

REVALORIZACIÓN DEL BIOGÁS POR SU CONVERSIÓN EN GAS DE SÍNTESIS SOBRE CATALIZADORES DE Ni/CeO₂-Sm₂O₃

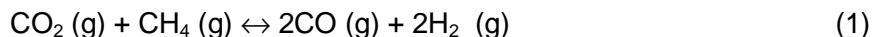
M. Genoveva Zimicz¹, Brian Reznik², Diego G. Lamas³, Susana A. Larrondo^{1,2*}

1. Centro de Investigaciones en Sólidos (CINSO-UNIDEF-CONICET). J.B. de La Salle 4397, (1603) Villa Martelli, Provincia de Buenos Aires, Argentina.
2. Departamento de Ingeniería Química, FIUBA. Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina. *e-mail: susana@di.fcen.uba.ar
3. Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, (8300) Neuquén Capital, Provincia de Neuquén, Argentina - CONICET

Introducción

En los últimos años, la sensibilidad pública y política respecto de los cuidados medioambientales y el calentamiento global ha guiado gran parte de las investigaciones hacia el desarrollo de fuentes renovables de energía, en especial la obtención de combustibles a partir de la biomasa [1].

De los diferentes procesos de conversión de biomasa en combustibles, la conversión de biogás en gas de síntesis (mezclas de hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO)) y su posterior transformación en combustibles, es el camino elegido para la revalorización de los desechos agrícolas, industriales y domiciliarios. El biogás está constituido principalmente por metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂), por lo que la reacción que se desea llevar a cabo es el reformado seco de metano (1).



Para esta reacción se han estudiado diferentes sistemas catalíticos, siendo los basados en Rh los que han mostrado mejor performance [2]. No obstante, existe interés en desarrollar catalizadores basados en Ni, por su actividad en la deshidrogenación de CH₄ y por su menor costo [3,4]. Es necesario que esta fase metálica se encuentre soportada sobre un soporte capaz de oxidar los fragmentos deshidrogenados del metano con alta velocidad para evitar la formación de depósitos carbonosos. Adicionalmente, en el proceso de obtención de gas de síntesis a partir del biogás, es necesario activar la molécula de CO₂ para que sea esta molécula la proveedora de oxígeno. Por lo tanto, el soporte debe contar con sitios básicos donde se adsorba en forma disociativa la molécula de CO₂ [5]. Es sabido que el óxido de cerio (CeO₂) y sus óxidos mixtos tienen facilidad para intercambiar su oxígeno de red con la atmósfera que lo rodea, y que el reemplazo parcial de los cationes Ce⁴⁺ por el catión Sm³⁺, aumenta el número de vacancias de oxígeno y su movilidad, siendo estas vacancias sitios activos para la adsorción disociativa del CO₂. Por las razones expuestas proponemos el estudio del desempeño de catalizadores Ni/CeO₂-Sm₂O₃ en la conversión de biogás en gas de síntesis.

Experimental

El catalizador fue preparado por impregnación incipiente de soluciones alcohólicas de Ni(NO₃)₂ sobre polvos comerciales de Ce_{0,82}Sm_{0,18}O_{1,91} (Nextech Materials; área específica = 28,6m²/g, tamaño de partícula = 0,5µm). El contenido final de Ni es de 9% m/m de Ni en

el catalizador fresco. El soporte impregnado es calcinado en aire a 350°C durante dos horas.

El sólido fue caracterizado por fisisorción de N₂ a 77K, por Difracción de Rayos-X (DRX) y ensayos de Reducción a Temperatura Programada (RTP) en corriente de hidrógeno diluido en argón.

El desempeño catalítico se estudió en un reactor de lecho fijo de cuarzo, operado isotérmicamente y a presión atmosférica. La composición de la alimentación se establece mediante la mezcla de gases de calidad cromatográfica, provistos en tubos a alta presión, cuyos caudales son controlados con controladores de flujo másico. La composición de la alimentación y del efluente del reactor se determina por cromatografía gaseosa en línea, con detector de conductividad térmica.

Resultados y discusión

Los ensayos de fisisorción mostraron que la impregnación y posterior calcinación reducen la superficie específica en un 10,5% respecto del valor correspondiente al del soporte sin impregnar. Los diagramas DRX muestran que en el catalizador fresco se encuentran presentes las fases Ce_{0,82}Sm_{0,18}O_{1,91} y NiO, no observándose picos adicionales.

Los ensayos RTP muestran una reducibilidad del NiO soportado a menor temperatura que el óxido sin soportar, lo que beneficiaría en la actividad catalítica del catalizador.

En la Figura 1 se muestran los resultados de los ensayos catalíticos para una relación de alimentación (RA = Y[°]_{CO₂}/Y[°]_{CH₄}) unitaria. Puede observarse que la conversión de CO₂ es siempre superior a la conversión de CH₄, y la producción de CO a la producción de H₂, debido a la ocurrencia de la reacción Reverse-Water-Gas-Shift (RWGS).

En estas condiciones el comportamiento no es estable, observándose la formación de compuestos carbonosos.

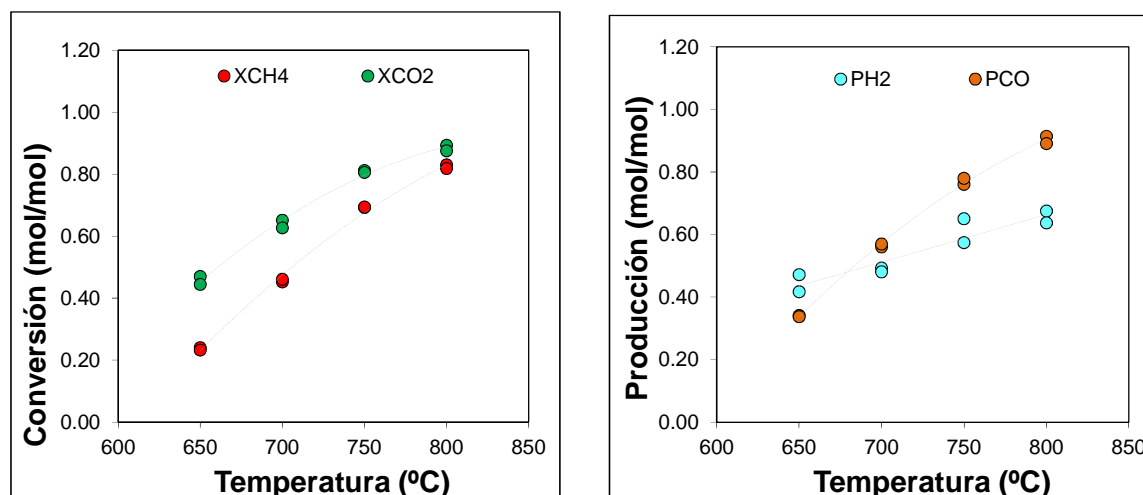


Figura 1. Ensayos catalíticos. RA=1, Tiempo espacial=28,8 g.h/dm³(CNPT), Y[°]_{CH₄} = 0,12

En la Figura 2 se muestran los resultados de conversión de metano para distintas relaciones de alimentación. Se puede observar que el aumento de la relación de alimentación mejora la conversión de metano. Se realizaron ensayos con una RA= 2,3 observando una excelente producción de gas de síntesis. Los datos de producción de H₂

y CO se presentan en la Figura 3. En estas condiciones se realizaron ensayos de estabilidad, observándose un comportamiento estable durante 6 horas de trabajo, tanto en las conversiones como en las producciones, no observándose la formación de compuestos carbonosos en el catalizador usado.

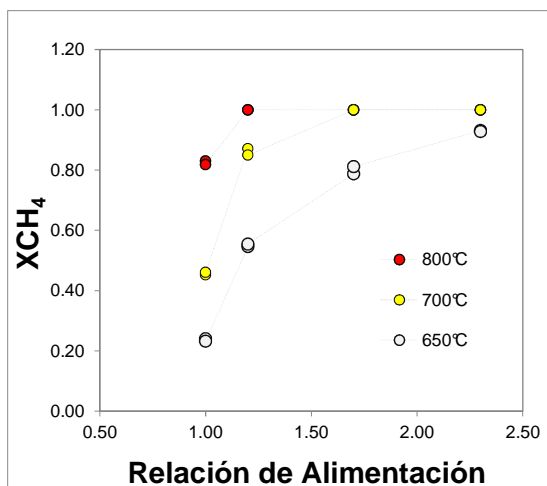


Figura 2. Conversión de CH₄ vs. RA. Tiempo espacial=28,8 g.h/dm³(CNPT), Y^o_{CO₂} = 0,12

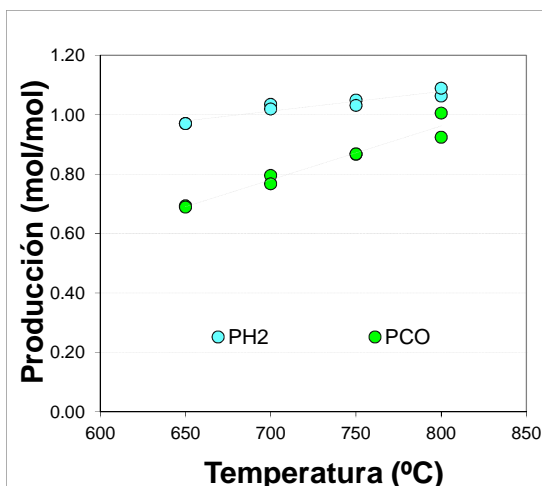


Figura 3. Producción de H₂ y CO. RA = 2,3. Tiempo espacial=28,8 g.h/dm³(CNPT), Y^o_{CO₂} = 0,12.

Conclusiones

A partir de los resultados presentados se puede concluir que los catalizadores de Ni/CeO₂-Sm₂O₃, presentan desempeños catalíticos muy prometedores en el desarrollo de un proceso de revalorización del biogás por su conversión en gas de síntesis. Además, las condiciones que maximizan la producción de gas de síntesis, con comportamiento estable y sin formación de compuestos carbonosos, supone la captura de CO₂, colaborando con la reducción de gases de efecto invernadero.

Agradecimientos

A la ANPCyT (Proyectos PAE-PICT-N°02288; PICT2007-N°1152), al MINDEF (Proyecto PIDDEF N°011/11) y al CONICET (beca post-doctoral de la Dra. Zimicz).

Referencias

- [1] S.N. Dodic, S.D. Popov, J.M. Dodic, J.A. Rankovic, Z.Z. Zaravago, M.T. Glousin. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 550.
- [2] A.I. Tsyganok, M. Inaba, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Hayakawa, Catalysis Communications 4(9) (2003) 493.
- [3] J.R. Rostrup-Nielsen, L.J. Christiansen, Applied Catalysis A: Gen. 126 (1995) 381.
- [4] F. Pompeo, N.N. Nichio, M.G. González, M. Montes. Catalysis Today 107-108 (2005) 856.
- [5] E. Flores, P. Fuentealba, F. Mondragon. Catalysis Today 133-135 (2008) 216.