

Catalizadores bimetálicos de Fe y Ni para *Chemical Looping Reforming* de glicerol

C. Navarro^{1*}, G. Grasa¹

¹ Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza
cnavarro@icb.csic.es

Palabras clave: Glicerol, reformado con transportadores de oxígeno, catalizadores FeNi.

Introducción

La industria del biodiésel ha experimentado un gran crecimiento en la última década, presentándose como alternativa a los combustibles fósiles. En su proceso productivo se genera un 10 % en peso de glicerol como residuo [1]. Esto ha llevado a la búsqueda de alternativas a su purificación, como su uso en procesos de generación de energía (producción de gas de síntesis o hidrógeno) [2]. En el proyecto H2020 GLAMOUR se propone el diseño de un proceso de reformado mediante transportadores de oxígeno (Chemical Looping Reforming, CLR) para producir un gas de síntesis adecuado para un proceso posterior de Fischer Tropsch.

Este proceso, diseñado para operar en reactores de lecho fijo operados de forma dinámica, necesita un material bi-funcional que actúe como catalizador de reformado y transportador de oxígeno (OC) [3]. Cada reactor pasará por tres etapas de reacción: oxidación, reducción y reformado. La energía generada durante la oxidación servirá para mantener las reacciones de reducción y reformado que son endotérmicas equilibrando el balance energético del proceso.

Tradicionalmente materiales basados en Ni han sido los propuestos en procesos CLR dada su alta actividad catalítica. Dada la elevada toxicidad del Ni, resulta interesante explorar materiales bimetálicos Fe-Ni que permiten reducir el contenido de este último.

En este trabajo se evalúa la capacidad de transporte de oxígeno (OTC) y actividad catalítica en condiciones adecuadas para la producción de gas de síntesis a partir de glicerol en una serie de materiales con diferente carga de Fe y Ni, así como la estabilidad de estas propiedades al ser sometidos a ciclos.

Experimental

Se han sintetizado materiales con soporte de aluminio y hierro (carga de 7, 10 o 18 % en peso) preparados por co-precipitación, y posteriormente impregnados con una carga de Ni entre 2 y 12%. Estos materiales han sido caracterizados y se han realizado estudios termogravimétricos sometiéndolos a ciclos de oxidación y reducción en H₂ a diferentes temperaturas para evaluar su efecto sobre la OTC y la estabilidad del material. La actividad catalítica se ha estudiado en un microreactor de lecho fijo, evaluando el efecto de factores como la ratio molar vapor carbono, la temperatura de reformado o la carga de hierro y níquel del material, así como la estabilidad tras ciclos redox y de reformado.

Resultado y discusión

Los materiales sintetizados han dado muestras de alta resistencia a sinterización y presentan una OTC estable, probada a lo largo de 70 ciclos redox, con una conversión de reducción muy dependiente de la temperatura (Fig. 1).

Respecto a su actividad catalítica, materiales con baja cantidad de Ni (1.8 % wt.) fueron capaces de convertir hasta un 94 % de glicerol a una velocidad espacial de 3 g gly/h g cat (47000 h⁻¹ referido a flujo de gas respecto a volumen de catalizador) con una formación de coque relativamente baja (1.74 % moles de glicerol entrando en el reactor). La carga de Fe en el material y la ratio Fe/Ni son factores con efectos relevantes en el catalizador. Aumentar la carga de Fe puede ayudar a reducir la formación de coque, pero ratios Fe/Ni mayores de 2.5 limitan la actividad catalítica del Ni y producen mayores cantidades de CH₄ en el gas producto (Fig 2).

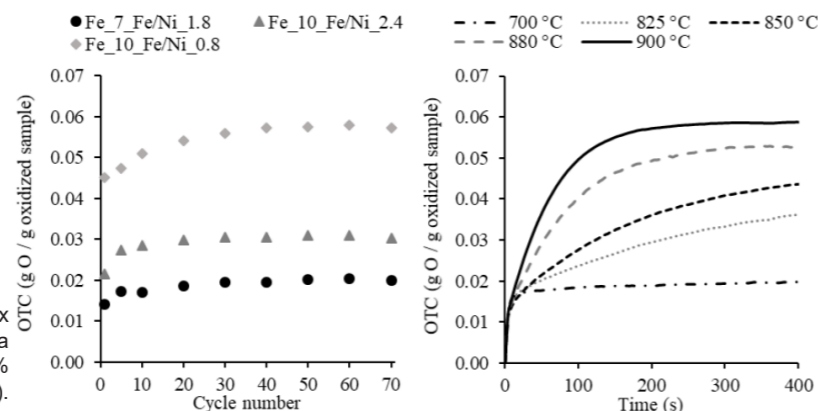


Figura 1. OTC a lo largo de ciclos redox (izquierda) y OTC en reducción a ciclo 20 a diferentes temperaturas para material con 12% de Ni (derecha).

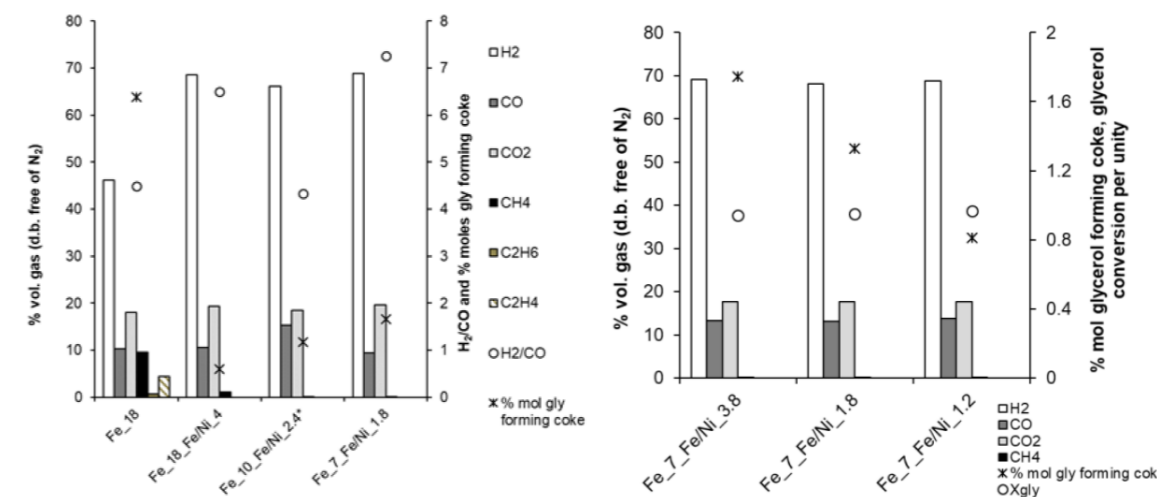


Figura 2. Composición del gas de salida a 750 °C y velocidad espacial de 3 g gly/h g cat para materiales con distinta carga de Fe (izquierda) y Ni (derecha).

Conclusiones

Materiales bi-funcionales basados en Fe_Ni con alta resistencia a la sinterización han sido probados con éxito en reformado de glicerol en lecho fijo. La selección del material óptimo para el proceso será un compromiso entre su OTC y su capacidad catalítica, pero se han encontrado buenos candidatos con contenidos en Ni entre el 4 y 12. 5 % peso y de Fe entre el 7 y 10 % peso.

Agradecimientos

Este trabajo ha recibido financiación del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea según el acuerdo de subvención no. 884197 (proyecto GLAMOUR). Este trabajo sólo refleja las opiniones del autor y la UE no se responsabiliza por el uso que pudiese hacerse de la información aquí reflejada.

Referencias

[1] T. Attarbach, M.D. Kingsley, V. Spallina, Fuel 340 (2023) 127485.
[2] R. Moreira, F. Bimbela, L.M. Gandía, A. Ferreira, J.L. Sánchez, A. Portugal, Renewable and Sustainable Energy Reviews 148 (2021) 111299.
[3] V. Spallina, B. Marinello, F. Gallucci, M.C. Romano, M. Van Sint Annaland, Fuel Processing Technology 156 (2017) 156–170.