

**ND8019UNLP**

**UNIVERSIDAD:** Universidad Nacional de La Plata

**AUTORES:** Andrea L. Picone; Nicolás Fellenz

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN EL HIDROTRATAMIENTO DE ETANOL  
UTILIZANDO  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COMO CATALIZADOR: INFLUENCIA DE LA  
TEMPERATURA**

**INTRODUCCIÓN**

El previsible agotamiento de los combustibles actualmente empleados y las graves cuestiones de la contaminación atmosférica, obligan a plantear de nuevo cómo obtener la energía necesaria sin emitir compuestos capaces de perturbar la atmósfera que respiramos, y a partir de fuentes renovables. Puesto que puede obtenerse de una diversa gama de fuentes, tales como agua, biomasa, etc, el hidrógeno ofrece, a futuro, un enorme potencial energético.

La industria biotecnológica permite obtener etanol a partir de una fuente renovable. La utilización de éste como punto de partida para la obtención de otros productos, tales como hidrógeno, presenta un nuevo desafío para la tecnología química. Dentro de esta línea, el hidrotratamiento de etanol utilizando diversos óxidos de hierro como catalizadores ha recibido especial atención, debido a la elevada actividad de alguno de ellos hacia la producción de hidrógeno como producto principal de reacción [1-5].

El objetivo del presente trabajo consiste en evaluar la estabilidad de la fase  $\gamma$  del óxido férrico en la reacción mencionada a medida que se incrementa la temperatura, observando la influencia de la misma en la conversión y en la selectividad hacia hidrógeno.

**EXPERIMENTAL**

Se preparó  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> másico para ser utilizado como catalizador. El mismo se obtuvo por precipitación de una solución de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O con NH<sub>4</sub>OH 30% siendo el pH final 9.77. Posteriormente se centrifugó para separar el gel obtenido. Al precipitado se le realizaron cinco lavados con una solución de acetato de amonio al 5%. El sólido se dejó secar en estufa a 333 K hasta peso constante. El hidroxiacetato de hierro obtenido se calcinó durante 2 h a 699 K en corriente de N<sub>2</sub> (100 ml/min), con una rampa de calentamiento de 10 K/min. El producto obtenido, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se oxidó en corriente de aire (150 ml/min) a 573 K durante 2 h, calentando desde temperatura ambiente a la temperatura de calcinación con una velocidad de 2.3 K/min.

El sólido fresco y luego de ser utilizado en la reacción a tres temperaturas (llamados  $\gamma$ -(f),  $\gamma$ -(u-573),  $\gamma$ -(u-673) y  $\gamma$ -(u-758)) fueron caracterizados por adsorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Mössbauer (EM) a 298 K. Los espectros Mössbauer fueron obtenidos con geometría de transmisión en un espectrómetro de 512 canales, de aceleración constante. Se utilizó una fuente de <sup>57</sup>Co en matriz de Rh de 50 mCi. La calibración de la velocidad se llevó a cabo usando una lámina de  $\alpha$ -Fe de 6  $\mu$ m de espesor. Todos los corrimientos isoméricos mencionados en este trabajo están referidos a ese standard. Los espectros fueron evaluados usando un programa de ajuste de cuadrados mínimos no-lineales, con restricciones. Todas las componentes fueron ajustadas con líneas lorentzianas.

La actividad y selectividad del catalizador fue evaluada empleando un reactor de lecho fijo. La masa utilizada en todos los casos fue de 250 mg. Se alimentó una mezcla de etanol-agua (empleando una bomba peristáltica) con relación molar 1:9 y un caudal de 0.019 cm<sup>3</sup>/min, manteniendo una velocidad espacial constante e igual a 2 h<sup>-1</sup>. La mezcla fue precalentada y evaporada al ingresar al reactor, el cual fue operado a 573, 673 y 758 K durante 120 min. Cada corrida fue realizada por triplicado. La fase líquida fue analizada por cromatografía gaseosa utilizando una columna capilar DB-WAX con detector FID para analizar el etanol consumido durante la reacción. Los productos gaseosos fueron recogidos en una bureta, midiéndose su volumen total y posteriormente analizados por cromatografía gaseosa utilizando una columna plot GS-Alumina con detector FID para determinar metano, etano y etileno, una columna Porapak Q con detector TCD para evaluar el CO<sub>2</sub> y una columna de tamiz molecular con detector TCD para determinar H<sub>2</sub>.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades texturales del catalizador fresco y usado se muestran en la Tabla 1. Puede observarse como el catalizador disminuye su superficie específica al ser utilizado en la reacción.

También puede verse como el incremento en la temperatura de reacción hace mas marcada esta disminución.

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los sólidos  $\gamma$ -(f) y  $\gamma$ -(u).

Catalizador	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)
$\gamma$ -(f)	19	24-73 <sup>a</sup>
$\gamma$ -(u-573)	17	200 <sup>b</sup>
$\gamma$ -(u-673)	13	300 <sup>b</sup>
$\gamma$ -(u-758)	6	18-25-300 <sup>c</sup>

S<sub>g</sub>: superficie específica. D<sub>p</sub>: diámetro medio de poro.

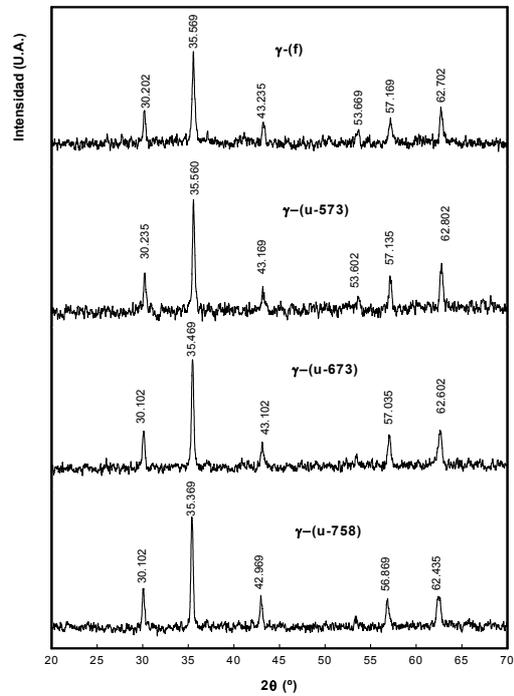
a) distribución bimodal, b) distribución unimodal,

c) distribución trimodal.

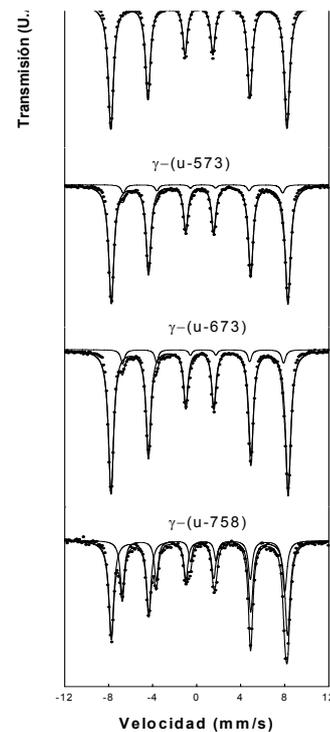
Los ensayos de DRX en  $\gamma$ -(f),  $\gamma$ -(u-573),  $\gamma$ -(u-673) y  $\gamma$ -(u-758) (Figura 1) indican la presencia de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Esta técnica no resulta concluyente para identificar estos óxidos, ya que en algunos casos los sólidos presentan espectros idénticos. Los diagramas muestran la preservación de la cristalinidad en los catalizadores usados a todas las temperaturas cuando se los compara con el catalizador fresco.

En la Figura 2 se muestran los espectros Mössbauer del sólido fresco y usado a diferentes temperaturas. El catalizador fresco muestra un sextuplete ligeramente asimétrico. A medida que se incrementa la temperatura de reacción, comienza a observarse un hombro sobre el flanco derecho del pico más negativo. Finalmente, a la máxima temperatura de reacción pueden distinguirse claramente dos sextupletes parcialmente superpuestos sobre el lado de las velocidades negativas y totalmente superpuestos en los picos correspondientes a velocidades positivas.

El espectro de  $\gamma$ -(f) fue ajustado con un único sextuplete, cuyos parámetros hiperfinos (Tabla 2) corresponden a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6]. Los espectros del sólido usado a las tres temperaturas fueron ajustados con dos sextupletes: el de mayor campo hiperfino puede corresponder a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mientras que el de menor campo corresponde a iones Fe<sup>2+</sup> ubicados en sitios octaédricos. En el sólido  $\gamma$ -(u-758) las cantidades relativas de ambos sextupletes se corresponden con la estequiometría de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, por lo tanto puede concluirse que a la máxima temperatura de reacción, la presencia de H<sub>2</sub> generado en la reacción, reduce completamente el  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Esta técnica permitió



**Figura 1.** Diagramas de DRX del catalizador fresco y usado a diferentes temperaturas.



**Figura 2.** Espectros Mössbauer del catalizador fresco y usado a diferentes temperaturas.

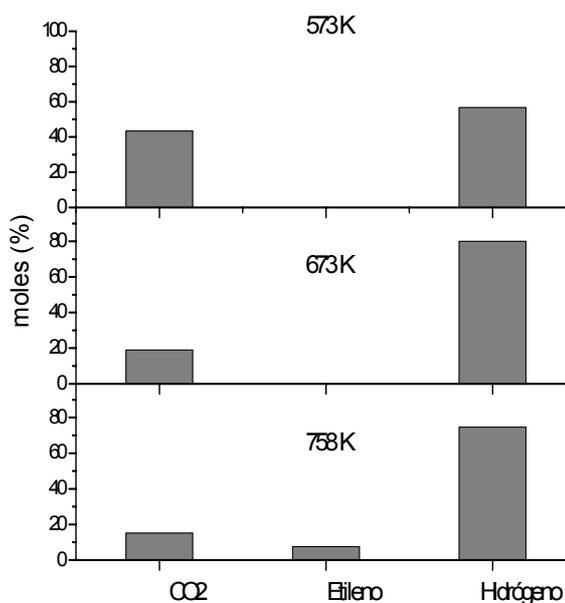
descartar la presencia de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en el sólido, tanto fresco como usado a todas las temperaturas.

En la Tabla 3 y Figura 3 se muestran los resultados de los tests catalíticos a las tres temperaturas de reacción. El incremento de la temperatura conduce a una mayor conversión de etanol, alcanzándose conversión total a 758 K. El volumen de gas desprendido, donde el producto principal es  $\text{H}_2$ , se incrementa con la temperatura. Además la producción de hidrógeno, definida como moles de hidrógeno generados por cada mol de etanol consumido, también sufre un incremento a medida que aumenta la temperatura de reacción.

Es importante remarcar que el aumento en la temperatura de reacción genera un incremento en la producción de  $\text{H}_2$ , que conduce a una mayor reducción del catalizador como fue demostrado por Mössbauer. Cabe destacar que este proceso no produce desactivación, a diferencia de lo encontrado por otros autores [4] ya que, la conversión del reactivo fue completa a la máxima temperatura de reacción y en el tiempo de corrida estudiado.

**Tabla 3.** Datos de los tests catalíticos.

Temperatura de reacción (K)	Conversión de etanol (%)	Volumen total de gas (ml)	Producción de Hidrógeno (%)
573	15	8.2	0.51
673	86	400.0	94.9
758	100	550.0	183.7



**Figura 3.** Diagramas de selectividades de los test catalíticos.

**Tabla 2.** Parámetros Mössbauer a 298 K del catalizador fresco y usado a diferentes temperaturas. (<sup>a</sup> Todos los corrimientos isoméricos están referenciados a  $\alpha\text{-Fe}$  a 298 K. Parámetro fijado durante el ajuste).

Especies	Parámetro <sup>a</sup>	$\gamma\text{-(f)}$	$\gamma\text{-(u-573)}$	$\gamma\text{-(u-673)}$	$\gamma\text{-(u-758)}$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_A(T)$	49.7	49.8	50.0	49.7
y/o	$\delta_A(\text{mm/s})$	0.32	0.38	0.38	0.38

## CONCLUSIONES

- Se obtuvo un  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con elevada actividad y selectividad hacia hidrógeno en el hidrot ratamiento de etanol. Utilizando hidroxiaacetato de Fe(III) como un compuesto intermedio en la etapa de preparación.
- El aumento de temperatura permite conseguir una conversión total de etanol con una producción mayoritaria de hidrógeno.
- Si bien la reducción del catalizador por la atmósfera de reacción no provoca desactivación durante el tiempo de síntesis estudiado, se produce un desplazamiento hacia la producción de  $\text{H}_2$ , al aumentar la temperatura de reacción.

## REFERENCIAS

- SREERAMA MURTHY R.; PATNAIK, P.; SIDHESWARAN P. and JAYAMANI M. J. Catal. 109, 298 (1988).
- IGLESIAS, G.; SÁNCHEZ R.; DIAZ C.; SUZARTE A.; SALIM, V.M.M. e SILVA, K.M. 70 Seminario Brasileiro de Catálise, Gramado, Brasil, 2, 430 (1993).
- SILVA, K.M. e SALIM, V.M.M., 80 Seminario Brasileiro de Catálise, Nova Friburgo, Brasil, 1, 133 (1995).
- SILVA, K.M.; EON J. e SALIM V.M.M. XV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Córdoba, Argentina, 3, 1485 (1995).

- FELLENZ, N.; ÁLVAREZ, A.M.; BENGOA, J.F.; GALLEGOS, N.G.; CAGNOLI, M.V. y MARCHETTI, S.G. Actas del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Isla Margarita, Venezuela, CD, p. 2230 (2002).
- VANDENBERGHE, R. E. “Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology”, International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientists, Belgium 4-6 (1991).