

**REFORMACIÓN DE ETANOL COMBINADA CON ABSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>  
PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

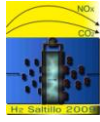
B. B. Beltrán-Piña, M. D. Delgado-Vigil, J. M. Salinas-Gutiérrez, A. López-Ortiz, V. Collins-Martínez.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C, Depto. de Química de Materiales.  
Miguel de Cervantes 120, CP 31109, Chihuahua, Chih., México.  
Tel: (614) 4391129, fax (614) 4391130, e-mail: bogdan.beltran@cimav.edu.mx

RESUMEN

Se ha estudiado la reacción de reformación de etanol combinada con la carbonatación de un óxido metálico para la producción de hidrogeno con captura de CO<sub>2</sub> en un solo paso. Se utilizó una mezcla de un catalizador compuesto de 10 %wt Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un material absorbente de CO<sub>2</sub>, tal como: CaO\*MgO (dolomita calcinada) y Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (zirconato de sodio). Los materiales sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM), y área superficial (isoterma BET). Se obtuvo un catalizador con fase activa bien dispersa y con área superficial de 170 m<sup>2</sup>/gr. La evaluación de la reacción de reformación de etanol con vapor se realizó considerando un sistema transiente y en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable donde se introdujeron las mezclas del catalizador y de los absorbentes de CO<sub>2</sub>; la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 600°C, con una relación de alimentación de agua/alcohol de 6:1. La cuantificación de los gases producidos durante la reacción (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub>) se efectuó mediante cromatografía de gases. Se observó un aumento en la selectividad a hidrógeno al agregar el absorbente en la cama catalítica de 85% a 98% con dolomita y a 97% con zirconato de sodio. Así mismo se obtuvo una disminución considerable en la selectividad hacia los subproductos tales como: CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Se determinó la cantidad de carbón depositado sobre la superficie de los materiales. Este incremento en la producción de hidrógeno es atribuido al desplazamiento del equilibrio termodinámico de la reacción de reformación de acuerdo con el principio de *Le Chatelier*.

*Palabras clave: Reformación de etanol, absorción de CO<sub>2</sub>, producción de hidrógeno, dolomita, zirconato de sodio.*



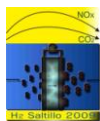
### 1. Introducción.

El hidrogeno ha obtenido mayor atención en estos últimos años debido a la disminución de las reservas energéticas no renovables, aunado a los efectos climáticos derivados del uso de las mismas y a que la combustión del hidrogeno no produce ningún gas contaminante y en su lugar es solo agua la única emisión<sup>1 2</sup> El hidrogeno puede ser utilizado para producir electricidad en una celda de combustible con una alta eficiencia y dentro de los principales procesos para producirlo encontramos: la electrólisis del agua, la oxidación parcial, gasificación y reformación de hidrocarburos<sup>3</sup>. Dado que aun existen dificultades en la distribución y almacenamiento de hidrógeno, se ha concluido que la generación de este “a bordo” a partir de combustibles líquidos se convierta en una necesidad prioritaria, siendo la reformación de hidrocarburos líquidos con vapor el método mas apropiado para llevarlo a cabo por sus condiciones de operación. Entre los combustibles líquidos investigados, el metanol y etanol son los candidatos más prometedores. Sin embargo, no obstante que los esfuerzos de investigación sobre la producción de H<sub>2</sub> a partir de la reformación de metanol han sido extensivos, aun existen algunas desventajas relacionadas a éste, tales como su alta toxicidad y el hecho que su producción esta basada principalmente en combustibles fósiles. En contraste, el etanol puede ser producido en grandes cantidades a partir de biomasa y ofrece varias ventajas tales como su disponibilidad natural, almacenamiento y manejo seguro<sup>3</sup>. Por consiguiente, el etanol se ha convertido en el mejor candidato como materia prima para la producción de H<sub>2</sub> a través del proceso de reformación de vapor, Ecuación (1), debido principalmente a su alta eficiencia ya que se pueden producir 6 moles de hidrógeno por cada mol de etanol alimentado.



Por otra parte, el buen funcionamiento de las celdas de combustible requiere de una fuente de hidrógeno más compacta, poderosa y limpia. Recientemente se reporta el estudio del proceso de reformación de metano combinado con la absorción de CO<sub>2</sub><sup>4</sup>, donde se han obtenido buenos resultados en cuanto al contenido de CO y CO<sub>2</sub> en el efluente de salida del reformador así como en la producción de hidrógeno. Este proceso se basa en el principio de Le Chatelier en el que una reacción bajo una limitación de equilibrio puede ser promovida por la remoción selectiva de alguno de sus productos directamente en la zona de reacción. En otro estudio la reformación de etanol se lleva a cabo en presencia de un absorbente de CO<sub>2</sub> como el CaO, el cual lo remueve Ecuación (2) del gas producto desplazando el equilibrio de la reacción hacia los productos y consecuentemente se obtiene un incremento en la concentración de H<sub>2</sub><sup>5</sup>.





## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

El principal objetivo del presente trabajo es obtener hidrogeno a partir de la reformación de vapor del etanol combinando la absorción de  $\text{CO}_2$  utilizando como absorbente Dolomita calcinada ( $\text{CaO}^*\text{MgO}$ ) o Zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ )<sup>6</sup>. Para alcanzar este objetivo primero se seleccionó, sintetizó y caracterizó un catalizador adecuado para mezclar con el absorbente (resistente a temperatura de operación: carbonatación y regeneración). Posteriormente se determinó su actividad catalítica hacia la reformación del etanol y finalmente se evaluó la mezcla absorbente-catalizador, encontrando la relación óptima entre los materiales (absorbente/catalizador).

### 2. Proceso Experimental.

#### 2.1 Síntesis de los materiales.

Se sintetizó un catalizador base níquel soportado en  $\alpha$ -alúmina con 10% en peso de fase activa por el método de impregnación incipiente, utilizando  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  previamente estabilizada a  $800^\circ\text{C}$  por 4 horas y como precursor del metal una solución de nitrato de níquel. Los absorbentes de  $\text{CO}_2$  fueron preparados según el caso: la dolomita, mineral proveniente del estado de Nuevo León, México fue calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 4 horas, para transformar a los carbonatos de Calcio y Magnesio ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) en sus respectivos óxidos ( $\text{CaMgO}_2$ ), el zirconato de sodio fue preparado a través del método de reacción en estado sólido, mezclando cantidades estequiométricas de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) seguido de una calcinación a  $900^\circ\text{C}$  por 4 horas.

Las muestras fueron llamadas como NIAL, NIALDO y NIALZR para denotar al catalizador y a las muestras catalizador-dolomita y catalizador-zirconato de sodio, respectivamente.

#### 2.2 Caracterización.

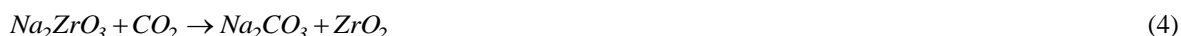
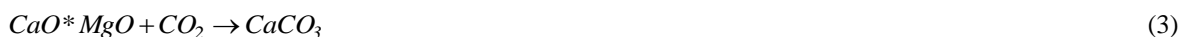
La determinación de las fases cristalinas se realizó mediante un difractómetro de rayos X (XRD) Phillips X'PertMPD con una fuente de radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $1.5406\text{\AA}$ ). Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos en un intervalo de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $80^\circ$ , a un paso de  $0.6^\circ \text{min}^{-1}$ . El área superficial de los materiales fue determinada por fisisorción de  $\text{N}_2$  empleando un analizador Autosorb 1 (Quantachrome Inc Equipment). El área superficial fue calculada por la isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller)

La morfología y el análisis elemental de los materiales fueron obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS, Electron dispersive spectroscopy), utilizando un microscopio marca Jeol, modelo:JSM 5800-LV y un sistema de microanálisis marca EDAX modelo DX prime, respectivamente.

El contenido de carbón en los materiales después de reacción fue determinado mediante análisis termogravimétrico (TGA) empleando un analizador TA Instruments Q500.

## 2.3 Reformación de etanol.

La evaluación de la actividad catalítica se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable con un diámetro interno de 9.2 mm, empacado con mezclas de 150 mg de catalizador y las cantidades estequiométricas calculadas de absorbente de  $\text{CO}_2$  (dolomita o zirconato de sodio) para la duración de las reacciones de acuerdo a las Ecuaciones (3 y 4). Los materiales fueron cargados en el reactor sobre una malla de acero inoxidable recubierta con lana de cuarzo. Previamente a la evaluación de la reacción de reformación, el catalizador fue activado (reducción de la fase activa) mediante una corriente de 20%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  por 2 horas a  $600^\circ\text{C}$ .



La evaluación de la actividad catalítica se realizó a  $600^\circ\text{C}$ , alimentando una mezcla líquida de agua-etanol mediante un arreglo jeringa-bomba, a una velocidad de  $0.0075 \text{ ml/min}$  y con una relación molar de  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 6/1$ . Esta mezcla líquida es evaporada a  $150^\circ\text{C}$  y transportada hasta el reactor por un flujo de  $\text{N}_2$  a  $7.5 \text{ ml/min}$ . Los gases producto fueron monitoreados utilizando un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer Clarus 500) con inyección automática. La separación de los compuestos fue a través de una columna empacada con Porapak Q y analizados por los detectores: ionización de flama (FID) y conductividad térmica (TCD). Se llevó a cabo una prueba para determinar la contribución homogénea con el reactor vacío y se observó la presencia de compuestos intermedios, principalmente acetaldehído, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono, por efecto de la descomposición térmica del etanol a  $600^\circ\text{C}$  como se reporta en la literatura<sup>7</sup>. Un esquema del sistema de reacción se presenta en la Figura 1.

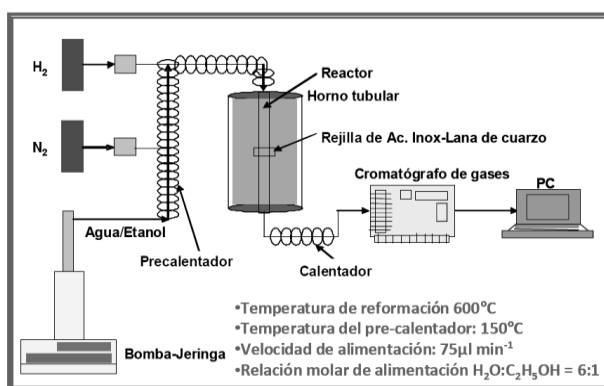
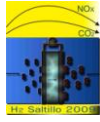


Figura 1. Esquema del sistema de reacción



El desempeño de catalizador y absorbentes de CO<sub>2</sub> fue medido en términos de conversión ( $X_i$ ) y selectividad ( $S_i$ ) del flujo de gases reactantes ( $i$ ), calculado bajo un sistema transiente y utilizando las Ecuaciones (5 a 7).

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2 out}}{3(F_{EtOH in} - F_{EtOH out}) + (F_{H_2O in} - F_{H_2O out})} \times 100 \quad (5)$$

$$S_i = \frac{c_i F_{i out}}{2(F_{EtOH in} - F_{EtOH out})} \times 100 \quad (6)$$

$$X_{EtOH} = \frac{(F_{EtOH in} - F_{EtOH out})}{F_{EtOH in}} \times 100 \quad (7)$$

en donde  $c_i$  es el número de átomos de carbón de  $i$  y  $F_i$  es el flujo molar de los gases  $i$  de salida (out) y entrada (in) del reactor.

### 3. Resultados

#### 3.1 Caracterización de los materiales frescos.

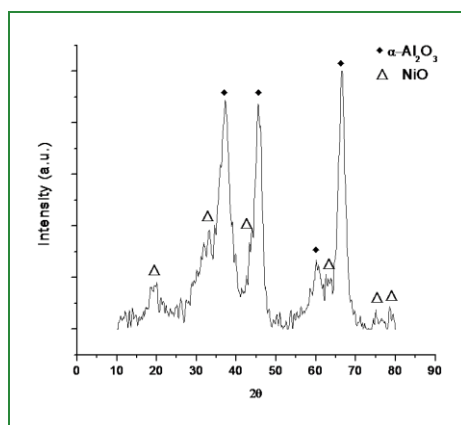
Los resultados del área superficial tanto del catalizador y soporte como de los absorbentes de CO<sub>2</sub> se presentan en la Tabla 1. La disminución de área que presenta el catalizador con respecto a su soporte es de esperarse ya que al impregnar el metal en la matriz y exponer nuevamente a alta temperatura el material presumiblemente cierta cantidad de poros son obstruidos, además de experimentar un incremento en el tamaño de partícula.

Mientras que la escasa área superficial que exhiben los absorbentes es producto tanto de la exposición prolongada a la alta temperatura (DO y ZR) como del método de síntesis utilizado (reacción en estado sólido del ZR).

Tabla 1. Propiedades superficiales del catalizador.

Material	Descripción	Área BET (m <sup>2</sup> /g)
α- alúmina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	205
NIAL	10 % wt Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	175
DO	CaO*MgO	14
ZR	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	1

Se realizaron análisis de difracción de rayos X al catalizador y absorbentes antes de la reacción de reformación para determinar las fases cristalinas presentes. Los patrones de difracción de NIAL (solo catalizador) calcinado a 700°C se muestra en la Figura 2, donde se aprecia las señales correspondientes a la fase α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2θ = 36°, 40°, 45°, 60° y 66°, JCPDS 00-016-0394), así como para la fase NiO del catalizador fresco (2θ = 37°, 43°, 63°, 75°, y 78°, JCPDS 00-073-1519). La fase activa del catalizador aparece en estado oxidado debido a que aun no se ha realizado la activación de esta.



**Figura 2.** Patrón de difracción de rayos X del catalizador NIAL.

Los patrones de difracción de rayos X de los absorbentes de CO<sub>2</sub> se muestran en la Figuras 3 y 4 para la dolomita y el zirconato de sodio, respectivamente. El análisis del patrón XRD de la dolomita muestra los picos que pertenecen a la fase CaO (2θ = 32°, 37°, 54°, 64° y 67°, JCPDS 00-077-2010) y las de la fase MgO (2θ = 42°, 62°, 74° y 78°, JCPDS 00-074-1225), características de éste mineral cuando es calcinado. El patrón XRD del zirconato de sodio revela únicamente los picos de la fase Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (2θ = 16°, 18°, 32°, 34°, 38°, 50°, 56° y

59°, JCPDS 00-035-0770) con lo cual se puede presumir que el método de síntesis empleado para preparar el absorbente fue el adecuado dado que se obtiene la fase deseada.

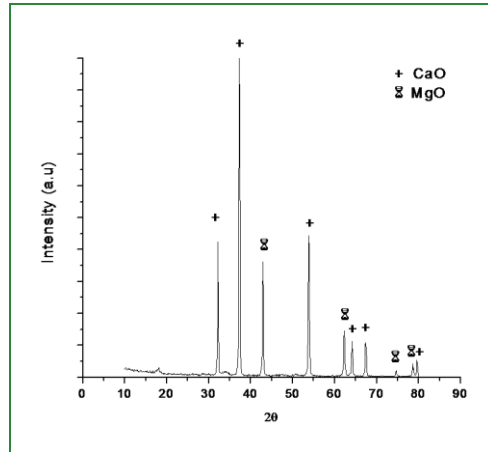


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X del absorbente dolomita.

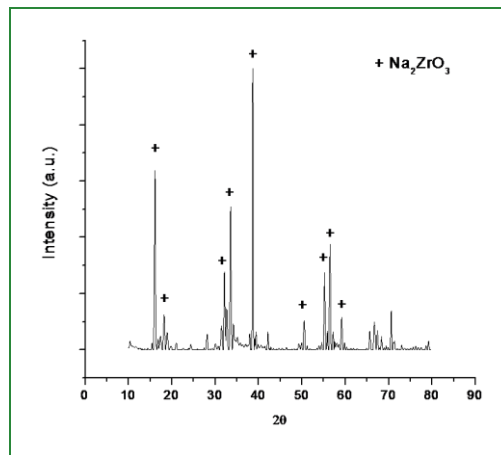
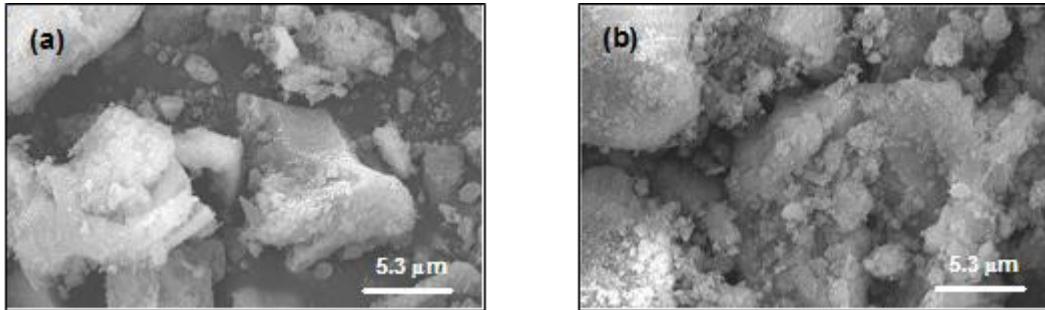


Figura 4. Patrón de difracción de rayos X del absorbente zirconato de sodio.

Por medio de las micrografías obtenidas por SEM del material NIAL fresco y después de reacción (Figura 5 a y b, respectivamente) se observaron diferentes morfologías con una distribución de tamaño entre 5 a 30  $\mu\text{m}$ , donde además se puede apreciar que se incremento la cantidad de partículas de menor tamaño, esto puede atribuido a la exposición de un ambiente rico en vapor de agua. Por medio de la técnica EDS, se determinó la carga del metal activo en NIAL la cual se encuentra  $\sim 10\%$  W, confirmando que el material contiene la cantidad de fase activa deseada.



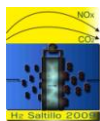
**Figura 5.** Imágenes de SEM del NIAL antes (a) y después (b) de reacción.

### 3.2 Resultados de la reformación de etanol.

Las actividades del catalizador, así como de las mezclas del absorbente con el catalizador fueron evaluadas. La conversión de etanol fue del 100% en todas las muestras difiriendo en la composición del efluente a la salida del reactor. Los resultados se resumen en la Tabla 2. Los compuestos encontrados en el gas producto fueron  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  y  $CH_4$ ; así mismo se observó la formación de depósitos de carbón.

En la reacción de reformación sobre NIAL se obtuvo una conversión de etanol del 100 % y las selectividades fueron  $S_{H_2}= 85\%$ ,  $S_{CO_2}=11\%$ ,  $S_{CO}=34\%$  y  $S_{CH_4}=21\%$  a  $600^\circ C$ . Estos resultados concuerdan con los reportados por varios autores con algunas diferencias en cuanto a carga de catalizador<sup>1</sup> y de fase activa<sup>8</sup>. El contenido de carbón depositado fue determinado por un análisis termogravimétrico, el cual arrojó como resultado que el carbón se depositó a una relación de 8.65 mg C\*g catalizador/h, el cual puede ser formado a partir de la reacción de Boudouard, descomposición del metano subproducto y la polimerización del eteno, originado este último por la deshidratación del etanol sobre los sitios ácidos del  $Al_2O_3$ <sup>9</sup>



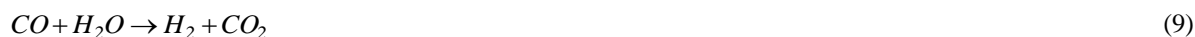


## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Tabla 2. Resumen de la reformación de etanol.

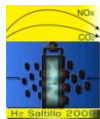
Material	$X_{C_2H_5OH}$ (%)	$S_{CH_4}$ (%)	$S_{CO}$ (%)	$S_{CO_2}$ (%)	$S_{H_2}$ (%)
NIAL	100	21	34	11	85
NIALDO	100	16.1	4.1	0.1	98
NIALZR	100	2.5	10.3	5.7	97

La adición de los absorbentes de dióxido de carbono resultó en el aumento significativo de la selectividad hacia hidrogeno, alrededor del 100%. La selectividad que alcanza el NIALDO hacia el hidrogeno es superior al 98%, además de disminuir considerablemente la generación de productos no deseados, apreciándose que presenta la mayor eficiencia hacia la remoción del  $CO_2$ . Mientras que para el NIALZR se obtuvo una  $S_{H_2} = 97\%$  conjuntamente con un bajo contenido de subproductos, principalmente el metano, esto puede explicarse mediante lo que reportan algunos autores<sup>10</sup>, quienes explican que el  $ZrO_2$  ha mostrado propiedades catalíticas cuando se ha utilizado como soporte, especialmente en reacciones como la oxidación del CO Ecuación (9) y la reformación de metano Ecuación (8), por lo que podría ser atribuido a este material la disminución en la concentración de éste gas producto, ya que al darse el proceso de absorción del  $CO_2$ , el óxido de zirconio que queda libre y pudiera actuar como catalizador de esta reacción, aumentando la cantidad de hidrogeno en el efluente de salida del reactor.



#### 4. Conclusión.

- ❖ Se llevó a cabo un estudio de reformación de etanol para la producción de hidrógeno combinada con la absorción de dióxido de carbono utilizando dolomita calcinada ( $CaO \cdot MgO$ ) y el zirconato de sodio ( $Na_2ZrO_3$ ) como absorbentes.
- ❖ Se sintetizó un catalizador base níquel con 10% contenido en peso de metal activo soportado en  $\alpha$ -alúmina, el cual presenta alta área superficial, conversiones del 100% y selectividad a  $H_2$  del 85%.
- ❖ La absorción de  $CO_2$  por la dolomita calcinada ( $CaO \cdot MgO$ ) y el zirconato de sodio ( $Na_2ZrO_3$ ), generaron incrementos significativos en la selectividad a hidrógeno (98 y 97% NIALDO y NIALZR, respectivamente) así como en reducción en las selectividades hacia los subproductos.



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

---

- ❖ La dolomita presentó una mayor capacidad de carbonatación produciendo el mejor resultado en cuanto a la selectividad a hidrógeno.
- ❖ El zirconato de sodio a su vez, presentó menor capacidad de carbonatación, sin embargo, la selectividad hacia el metano fue menor a lo esperado, el cual puede ser atribuido a la presencia del óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) generado durante el proceso de carbonatación, el cual promueve la reacción de reformación de metano.

### Referencias.

- 
- <sup>1</sup> Ni M., Leung D., Leung M. / *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 3238-3247.
  - <sup>2</sup> Sun J., Qiu X, Wu F., Zhu W., Wang W., Hao S./ *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) .1075-1081.
  - <sup>3</sup> Deng X., Sun J., Yu S., Xi J., Zhu W., and Qiu X./ *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1008 – 1013.
  - <sup>4</sup> Lysikov A., Trukhan N., Okunev A./ *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3061-3066.
  - <sup>5</sup> Essaki K., Muramatsu T., Kato M., *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 6612-6618.
  - <sup>6</sup> Escobedo M., Delgado D., Salinas J., López A., Collins V., artículo aceptado para publicación en *J. New Mat. Electrochem. Systems* (2009).
  - <sup>7</sup> Galetti A., Gomez M., Arrua L., Marchi A., Abello M. / *Catal Comm* 9 (2008) 1201-1208.
  - <sup>8</sup> Galetti A., Gomez M., Arrua L., Abello M. / *Applied Catal.* 348 (2008) 94-102.
  - <sup>9</sup> Alberton A. L., Souza M, Schmal M., *Catal Today* 123 (2007) 257–264.
  - <sup>10</sup> Bellido J., Assaf E. / *J. Power Sources* 177 (2008) 24-32.