

Producción catalítica de hidrógeno a partir de residuos agrícolas

Andrés Ricardo Galvis Escobar

Resumen: Se utilizó alpechín como materia prima para producir hidrogeno utilizando distintos catalizadores soportados en monolitos de cordierita para su uso real. Se realizaron tres tipos de pruebas catalíticas. En la primera se hizo una prueba de temperatura. En la segunda se realizó una prueba de carga de reactivo. En la tercera, se realizó una prueba de estabilidad con los catalizadores que mostraron los mejores resultados de las pruebas anteriores. Se observó que el alpechín puede ser reformado de manera efectiva para producir H₂. Se encontró que los monolitos catalíticos con Pt, Rh y Ru son los que muestran mejores producciones y selectividades hacia H₂ y CO₂

Palabras clave: Catalizadores soportados sobre cordierita, Producción catalítica de hidrogeno, Reformado con vapor de agua, Residuos de aceite de oliva.

Introducción

En un futuro próximo la necesidad energética será una realidad. Entidades como la Agencia Internacional de la Energía (AIE – siglas en ingles), han pronosticado un crecimiento aproximado entre el 0,7 y el 1,4 % anual, hasta el año 2035, en la demanda de energía primaria mundial en comparación con el año 2008, lo que implicaría tener presente una nueva estrategia para afrontar este aumento. Entre las soluciones que se han considerado, se encuentra la de utilizar otros tipos de energía primaria además de los combustibles fósiles tradicionales, especialmente en el sector transporte, donde la dependencia de estos es casi de un 100 %. Teniendo esto en cuenta, se han observado otras opciones como los biocombustibles, el hidrógeno y la electricidad, como vectores energéticos a utilizar en distintas tecnologías que pueden ser empleadas en la propulsión de vehículos.

En el caso del hidrógeno, al ser un vector energético, no solo sirve como combustible para el transporte, sino que también se puede utilizar para otros fines como el almacenamiento de energía en edificaciones y/o viviendas, u otras pequeñas aplicaciones como ordenadores, móviles, entre otras, que requieran energía eléctrica y/o térmica. Es tanta la aplicación de este elemento que se ha ido empezando a crear lo que se denomina una economía del hidrógeno, basada principalmente en su utilización como vector energético.

Uno de los problemas con este vector energético es su producción ya que casi todo lo que se genera en la actualidad se consume en otras aplicaciones y su materia prima suele ser en casi un 90-95% de origen fósil, lo que vuelve su generación un problema medio ambiental. Por lo anterior, otras materias primas mas limpias para su obtención se están estudiando, como es el caso de la biomasa. La biomasa comprende al conjunto de material biológico vivo o muerto de manera reciente. La biomasa no incluye a los combustibles fósiles ya que, pese a su origen casi exclusivamente biológico, han permanecido largo tiempo fuera del ciclo del carbono. A diferencia de los combustibles fósiles, el dióxido de carbono que se produce durante la combustión o transformación de la biomasa no constituye un aporte neto de este gas a la atmósfera, puesto que es el mismo CO₂ que en su día fue fijado por las plantas para crecer a través de la fotosíntesis. Por tanto, la utilización de la biomasa como fuente de energía tiene la gran ventaja de ser neutra respecto a las emisiones de CO₂.

Asimismo, entre los distintos tipos de biomasa, los residuos son uno de los más llamativos para ser reutilizados, debido a que son una problemática ambiental, social y hasta económico. Teniendo esto

en cuenta, se observo como materia prima para una posible producción de hidrogeno al alpechín, el cual es un residuo generado en la producción de aceite de oliva y es un gran problema en los países que se dedican a su producción: España, Italia, Grecia, Portugal, Turquía, Túnez y Marruecos, siendo los tres primeros los principales productores en la Unión Europea. El alpechín es un problema ambiental principalmente por su toxicidad hacia plantas y microorganismos, debida a su contenido en compuestos fenólicos (especialmente los polifenoles) y ácidos grasos de cadenas largas, por lo que no es recomendable aplicarlo directamente como fertilizante, además de su alta concentración de compuestos recalcitrantes como ligninas y taninos, lo que le da un color oscuro, un olor fuerte e incrementa la acidez (pH≈5). Adicionalmente, es probable que cause eutrofización en casos donde esta substancia termina en receptores cerrados, donde el flujo de materia es bajo (golfs cerrados, lagos, etc.).

Teniendo en cuenta, los esfuerzos que se han hecho en los últimos años por eliminar los productos derivados de la producción del aceite de oliva y observando la futura implicación de una producción de hidrógeno para fines energéticos, se desarrollo este proyecto con el propósito de estudiar el efecto de distintos catalizadores en la producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor de agua de los residuos derivados en la producción del aceite de oliva o alpechín (sansa).

Metodología

Se utilizó una metodología experimental, donde se probaron distintos catalizadores con el objetivo de comparar cuál puede producir más hidrógeno y tener mejor selectividad hacia H_2 y CO_2 , a partir de los residuos generados con el aceite de oliva (alpechín o sansa). Como parámetros de evaluación se tomó la producción del H_2 además de la selectividad que se tenga hacia el H_2 , CO_2 y los demás subproductos que se generen. Algunas de las acciones generales que se realizaron fueron:

- Destilar el alpechín (sansa) original para retirar los compuestos más pesados y poder reformarlo posteriormente.
- Preparar las estructuras monolíticas, el soporte catalítico, e integrarlos con los metales a utilizar.
- Utilizar los monolitos con cinco diferentes metales para llevar a cabo el reformado del alpechín destilado. Para esto se realizaron tres pruebas que evaluaban el comportamiento catalítico de los distintos monolitos, entres estas están: prueba de temperatura, prueba de carga de reactivo y prueba de estabilidad.
- Analizar la producción de hidrógeno en base a los catalizadores utilizados.

Discusiones de los resultados

Prueba de temperatura:

Teniendo en cuenta tanto los resultados de las producciones de H_2 y las selectividades hacia los productos principales y subproductos en cada opción de esta etapa, se encontraron los siguientes aspectos a destacar:

- La descomposición térmica evidenciada en la reacción sin monolito, generó poca cantidad de H_2
- El soporte catalítico genera H_2 en aproximadamente la mitad a lo producido por los metales nobles y el Ni a temperaturas elevadas, y muestra una selectividad hacia este gas y el CO_2 , sin embargo, aun produce muchos subproductos, razón por la cual un metal es necesario para mejorar la selectividad hacia los productos principales.

- Entre los metales nobles el Pd mostro una alta variabilidad a lo largo del experimento tanto en producción como en selectividad hacia los productos principales, y se observó una selectividad hacia ciertos subproductos, como el etileno y el C₃, superior a la de los otros metales (Rh, Ru, Pt), especialmente entre 650 – 700°C, lo que indica una desactivación del catalizador provocada por una deposición de carbono, la cual, se puede explicar a su capacidad limitada para romper los enlaces C-C. También se observó que la aparición en mayor cuantía de estos subproductos se relacionó con la aparición de carboncillo en la superficie del monolito.
- Por otra parte, los otros metales nobles (Rh, Ru y Pt) mostraron un comportamiento estable durante toda la prueba y su producción fue la mejor entre los demás experimentos. Adicionalmente, su selectividad hacia los productos principales fue la mejor, y se observó también que con la misma cantidad de catalizador el Rh tiene más selectividad que el Ru hacia H₂, sin embargo, el Pt también mostró resultados similares al Rh, aunque este último tiene menos selectividad hacia el CH₄.
- En el caso del monolito con 10% de Ni, mostro una producción comparable con la de los metales nobles, en términos de cantidad, y su selectividad hacia los productos principales también estuvo en porcentajes cercanos a los generados por los metales nobles, aunque su naturaleza haga que se tenga que colocar un porcentaje en peso mayor. Además, su selectividad hacia los subproductos es baja, a excepción del CH₄ que aumenta hasta los 700 °C y luego decrece.

Teniendo en cuenta estas observaciones, se tomaron los monolitos con los metales nobles de mejores resultados (Rh, Ru y Pt) y el monolito con 10% de Ni para poder observar sobre estos su comportamiento a distintas cargas con el fin de analizar su respuesta, y, relacionarla con su actividad y selectividad. También se tomó la temperatura de 700 °C por observar que a partir de ésta tiene lugar un cambio en la selectividad de varios productos y subproductos.

Prueba de carga de reactivo:

- A medida que se aumentaba la carga también lo hacia la producción de H₂ en los monolitos con metales nobles, aunque en las cargas posteriores a 0,6 ml/min, la proporción de crecimiento en la producción para el Ru y el Rh se disminuyó, mientras que en el Pt siempre se mantuvo, esta diferencia se evidencia mejor a 1,2 ml/min. Así mismo, el Pt mostro la máxima producción de H₂ en comparación al Rh y el Ru.
- Asimismo, este comportamiento también se observó en la selectividad hacia los productos principales, donde el Ru tiende a disminuir en su selectividad hacia H₂ y CO₂ con el aumento de la carga en comparación con el Rh y el Pt. Por otra parte, el Rh mostro ligera mejoría en la selectividad hacia H₂ que el Pt a mayores cargas, pero la selectividad hacia CO₂ fue un poco mayor en el Pt, en las mismas condiciones de carga. Esto último demuestra que el Rh tiende a ser más selectivo hacia el H₂ y disminuir el CO₂ ya que es uno de los mejores en romper los enlaces C-C, mientras que el Pt ayuda a promocionar la reacción de WGS y es por esto que se da un incremento en su selectividad hacia CO₂ y mayor producción de H₂.
- Adicionalmente, en la selectividad hacia los subproductos se observó más claramente, que al tener la misma cantidad de metal en peso, el Rh es mejor que el Ru en selectividad, aunque su comportamiento es parecido, lo que se reflejó en la carencia de compuestos como el C₂H₄, C₂H₆ y C₂H₂, para los dos metales. La ausencia de estos compuestos demuestran también que el Rh y el Ru son muy buenos al romper los enlaces C-C, aunque si se generó algo de C₃+. Por otra

parte, el Pt, aunque también es muy bueno rompiendo estos enlaces, no lo es como el Rh y el Ru, y es por esto que se alcanza a observar selectividad hacia productos como el C₂H₄, C₂H₆ y el C₃+

- Por otra parte, el monolito con 10% Ni muestra un aumento de la producción con el incremento de la carga, aunque a diferencia de los metales nobles, esta proporción va siendo cada vez mucho menor. Además se observa una caída de la producción, especialmente en los valores de producción obtenidos para las últimas dos cargas. Asimismo, en contraste a la primera etapa, en esta prueba si se empieza a diferenciar cada vez más la producción con este monolito en comparación a los metales nobles.
- En cuanto a la selectividad hacia los productos principales, es muy evidente que el monolito con Ni muestra una caída al aumentar la carga, especialmente hacia el H₂, lo que puede deberse a la aparición de subproductos como el etileno y el C₃ que tienden a generar residuos carbonosos y posibles envenenamientos en el catalizador, además, se evidencia un aumento del CO, lo que muestra que este metal es menos promotor de las reacciones de WGS y por consiguiente genera menos CO₂ y H₂.
- Se observó que a diferencia de la primera etapa, el monolito integrado con catalizador de Ni/Ce-La-O presenta un comportamiento catalítico inferior a los monolitos integrados con metales nobles, tanto a nivel de producción como a nivel de selectividad de productos principales y subproductos

Teniendo en cuenta estas observaciones, se tomaron los monolitos con los metales nobles de mejores resultados (Rh, Ru y Pt) para poder observar sobre éstos su estabilidad en el tiempo, y poder observar cuál de éstos se ve más afectado en su funcionamiento. Para esto se tomó la temperatura de 700 °C, al igual que en la segunda etapa, y se colocó una carga de 0,6 ml/min, que fue desde donde más se evidenció cambios tanto en la selectividad de los productos principales como de los subproductos.

Prueba de estabilidad:

- La producción con el monolito con Pt es superior a la de los monolitos con Rh y Ru, respectivamente. Se observó que el comportamiento tanto del monolito de Rh como el de Ru son parecidos, aun en el tiempo de desactivación, pero al tener la misma carga de catalizador, el monolito con Rh muestra mejores capacidades catalíticas, en este caso de producción de H₂.
- Asimismo, este comportamiento también se observó en la selectividad hacia los productos principales, donde el Ru tiende a disminuir en su selectividad hacia H₂ después de los 1200 minutos, al igual que su producción, mientras que su selectividad hacia CO₂ se mantiene relativamente estable. El monolito con Rh tiene un comportamiento parecido al del Ru, aunque su selectividad es ligeramente superior, lo que va en relación con su producción. El monolito con Pt tiene una selectividad entre el Rh y el Ru que se mantiene estable, teniendo en cuenta solo la samsa con carga orgánica baja.
- Adicionalmente, en la selectividad hacia los subproductos se observó que hay presencia de etileno y C₃ en todos los casos, sin embargo, su aparición es más rápida en el monolito con Ru, asimismo, el monolito con Rh es el que muestra menor selectividad hacia estos subproductos y es más demorada su aparición, lo que aumenta su probabilidad de no desactivarse.

Teniendo en cuenta estas observaciones, se concluyó que el monolito con Ru, es el que muestra un peor comportamiento catalítico entre los tres monolitos estudiados durante esta prueba, sin embargo, mantiene un comportamiento parecido al monolito con Rh. Asimismo, el monolito con Pt es el que más produce H_2 de los tres, aunque también tiende a generar algo de subproductos como el etileno y C_3+ ligeramente superiores en porcentaje a los mostrados por el monolito con Rh, el cual muestra la mejor selectividad hacia los productos principales, y su producción es la segunda mejor. A la vista de estos resultados, se tendría que decir que tanto el Pt como el Rh pueden ser candidatos predilectos para reformar el alpechín, sin embargo por el coste que estos dos metales tienen en el mercado, un estudio sobre la utilización de combinaciones de estos metales con otros metales menos caros sería favorable para tener una posible aplicación industrial en un futuro.

Conclusiones

- Se ha demostrado que se puede reformar el alpechín destilado para producir hidrógeno de manera efectiva y con altas selectividades.
- El tratamiento previo de la sansa bruta es indispensable para poder reformar este reactivo de manera efectiva.
- Los monolitos con metales nobles tienden a dar los mejores resultados catalíticos y de estabilidad.
- Al tener mucha carga orgánica, el monolito con Ni tiende a formar demasiados subproductos que descienden su actividad, representada en producción y selectividad hacia productos principales.
- En específico, los monolitos con Rh y Pt son los que mejores capacidades catalíticas tienen para la generación de H_2 mediante el reformado de alpechín.

Trabajos futuros

Debido a lo nuevo que es la producción de H_2 con alpechín, pueden ser varios los trabajos que se pueden desarrollar:

- Colocar distintas cargas de Ni, para ver si sus propiedades catalíticas aumentan, tanto en producción como en selectividad.
- Trabajar con catalizadores con combinaciones de metales para ver su efecto en la producción y selectividad hacia H_2 .
- Utilizar distintos lotes o tipos de sansa para ver más en destalle la influencia de éstos, en los mismos experimentos utilizados para este trabajo.
- Colocar otros soportes catalíticos y observar su influencia sobre las variables catalíticas.
- Estudiar más a fondo la composición química del alpechín y su efecto en las reacciones que ocurren durante el reformado a alta temperatura.