

Valorización de glicerol para obtener hidrógeno en diferentes tipos de reactores

Míriam Yus, Jaime Soler, Javier Herguido, Miguel Menéndez

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (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

Resumen

Se ha llevado a cabo la valorización de glicerol mediante reformado con vapor de agua para obtener hidrógeno utilizando un catalizador de Ni/Al₂O₃. Se ha conseguido operar en continuo de forma estable, superando las limitaciones de los reactores convencionales de lecho fijo y fluidizado, mediante el uso de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas.

Introducción

Durante la obtención de biodiésel, se produce aproximadamente un 10 % en peso de glicerol. Debido al reciente incremento en la producción de biodiésel, se genera un excedente de glicerol, lo que hace necesario buscarle nuevas aplicaciones, como la producción de hidrógeno [1-3].

Procedimiento experimental

Para llevar a cabo los experimentos de reformado de glicerol con vapor de agua se ha diseñado una planta a escala de laboratorio dónde se puede operar indistintamente con un reactor de lecho fijo (RLF), lecho fluidizado convencional (RLFC) o lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) [4].

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).

Las cantidades de catalizador empleadas han sido: 1 g, 10 g y 34,5 g para RLF, RLFC y RLFDZ, respectivamente. El glicerol (Panreac 99,5 %) y el agua destilada se han alimentado mediante dos bombas HPLC Shimadzu LC-10AT.

Las relaciones molares H₂O:C₃H₈O₃:N₂ ensayadas han variado desde 3:1:1 hasta 1:1:1, a una temperatura de 650 °C. Además, se han empleado tres agentes regenerantes distintos: H₂O, O₂ y CO₂.

Los gases a la salida se analizan en línea mediante un cromatógrafo de gases Varian CP-3800, mientras que los líquidos producidos se recogen cada 20 minutos, para analizarlos posteriormente con un CG-GM QP 2010 Ultra Shimadzu.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra el aumento de rendimiento a hidrógeno por efecto del catalizador y por un incremento en la carga del metal activo del mismo. Por ello se ha seleccionado el catalizador 5 % Ni/Al₂O₃ para desarrollar el estudio de otras variables.

En RLF, al aumentar el caudal o bajar la relación molar agua:glicerol, se genera una elevada cantidad de coque, el cuál va bloqueando el sistema y generando sobrepresión, lo que obliga a detener el proceso en tiempos cortos de reacción.

En el RLFDZ se introduce un agente regenerante y se crea una zona de reacción y una de regeneración. El regenerante consume el coque generado durante el proceso. En la Figura 2 se muestra cómo la cantidad de coque va aumentando al incrementar el caudal y disminuir la relación molar agua:glicerol aun en el caso de un RLFDZ. De ahí que trabajar con estos valores suponga un reto.

En RLFDZ se introducen diferentes agentes regenerantes: H₂O, O₂ y CO₂. Así se logra trabajar con caudales altos, bajas relaciones molares agua:glicerol, sin sobrepresión y durante un mayor periodo de operación. En RLFC, se consigue alargar el tiempo de reacción con respecto al RLF. Sin embargo, no se logra un sistema estable debido a la generación de coque. El coque va desactivando el catalizador y generando sobrepresión en el sistema, lo que acaba forzando la parada de la operación. En la Figura 3, se aprecia una comparativa para RLFC y RLFDZ para unas mismas condiciones de trabajo. En RLFC, el catalizador va perdiendo su actividad, lo que se refleja en una disminución en la

producción de hidrógeno y un aumento del CO y CH₄. Por el contrario, en el RLFDZ se observa que el proceso es estable y se obtienen valores de concentración de hidrógeno próximos a los calculados para el equilibrio termodinámico mediante el simulador *Hysys*.

En la Figura 4 se muestra el rendimiento a hidrógeno con diferentes agentes regenerantes durante el proceso (RLFDZ): CO₂ y O₂. El CO₂ ofrece valores más próximos a los descritos para el equilibrio y más estables, ya que el O₂ posee tal carácter oxidante que desactiva el catalizador.

Conclusiones

Se han superado las limitaciones de un reactor de lecho fijo y un lecho fluidizado, mediante la utilización de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas. Se obtiene un elevado rendimiento a hidrógeno. Se ha logrado operar con bajas relaciones molares agua:glicerol. Finalmente, se ha conseguido emplear diferentes agentes regenerantes y así operar en continuo de forma estable.

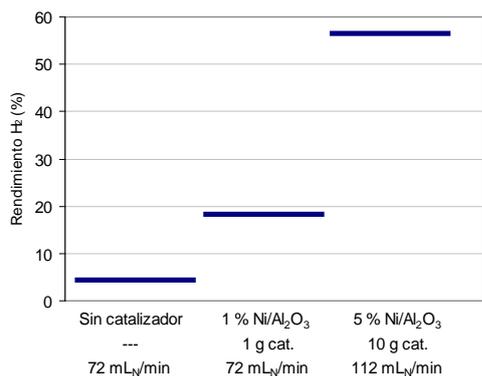


Figura 1. Rendimiento a H₂ a T = 650 °C y relación molar 3:1:1.

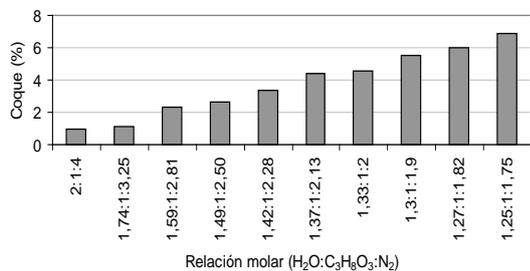


Figura 2. Variación del porcentaje de coque depositado sobre el catalizador, con la relación molar de reactivos en un RLFDZ a 650 °C, variando el caudal de 80 a 182 mL_N/min, 4 horas de reacción.

Referencias

- [1]. CHEN, H., DING, Y., CONG, N. T., DOU, B., DUPONT, V., GHADIRI, M. and WILLIAMS, P. T. A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental. *Renewable Energy*. 2011, 36(2), 779-788.
- [2]. ADHIKARI, S., FERNANDO, S., GWALTNEY, S. R., TO, S. D. F., BRICKA, R. M., STEELE, P. H. and HARYANTO, A. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007, 32(14), 2875-2880.
- [3]. CHOI, Y., KIM, N. D., BAEK, J., KIM, W., LEE, H. J. and YI, J. Effect of N₂O-mediated calcination on nickel species and the catalytic activity of nickel catalysts supported on γ-Al₂O₃ in the steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, 36(6), 3844-3852.
- [4]. HERGUIDO, J., MENÉNDEZ, M. and SANTAMARÍA, J. On the use of fluidized bed catalytic reactors where reduction and oxidation zones are present simultaneously. *Catalysis Today*. 2005, 100(1-2), 181-189.

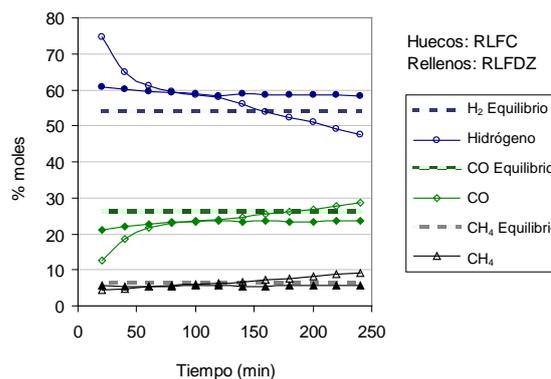


Figura 3. Porcentaje molar de productos más representativos. RLFC vs RLFDZ, 5% Ni/Al₂O₃, T = 650 °C, relación molar 1,25:1:1,75, caudal 182 mL_N/min.

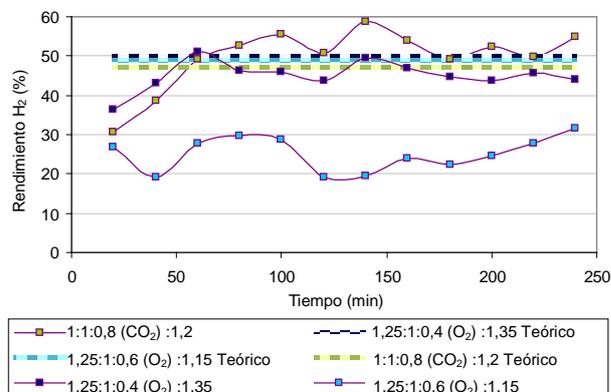


Figura 4. Rendimiento a H₂. CO₂ como regenerante vs O₂. RLFDZ, 5% Ni/Al₂O₃, T = 650 °C, caudal 182 mL_N/min.