

Efecto de la descomposición térmica en el reformado de glicerol con vapor de agua con catalizador de níquel

Miriam Yus, Jaime Soler, Javier Herguido, Miguel Menéndez

Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG)

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.

Tel. +34-976762707, Fax +34-976762043, e-mail: miryusm@unizar.es

Abstract

En la presente investigación se plantea valorizar glicerol mediante reformado con vapor de agua para obtener hidrógeno empleando un catalizador activo y barato: Ni/Al₂O₃ [1]. Además, experimentos realizados sin catalizador revelan la importancia de la descomposición térmica del glicerol en la distribución de productos.

Introducción

En el proceso de obtención de biodiésel, se produce aproximadamente un 10 % en peso de glicerol [2]. Debido al incremento en la producción de biodiésel, se está generando tal excedente del polialcohol que el mercado no es capaz de absorberlo, por lo que su precio está disminuyendo [3]. Esto hace necesario buscarle nuevas aplicaciones, como la producción de hidrógeno, que resulta muy interesante ya que se pueden obtener hasta 7 moles de hidrógeno por mol de glicerol [4].

Experimental

Los experimentos de reformado de glicerol con vapor de agua se han llevado a cabo en un reactor de 10 mm de diámetro interno.

Los catalizadores ensayados se han preparado mediante impregnación incipiente con 1 % y 5 % en peso de Ni, a partir de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich 99,999 %), sobre un soporte comercial de γ -Al₂O₃ (Sasol, Puralox SCCa-150/200).

Para los experimentos en lecho fijo se ha cargado 1 g de catalizador y los ensayos en blanco se han realizado sin él. El glicerol (Panreac 99,5 %) y el agua destilada se han alimentado separadamente mediante dos bombas HPLC Shimadzu LC-10AT.

Las relaciones molares H₂O:C₃H₈O₃:N₂ ensayadas han sido de 9:1:1 y 3:1:1. El intervalo de temperatura estudiado abarca de 600 a 800 °C. La cantidad de coque generada se ha calculado por el

cierre de balance de carbono y cuantificado por análisis termogravimétrico (TGA).

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra el efecto de la temperatura sin uso de catalizador. El aumento de la conversión indica que se favorece la descomposición térmica del glicerol con la temperatura. Además, temperaturas elevadas incrementan la selectividad a productos gaseosos, así como el rendimiento a hidrógeno, que es principal producto de interés. Además, disminuyen las selectividades a líquidos y coque.

En la Figura 2 se presenta el efecto de la temperatura sobre la distribución de productos en experimentos realizados con catalizador 1 % Ni/Al₂O₃ en lecho fijo. Estos ensayos a distintas condiciones de operación permiten optimizar el proceso para obtener una alta conversión y mayor rendimiento a hidrógeno. El uso de catalizador favorece la obtención de hidrógeno.

No obstante destaca el alto grado de descomposición de glicerol a productos gaseosos en ausencia de catalizador a partir de 650 °C. Por lo que, en estas condiciones, la acción del catalizador resulta ser, principalmente, el reformado de los productos gaseosos resultantes de la descomposición térmica del glicerol.

En la Tabla 1 se recogen los efectos del catalizador y de la carga de metal activo en el mismo. Destacan varios aspectos: el aumento de rendimiento a hidrógeno, el incremento en la selectividad a CO₂ y la disminución hasta su desaparición de los C₂, así como de los líquidos. Incluso sin catalizador, se genera coque, que se acumula en las paredes del reactor.

Conclusiones

Estos ensayos explican el proceso llevado a cabo, así como los resultados que se están obteniendo en

reactores de lecho fijo, fluidizado y fluidizado de dos zonas. Se observa cómo se van mejorando las condiciones para llegar a maximizar la conversión de glicerol y el rendimiento a hidrógeno. Además, se está trabajando en regenerar el catalizador in situ para evitar la deposición de coque mediante un reactor de lecho fluidizado de dos zonas.

Referencias

[1] Iriondo, A. Barrio, V. L. Cambra, J. F. Arias, P. L. Guemez, M. B. Sánchez-Sánchez, M. C. Navarro, R. M. Fierro, J. L. G. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 11622.

[2] Chen, H. Ding, Y. Cong, N. T. Dou, B. Dupont, V. Ghadiri, M. Williams, P. T. *Renewable Energy* 36 (2011) 779.

[3] Adhikari, S. Fernando, S. Gwaltney, S. R. To, S. D. F. Bricka, R. M. Steele, P. H. Haryanto, A. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2875.

[4] Choi, Y. Kim, N. D. Baek, J. Kim, W. Lee, H. J. Yi, J. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 3844.

Tabla 1. Efecto catalítico a T = 650 °C y relación molar 3:1:1.

Catalizador	Conversión (%)	Rto. H ₂ (%)	S. CO (%)	S. CO ₂ (%)	S. CH ₄ (%)	S. C ₂ (%)	S. líquidos (%)	S. coque (%)
Ninguno	74,78	4,31	29,44	0,33	7,02	20,11	31,85	11,25
1 % Ni/Al ₂ O ₃	99,85	18,36	38,59	7,47	11,82	12,75	1,37	28,00
5 % Ni/Al ₂ O ₃	99,23	56,61	32,56	35,28	7,35	0,30	0,62	23,89

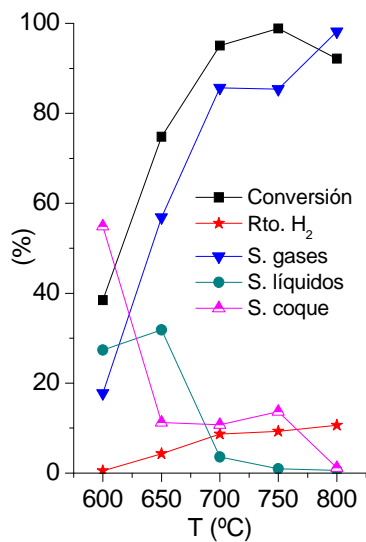


Figura 1. Efecto de la temperatura, sin catalizador, relación molar 9:1:1 y caudal de glicerol de 2,8 L/(h·kg de catalizador).

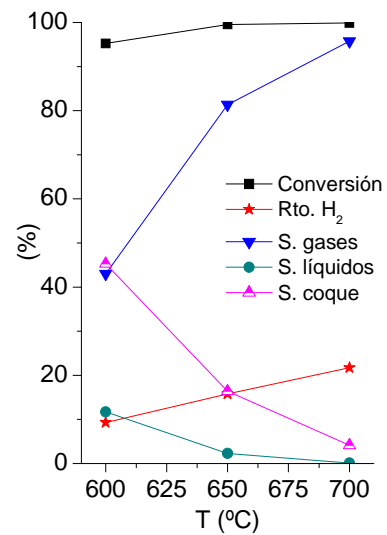


Figura 2. Efecto de la temperatura, con catalizador 1 % Ni/Al₂O₃, relación molar 9:1:1 y caudal de glicerol de 2,8 L/(h·kg de catalizador).