

SÍNTESIS DE MATERIAL ADSORBENTE DE CO₂, EN BASE A HIDROTALCITAS CON DISTINTAS RELACIONES DE Mg/Al, PARA EL REFORMADO DE ETANOL

M. Park¹, R. Avendañor¹, G. Keim¹, J. Fals¹, S. Bocanegra², N. Amadeo¹, M. L. Dieuzeide^{1,*}

1. ITHES (UBA-CONICET). Dpto. de Ing. Química Facultad de Ingeniería UBA. Pabellón de Industrias. Ciudad Universitaria (1428) CABA Argentina.
2. Instituto en Catálisis y Petroquímica “Ing. Jose Miguel Parera” (INCAPE) CONICET. Santa Fe (CCT-Santa Fe) Argentina.

*Correo electrónico del autor de correspondencia: ldieuzeide@fi.uba.ar

Palabras claves: CAPTURA CO₂, HIDRÓGENO, ETANOL, REFORMADO, HIDROTALCITAS Mg/Al

RESUMEN

En el presente trabajo se compara el desempeño en la captura de CO₂, en condiciones secas y en condiciones de reformado de etanol, de diferentes materiales adsorbentes sintetizados en base a hidrotalcitas con distintas relaciones de Mg/Al. De acuerdo con resultados previos, con el fin de obtener el material activo para la captura de CO₂, las hidrotalcitas con distintas relaciones de Mg/Al son calcinadas a 400 °C y luego promovidas con una carga de 15 %p/p de K. Se ha comparado que, para las muestras sin promover con K, la capacidad de captura de CO₂ aumenta con la relación Mg/Al; mientras que para las muestras promovidas con K la muestra con relación Mg/Al=4 es la que presenta el mayor tiempo de pre-breakthrough y la que tiene la mayor capacidad de captura de CO₂. Finalmente se han empleado las muestras en el reformado de etanol con captura simultánea de CO₂, donde fue posible alcanzar purezas de hidrógeno en base seca mayores al 90 % a bajos tiempos de operación; obteniendo los mejores resultados nuevamente para el material adsorbente en base a una hidrotalcita con relación Mg/Al=4. La mayor capacidad de captura de CO₂ de esta muestra podría atribuirse a su mayor área superficial.

Introducción

A fin de producir H₂ de alta pureza, se propone, integrar la reacción de reformado de etanol con la separación selectiva de CO₂, mediante su adsorción con un material sólido, en una única etapa, proceso que se conoce en inglés como “sorption enhanced ethanol steam reforming” (SE-

ESR). La intensificación del proceso permitiría reducir su consumo energético y aumentar la pureza a H_2 [1,2]. Para mejorar la fiabilidad del proceso de SE-ESR, este debe ser operado de manera multicíclica, con ciclos de reacción y captura de CO_2 y de regeneración del adsorbente. En consecuencia, cobra relevancia el hecho de desarrollar materiales adsorbentes, que sean activos y selectivos a la captura de CO_2 en condiciones de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (presión atmosférica, 500-600 °C)

En particular los óxidos mixtos doble laminares, basados en hidrotalcitas de Mg/Al resultan ser sólidos promisorios, ya que presentan altas capacidad de captura de CO_2 en el rango de temperaturas mencionado y además pueden ser regenerados en las mismas condiciones bajo una corriente de gas inerte. En nuestro grupo de trabajo, se han realizado estudios empleando como material adsorbente sólidos derivados de una HT, de Mg/Al comercial, modificada con distintos contenidos de K, en post de mejorar su capacidad de captura y la estabilidad de los sólidos, regenerándolos a la misma temperatura de reacción. Se encontró que el agregado de K, para todos los contenidos estudiados, favorece la captura de CO_2 y permite alcanzar altas purezas de H_2 en el proceso SE-ESR multicíclico, para una mezcla homogénea de adsorbente y catalizador de Ni. Fue posible atribuir el efecto promotor del K, al aumento en la basicidad global de las muestras y a su distribución de sitios básicos [3]. En particular, los mejores resultados se obtuvieron para las muestras con contenidos de 15 %p/p y 20 %p/p.

En base a lo anterior, se propone en el presente trabajo sintetizar HTs con distintas relaciones molares Mg/Al como precursores de los LDOs adsorbentes, que serán promovidos con una carga de 15 %p/p de K, evaluar sus características básicas, texturales y estructurales, correlacionándolas con su desempeño en la captura de CO_2 y en la operación del SE-ESR junto con un catalizador de Ni.

Experimental

Los materiales adsorbentes de CO_2 empleados en el presente trabajo se sintetizaron a partir de HTs con distintas relaciones molares Mg/Al, mediante el método de hidrólisis de la urea [3]. Se consideraron relaciones molares Mg/Al entre 2,5 y 5. Luego de la calcinación de las HTs a 400 °C por 4 h, las muestras fueron impregnadas con un contenido de 15 %p/p de K, mediante el método de impregnación húmeda [4], con una solución acuosa de K_2CO_3 y calcinadas a 500 °C. Los sólidos se denominan HT(X), en el caso de las hidrotalcitas sintetizadas y KLDO(X), en el caso de las hidrotalcitas calcinadas e impregnadas con 15 %p/p de K; X hace referencia a la relación molar Mg/Al nominal, X=2,5; 4; 5.

El catalizador empleado en el reformado de etanol es un sólido cuyo precursor es también una HT de NiMgAl, la cual fue sintetizada de acuerdo con el método de hidrólisis de la urea reportado previamente [3].

Los materiales adsorbentes fueron caracterizados mediante las técnicas de: sorptometría de N₂, difracción de rayos X (DRX), ensayos de desorción de CO₂ a temperatura programada (CO₂-TPD) y ensayos isotérmicos de captura y desorción de CO₂. Los ensayos de caracterización de las muestras se realizaron de acuerdo con condiciones reportadas previamente [3]. Finalmente se realizaron los ensayos de reformado con captura simultánea de CO₂, los mismos fueron realizados en un equipo de flujo descrito en trabajos previos [3].

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados de sorptometría de N₂ para las HT(X) y los KLDO(X). En el caso de las HT(X) tanto el área BET como el volumen poral de las muestras se reduce con el aumento de la relación molar Mg/Al, acompañado por un leve aumento del radio promedio de poro de las muestras. Por su parte, las muestras de los adsorbentes luego de la calcinación e impregnación con K muestran una fuerte reducción en el área BET y volumen poral, junto con un aumento en el radio promedio de poro. Para estas muestras no se distingue un comportamiento lineal de las características texturales con la relación molar Mg/Al, siendo que la

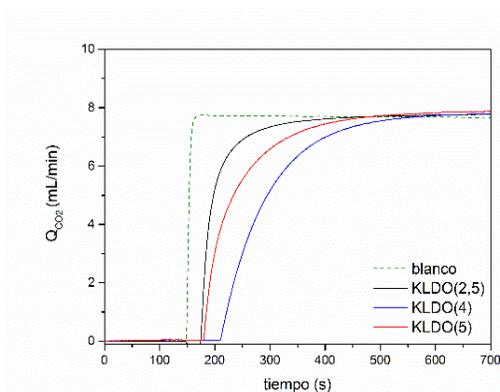


Figura 1. Ensayo de captura de CO₂ a 500 °C, en una corriente de N₂ con 15 % de CO₂, para las muestras KLDO(X).

muestras con mayor área BET es la muestra con relación molar de 4. A partir de los resultados de DRX, no presentados, fue posible confirmar la síntesis de las hidrotalcitas con distintas relaciones Mg/Al y que en caso de los sólidos KLDO(X), los mismos presentan una estructura amorfa con reflexiones asociadas a la fase de K₂CO₃. En relación con el carácter básico de las muestras, los resultados de los ensayos de desorción a temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂) muestran que la concentración de sitios básicos decrece de acuerdo a: KLDO(4) > KLDO(5) > KLDO(2,5). Asimismo, a mayor relación Mg/Al, el máximo del pico de desorción correspondiente a los sitios básicos fuertes se desplaza hacia mayores temperaturas.

Tabla 1. Resultados de área BET de las HT(X) y de los adsorbentes LDO(X) por sorptometría de N₂, con X=2,5; 4; 5 y de captura de CO₂ de los LDO(X)

Muestra	HT(2,5)	HT(4)	HT(5)	KLDO(2,5)	KLDO(4)	KLDO(5)
Área BET (m ² /g)	295,1	248,5	191,4	42,8	47,3	34,6
CO ₂ adsorbido (molCO ₂ /kg _{sorbente})				0,146	0,366	0,223

Los ensayos de captura de CO₂ se realizaron a 500 °C, bajo una corriente de CO₂ y N₂ (15:85) para las muestras luego de la impregnación con K. Se encontró que la muestra con una relación molar Mg/Al de 4 tiene el mayor período de pre-breakthrough (Figura 1) y la mayor capacidad de captura. Este resultado podría explicarse no sólo por el mayor carácter básico de esta muestra, sino también a su mayor área BET. No obstante, considerando las capacidades de captura de las muestras KLDO-2,5 y KLDO-5, Tabla 1, es posible concluir que tiene mayor incidencia sobre la capacidad de adsorción de CO₂ el carácter básico de la muestra que su área superficial.

Finalmente, en los ensayos de SE-ESR se obtuvo una mayor pureza de H₂ respecto a la obtenida en el reformado de etanol convencional por al menos 15 minutos de operación. Asimismo, se lograron purzas de H₂ mayores al 90 % con contenidos de CO₂ aproximadamente nulos durante los primeros 6 minutos. La muestra KLDO(4) fue la que presentó los mejores resultados en línea con los resultados de caracterización.

Conclusiones

La mayor capacidad de captura de CO₂ de los sólidos KLDO(X) está fuertemente relacionado con el carácter básico de las muestras. Asimismo, importante remarcar que fue posible obtener purzas de H₂ mayores al 90 %, sin CO₂ durante al menos 6 minutos de operación, el cual es un resultado muy promisorio.

Referencias

- [1] R. Wess, F. Nores-Pondal, M. Laborde, and P. Giunta, *Chem. Eng. Sci.*, 134, 2015, 86–95.
- [2] A. F. Cunha, Y. J. Wu, J. C. Santos, and A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Res. Des.*, 91(3). 2013, 581.
- [3] R. Avendaño, J. Fals, S. Bocanegra, M. L. Dieuzeide, N. Amadeo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023.
- [4] Zhu, X., Chen, C., Wang, Q., Shi, Y. *Chem. Eng. Journal*, 366, 2019, 181-191.