

DESARROLLO DE UN CATALIZADOR DE Pt/SiO₂-C PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO RENOVABLE A PARTIR DE GLICEROL

Buffoni Ivana, Pompeo Francisco, Santori Gerardo, Nichio Nora*

CINDECA- Facultad de Ingeniería, UNLP. Laboratorio Calle 50 N° 184, 1900, La Plata, Argentina.

*e mail: nnichio@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: materiales meso y nanoporosos, compuestos sílice-carbón, reformado, hidrógeno.

Introducción

El amplio uso de combustibles fósiles tales como petróleo, gas y carbón ha dado lugar a un significativo aumento de las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero y a una rápida disminución en el suministro de combustibles fósiles convencionales [1]. Entre los compuestos químicos que conforman el grupo selecto de la biomasa, se destacan los denominados compuestos de partida ("platform molecules" o "building blocks"), cuya cantidad y calidad de grupos funcionales orgánicos, como son los grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo, dobles enlaces, etc., que le confieren una gran versatilidad para ser sometidos a diferentes transformaciones químicas para la obtención de compuestos de alto valor agregado [2].

Con respecto al glicerol, subproducto proveniente de la producción de biodiesel, se espera que en los próximos años la producción continúe en crecimiento. Se prevé que aproximadamente 3 megatoneladas de glicerol crudo se generarán en el año 2020, mientras que consumo anual de glicerol utilizado en aplicaciones comerciales es menor a 500 kilotoneladas [3,4]. Este excedente ha creado una gran oferta en todo el mundo, por lo que resulta de interés encontrar aplicaciones para este subproducto.

El hidrógeno puede producirse a partir de glicerol a través de procesos de reformado con vapor [5]. Desde los primeros estudios realizados en 2006 por el grupo de J.A. Dumesic, numerosos trabajos han reportado el estudio del reformado del glicerol en fase vapor. Los autores testearon los metales del Grupo VIII soportados sobre SiO₂ para el reformado en fase acuosa de etilenglicol [6,7]. Encontraron que la velocidad de reformado decrece según: Pt>Ni>Ru>Rh>Pd>Ir. En base a los resultados obtenidos para el reformado en fase acuosa, estos autores publicaron también varios trabajos relacionados con el reformado de glicerol con vapor de agua [8-10]. Analizaron el efecto del soporte para catalizadores en base a Pt [8] a 350°C. El único catalizador que en dichas condiciones no se desactivó fue el catalizador de Pt soportado sobre C. Lograron demostrar además que la principal causa de desactivación de los catalizadores de Pt soportados sobre óxidos, es la deshidratación sobre los soportes para dar lugar a la formación de hidrocarburos insaturados, que forman especies carbonosas sobre la superficie de Pt. Simonetti y col.[9], realizaron un estudio de catalizadores de Pt y Pt-Re soportados sobre C. Demuestran la formación de una aleación Pt-Re, siendo que el Pt disminuye significativamente la temperatura de reducción del Re, y que los catalizadores bimetálicos Pt-Re/C (Pt:Re ≤1) fueron hasta 5 veces más activos que el catalizador Pt/C y los bimetálicos Pt-Re/C con mayores relaciones Pt:Re. Dumesic y col. [10] realizaron una investigación sobre el mejor promotor del Pt que permita debilitar la interacción CO-Pt, para catalizadores soportados sobre C. Encuentran que sólo el Re, Ru y Os tienen un efecto positivo sobre la actividad catalítica.

En trabajos previos hemos analizado el efecto de distintos soportes para catalizadores de Pt, sobre la actividad y estabilidad [11,12] a bajas temperaturas de reacción (250°C-450°C). Los soportes analizados fueron γ-Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, Ce₄Zr₁α, concluyendo que los soportes

con mayor carácter ácido promueven las reacciones laterales de deshidratación, deshidrogenación, hidrogenólisis y condensación que son las responsables de la fuerte desactivación del sólido por formación de carbón. A partir de dichos trabajos se pudo establecer el rol fundamental que desempeña el soporte y el tamaño de la partícula de Pt, en la actividad del catalizador para el reformado en fase vapor. El tema de la desactivación del catalizador y su posterior regeneración constituye uno de los principales problemas en todos los procesos de reformado, debido a la deposición de carbón sobre la superficie metálica durante la reacción.

En el presente trabajo fueron preparados catalizadores de platino soportados sobre un sistema mesoporoso compuesto de SiO₂-C de alta superficie específica. Se estudiaron sus propiedades catalíticas, con especial énfasis en la estabilidad a la deposición de carbono, empleando concentraciones de 30 y 50% de glicerol en la alimentación. También fue analizada la regenerabilidad del catalizador, teniendo en cuenta la naturaleza carbonosa del soporte SiO₂-C.

Experimental

En este trabajo empleamos un soporte de SiO₂-C preparado a partir de la cogelificación de una resina fenólica (RL 43003, ATANOR S.A.) y silicato de etilo prehidrolizado (TEOS, SILBOND 40 AKZO Chemicals). El material es calcinado a 1500°C en atmósfera fuertemente reductora, obteniéndose un compuesto SiO₂-C con doble estructura, una sílicea y otra carbonosa, ambas independientes y autoportantes [13]. El Pt se incorporó siguiendo el mismo procedimiento reportado por Cui y colab., por el método de impregnación a humedad incipiente utilizando como precursor una solución de H₂PtCl₆ en etanol, con agitación a 60°C durante 12 hs. Luego, los materiales fueron secados a 120°C durante 12 h y calcinados en flujo de aire a 300°C durante 2 h. El contenido de platino fue del 2% p/p nominal [13].

Se preparó un catalizador de Pt soportado sobre SiO₂ comercial (Aerosil 200), preparado por intercambio iónico con un precursor de tetra-amino platino. Este catalizador fue estudiado en trabajos previos, y se utilizó en este trabajo con el objetivo de comparar la performance de Pt/SiO₂-C. El equipo experimental utilizado para los ensayos de la reacción de reformación de glicerol con vapor consiste de un reactor de lecho fijo construido en cuarzo (8 mm de diámetro interno) operado isotérmicamente a presión atmosférica [11,12]. Se alimenta al reactor una solución acuosa al 10, 30 y 50% p/p de glicerol por medio de una bomba HPLC Waters 590 y nitrógeno (50 cm³min⁻¹) como gas de barrido. La composición de los gases fue determinada por CG/TCD, y las muestras líquidas fueron analizadas por CG/FID (columna capilar SPB-50) y por CG/MS (Shimadzu GC/MS-QP5050A). La conversión de glicerol (X_G%) fue calculada en base a los productos gaseosos (X_G% = [(moles de C en fase gas) × 100] / [3 × (moles de glicerol alimentados)]).

Resultados y discusión

La **Tabla 1** resume los resultados de caracterización de los soportes y de los catalizadores estudiados. Los soportes además fueron caracterizados por difracción de rayos X (Cu Kα1) con el fin de identificar las fases presentes. Para el compuesto SiO₂-C el difractograma demostró la presencia de una gran banda centrada en 23°, 25° y 43.7° de 2θ la cual corresponde al nivel basal de la estructura del grafito, y al espaciado C-C de la estructura del grafito respectivamente; además fue posible observar la presencia de una banda correspondiente a sílice amorfa centrada en 21.8° de 2θ.

Tabla 1. Resultados de caracterización de los materiales estudiados.

Porosimetría de intrusión de Hg			Adsorción de Nitrógeno		PZC	
Soporte	Vol max poro (cm ³ /g)	Rad max poro (Å)	BET (m ² /g)	Vol poro (cm ³ /g)	Diam poro (Å)	
SiO ₂ -C	8.6	250	255	0.40	63	6-7
SiO ₂ _{com}	0.3	n.d	180	0.70		1-2

Catalizador	Contenido metálico	Diámetro de partícula dav (nm) TEM	Dispersión TEM (%)	TPR (°C)	
	Abs. Atómica (%)			Pico pcpal. min.	Pico
Pt/SiO ₂ -C	1.9	1.28	84	200	400-600 (banda ancha)
Pt/SiO ₂ _{com}	2.0	2.20	60	155	410

Se determinó que el compuesto SiO₂-C tiene un punto de carga cero muy próximo a 7. De acuerdo a su definición, el punto de carga cero (PZC) de un carbón no solo depende del oxígeno total superficial sino también de la naturaleza y distribución de los sitios superficiales de oxígeno. Los carbonos oxidados siempre contienen sitios básicos superficiales además de las funciones ácidas. El análisis por TPD en flujo de helio permitió la detección de otras dos categorías de grupos de oxígeno superficiales, los que generan CO₂ y CO. El CO₂ se produce a bajas temperaturas por grupos oxigenados de pka cercano a 5, mientras que el CO viene grupos más estables y menos ácidos de la superficie de carbono (pka~8-11). El soporte SiO₂-C presenta una baja concentración de grupos oxídicos superficiales lo cual es razonable dado que la mayoría de los grupos oxígeno superficiales se habrían removido con el tratamiento térmico realizado durante la etapa de síntesis del material (1500°C durante 3 horas). Estos resultados permiten comprobar que no hay sitios ácidos en el soporte SiO₂-C. Otra característica que resulta de interés en soportes de base carbonosa, es la temperatura inicial de pérdida de C por combustión del soporte. Mediante análisis de oxidación a temperatura programada (TPO/MS) realizado en flujo argón con 6% de O₂, se pudo establecer que para SiO₂-C, la gasificación del C comienza a alrededor de 500°C, siendo el máximo a 650°C.

La **Tabla 2** muestra los resultados de actividad catalítica en el reformado de glicerol en fase vapor a 450°C, presión atmosférica. El tiempo de contacto (τ) se define como $WHSV^{-1}$, donde WHSV fue calculado como gramos de alimentación/min (N₂, H₂O y glicerol) por gramos de catalizador. Se encontró que X_G^i , la conversión inicial de glicerol a 2 hs de reacción, es 99.5% a gases para PtSiO₂-C mientras que fue de 63.4 para PtSiO₂_{com}. Los resultados indican que la mayor dispersión metálica lograda con este soporte de SiO₂-C permitiría alcanzar los mayores niveles iniciales de conversión comparado a PtSiO₂_{com}.

Tabla 2. Conversión de glicerol y selectividad a productos gaseosos en el reformado en fase vapor.

	Pt/SiO ₂ com	Pt/SiO ₂ -C
X _G ⁱ (%)	63.4	99.5
Rendimiento H ₂	2.7	4.3
SH ₂	6.8	6.9
SCO	73.3	76.0
SCH ₄	2.5	5.9
SCO ₂	24.2	18.0
H ₂ /CO ₂	5.9	8.0
H ₂ /CO	1.95	1.89

El análisis de la estabilidad de la fase activa es muy importante cuando se estudian procesos de reformado debido a las condiciones termodinámicamente favorables para la formación de carbón y sinterizado. Por tal motivo se estudió la estabilidad de los catalizadores en la reacción de reformado con una concentración de glicerol en la alimentación de 30% p/p (H₂O/C= 11,8) (**Figura 1**). Se puede observar que el catalizador PtSiO₂-C resulta muy estable durante aproximadamente 50 hs en reacción mientras que el PtSiO₂com no supera las 10 hs en reacción. Sin embargo, el Pt/SiO₂-C sufre una caída de aproximadamente un 35% de la conversión en las últimas 20 hs en reacción. Para distinguir el aporte de los mecanismos de sinterizado y de deposición de carbón en la desactivación del catalizador Pt/SiO₂-C, se realizaron dos experiencias complementarias. Una de ellas consistió en un ensayo con una mezcla de vapor de agua e hidrógeno a 450°C durante 70 hs para evaluar la resistencia al sinterizado. Posteriormente sobre estas muestras se midió la actividad catalítica. En la **Tabla 3** se muestran los resultados obtenidos. Se puede observar que el catalizador Pt/SiO₂-C presenta mayor caída de dispersión (15%), pero aún así mantiene partículas metálicas de menor tamaño que PtSiO₂com (1.52 nm vs 2.2 nm). Esto explicaría que el nivel de sinterizado de Pt/SiO₂-C no afecta la actividad catalítica. Además descartamos que este 15% de pérdida de dispersión podría estar asociada a la pérdida de soporte en la atmósfera de reacción. Por análisis por TPO/TGA del Pt/SiO₂-C, se observó que la gasificación del soporte ocurre a temperaturas mayores que 450°C en una atmósfera de 5% de O₂ en Ar.

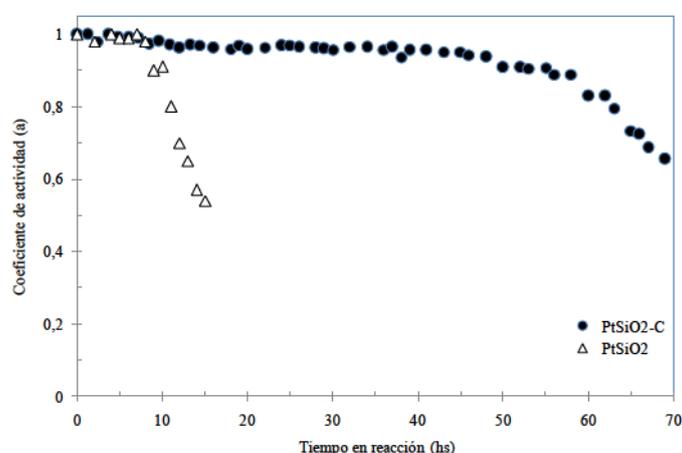
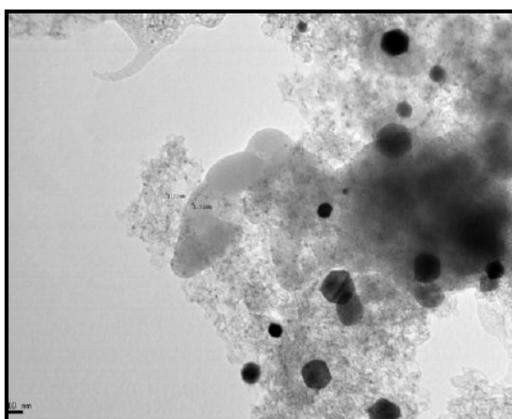
**Figura 1.** Ensayo de estabilidad a 450°C, presión atmosférica, $\tau = 1.5$ min. Concentración de glicerol: 30 % p/p.

Tabla 3. Efecto del sinterizado y contenido de carbón sobre la actividad catalítica

	Ensayo con vapor de agua durante 70 hs a 450°C			Reacción a 450°C y 30 % p/p de glicerol	
	dav (nm) fresco	dav (nm) usado	Pérdida de dispersión por sinterizado (%)	Coefficiente de actividad (a)	Contenido de carbón (%) TPO/TGA
Pt/SiO ₂ -C	1.28	1.52	15	0.65 a 70 hs	1.8 en 70 hs
PtSiO _{2com}	2.20	2.40	8	0.54 a 15 hs	1.6 en 15 hs

Con respecto al estudio del carbón depositado en reacción por TPO/TGA, el Pt/SiO_{2com} tiene 1.6% p/p de C luego de 15 hs en reacción, mientras que Pt/SiO₂-C tiene 1.8% p/p de C luego de 70 hs de reacción. Es claro que ambos catalizadores alcanzan similar grado de desactivación, con un contenido de carbón similar (1,6 y 1.8 %), sin embargo hay que destacar que Pt/SiO_{2com} se desactiva mucho más rápido que Pt/SiO₂-C (15 hs vs. 70 hs). La micrografía TEM (Figura 2) corresponde a la muestra posreacción Pt/SiO₂-C en la que es posible observar la presencia de abundantes partículas de carbón grafito. Estas grandes partículas de grafito son zonas con alta densidad electrónica ubicadas entre las partículas de Pt. Es posible que tengan un rol benéfico sobre la estabilidad, debido a que podrían funcionar como atractores electrónicos de los anillos insaturados de los precursores de coque y así disminuir la deposición de carbón en Pt/SiO₂-C [14].

Cuando a la muestra Pt/SiO₂-C (usado) se la regenera desde temperatura ambiente hasta 350°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min y luego se la mantiene isotérmicamente a 350°C durante una hora bajo un flujo gaseoso al 5% de O₂ en Ar se observa la completa eliminación del carbón generado por la reacción de reformado.

**Figura 2.** Micrografía TEM, muestra posreacción Pt/SiO₂-C.

Conclusiones

Se sintetizó un compuesto de SiO₂-C por co-gelificación de resinas fenólicas y TEOS. El material obtenido tiene una estrecha distribución de tamaño de poro en la región mesoporosa y es adecuado para ser utilizado como soporte de catalizadores. El empleo como soporte permitió obtener un catalizador de Pt con mayor dispersión metálica, que resultó más activo que el SiO₂ comercial en el reformado con vapor de glicerol. La menor desactivación por deposición de carbón podría ser explicada debido a la presencia de partículas de grafito superficial que podrían atraer los compuestos precursores de coque. La regeneración con aire a 350°C permitió la recuperación de la actividad inicial en un segundo ciclo.

Agradecimientos

Agradecemos la financiación recibida de: Proyecto I175 UNLP y CONICET PIP 542.

Referencias

- [1] J. Murray, D. King Climate policy: oil's tipping point has passed. *Nature*, 481 (2012), pp. 433–435.
- [2] G. W. Huber, S. Iborra and A. Corma, *Chem. Rev.* 2006, 106, 4044–4098.
- [3] M. Pagliaro, M. Rossi. *The future of glycerol.* (2nd ed.)RSC Chemistry, Cambridge, UK (2010).
- [4] ABG Inc. Glycerin market analysis (2007).
- [5] Sushil Adhikari, Sandun Fernando, Agus Haryanto. *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 2600–2604.
- [6] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 43, págs. 13-26.
- [7] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 56, págs. 171-186.
- [8] R.R. Soares, D. A. Simonetti, J.A. Dumesic. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 45, págs. 3982-3985.
- [9] D.A. Simonetti, E.L. Kunkes, J.A. Dumesic. *Journal of Catalysis*, Vol. 247, págs. 298–306.
- [10] Edward L. Kunkes, Ricardo R. Soares, Dante A. Simonetti, James A. Dumesic. s.l. : Elsevier, 2009, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 90, págs. 693–698.
- [11] F. Pompeo, G. Santori, N. N. Nichio. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, págs. 8912-8920.
- [12] F. Pompeo, G. F. Santori, N. N. Nichio. *Catalysis Today*, Vol. 172, págs. 183-188.
- [13] Scian A, Marturano N, Cagnoli V. In *Studies in Surface Science and Catalysis* 129. Sayari, A. et al. (Ed.) Elsevier Science B.V 2000.
- [14] S. Barrientos-Ramírez, G. Montes de Oca-Ramírez, E.V. Ramos-Fernández, A. Sepúlveda-Escribano, M.M. Pastor-Blas, A. González-Montiel, F. Rodríguez-Reinoso. *Applied Catalysis A: general* 397 (2011) 225-233.