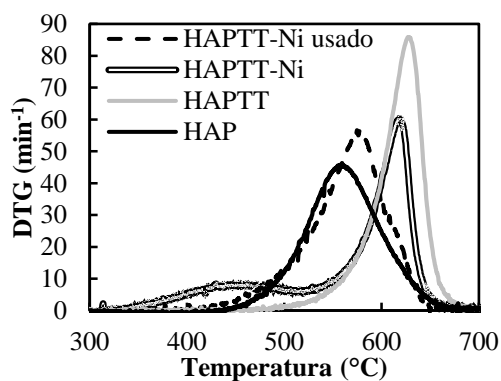


Figura 1. Perfiles normalizados de DTG en aire.

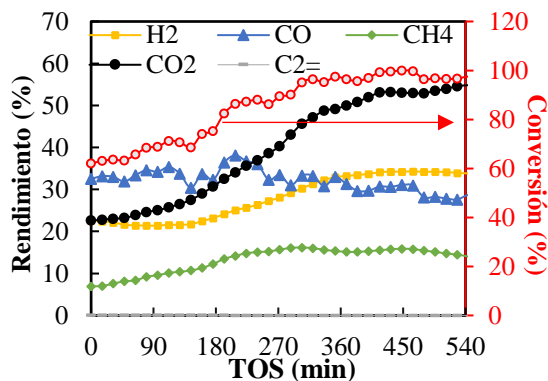


Figura 2. Distribución de productos en la reacción usando el catalizador HAPTT-Ni.

El análisis de los gases a la salida del catalizador HAPTT-Ni mostró que, además de no haber indicios de desactivación, el rendimiento a H₂, CH₄ y, en especial, a CO₂ durante la reacción catalizada por el catalizador HAPTT-Ni aumenta con el tiempo, mientras que la concentración de CO disminuye ligeramente (Figura 2). Esta tendencia, que puede atribuirse a una mayor contribución de las reacciones de *water gas shift* y metanación, permite que la relación H₂/CO crezca durante la reacción. En conclusión, el tratamiento a alta temperatura permite obtener catalizadores que permanecen activos y selectivos hacia los productos de interés durante tiempos largos de reacción, haciendo que los soportes preparados sean más resistentes a la gasificación.

Agradecimientos: Esta investigación ha sido financiada a través del proyecto TED-2021-131324B-C21 por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea “Next GenerationEU”/PRTR). P. C. R. agradece la financiación a la Universidad de Málaga.