

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE LA REACCIÓN DE WATER GAS SHIFT SOBRE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE BASE CARBONOSA

M.N. Rivas-Márquez¹, P. Riquelme-García², R. Ruiz-Rosas¹, M. Navlani², J.M. Rosas¹,
D. Cazorla-Amorós², J. Rodríguez-Mirasol¹, T. Cordero¹

¹Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, 29010, Málaga, España

²Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante

nerearivasmarquez@uma.es

Palabras clave: carbones activados, catalizadores Cu-Zn, hidrógeno, *water gas shift*.

Introducción

La reacción de *water gas shift* (WGS) es uno de los procesos catalíticos más importantes en la producción industrial de hidrógeno, en la que el CO y el H₂O reaccionan para formar CO₂ e H₂. Debido a su exotermicidad, la conversión de CO se encuentra termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas, aunque limitada por la cinética, haciendo necesario el uso de catalizadores que aumenten la velocidad de la reacción a esas temperaturas. A pesar de que, los catalizadores tradicionales de Cu/ZnO/Al₂O₃ son efectivos, su baja resistencia térmica y vulnerabilidad motivan la búsqueda de alternativas más duraderas y sostenibles, como los catalizadores basados en carbono. En este trabajo se propone el empleo de catalizadores bimetálicos de Cu/ZnO soportados sobre carbones activados, derivados de biomasa residual, como el hueso de aceituna.

Experimental

El carbón activado, con elevada área superficial ($A_{\text{BET}} = 1188 \text{ m}^2/\text{g}$), se preparó por activación física de un carbonizado de hueso de aceituna a 800 °C y posterior gasificación con H₂O, a 850 °C. Sobre el mismo se depositó, por impregnación húmeda, diferentes cargas de Cu (12, 15 y 20 %m/m). Para la preparación de los catalizadores bimetálicos de Cu/ZnO, se mantuvo fija la carga de Cu en un 12 % y se variaron las cantidades de ZnO entre el 5 – 15 %. La nomenclatura utilizada para denotar los materiales se basa en el nombre del soporte (HAG), seguido del porcentaje en masa de Cu y ZnO, respectivamente.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo catalítico de corriente descendente, utilizando 500 mg de catalizador. Se usó una corriente de alimentación de 75 ml/min, con una composición del 16 % CO, 32 % H₂O y balanceada con N₂, y temperaturas comprendidas entre 150 – 360 °C. Previo a la reacción, el catalizador se redujo *in situ* con H₂ a 300 °C.

Resultados y discusión

Las conversiones de CO en estado estacionario se representan en función de la temperatura de reacción en la Figura 1. (A). Con el catalizador HAG/12/0 se alcanzó la mayor conversión de CO, con una productividad a hidrógeno de $213 \mu\text{mol H}_2 \cdot (\text{s} \cdot \text{g Cu})^{-1}$ a temperaturas superiores de 330 °C. Estos resultados sugieren que la adición de ZnO no es necesaria, probablemente debido a la alta porosidad del soporte de carbono (HAG), que favorece una adecuada dispersión del cobre sin requerir la presencia de ZnO. De hecho, la incorporación de ZnO en cantidades elevadas puede resultar contraproducente, al bloquear parcialmente los sitios activos y reducir la eficiencia catalítica, como se puede

observar para el caso del HAG/12/15. Además, el catalizador HAG/12/0 alcanzó conversiones próximas al equilibrio termodinámico a temperaturas superiores a 300 °C, lo que evidencia una alta actividad intrínseca del Cu soportado. La estabilidad de este catalizador se evaluó durante 24 h a 300 °C, Figura 1. (B). Los resultados demuestran la elevada estabilidad y selectividad del catalizador, en el que todo el CO se convierte equimolecularmente en CO₂ e H₂, alcanzando una conversión estable de CO de aproximadamente el 80 % durante todo el experimento.

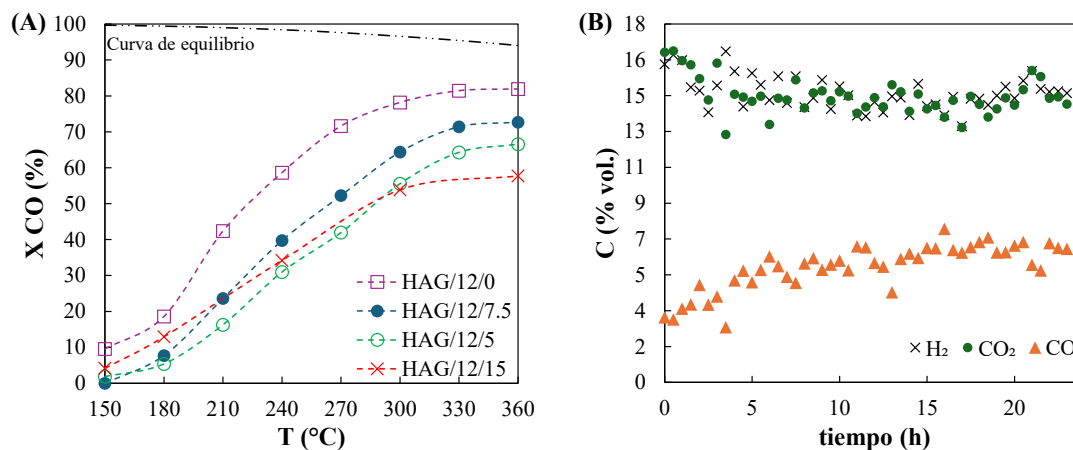


Figura 1. (A) Conversión de CO en función de la temperatura para los distintos catalizadores evaluados en la reacción de *water gas shift*. (B) Perfiles de concentración volumétrica de H₂, CO₂ y CO durante 24 h de reacción con el catalizador HAG/12/0, a una temperatura de reacción de 300 °C.

Conclusiones

Los resultados sugieren que, mediante el uso de un soporte de carbono poroso, preparado a partir de biomasa residual lignocelulósica, es posible obtener un catalizador de cobre activo y estable para la reacción de *water gas shift*, sin requerir la presencia de ZnO, alcanzando conversiones de CO cercanas al equilibrio termodinámico.

Agradecimientos: Esta investigación ha sido financiada a través de los proyectos PID2022-140844OB-I00 y TED2021-131324B-C21 por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea “Next GenerationEU”/PRTR. M.N.R.M agradece a Junta de Andalucía/CUII y FSE+ por la concesión del contrato predoctoral DGP_PRED_2024_01095.