

Reformado de etanol empleando como catalizador un óxido ternario NiZnAl. Influencia del pretratamiento de reducción en H₂

Mariana Noelia Barroso¹, Manuel F. Gómez¹, Luis A. Arrúa¹ y Maria Cristina Abello^{1*}.

(1)INTEQUI, Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (UNSL-CONICET), Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina, e-mail: cabello@unsl.edu.ar.

Resumen-Abstract

La reacción de reformado de etanol ha sido estudiada como una alternativa para la producción de H₂ empleando un catalizador de NiZnAl. El catalizador, conteniendo 25% en peso de Ni y una relación atómica Zn:Al \cong 0.6, fue preparado por el método del citrato y caracterizado por difracción de rayos X, superficie específica BET, termogravimetría y reducción térmica programada.

La reacción fue examinada bajo distintas condiciones de operación poniendo especial énfasis en la influencia del pretratamiento de reducción en H₂. A bajas temperaturas, el catalizador previamente reducido en H₂ resultó ser más activo que el catalizador sin reducir. Sin embargo, a partir de 450°C el catalizador es capaz de autoactivarse en condiciones de reformado con conversiones de etanol del 100%, y un alto rendimiento a H₂.

The ethanol reforming reaction has been studied as an alternative for H₂ production by using a NiZnAl catalyst. The catalyst, with Ni loading of 25 wt % and Zn:Al atomic ratio \cong 0.6, was prepared by the citrate method and characterized by X-ray diffraction, specific surface area BET, thermogravimetric analysis and temperature programmed reduction. The reaction was examined under different operation conditions in order to study the influence of the catalyst pre-reduction with H₂. At low temperatures, the pre-reduced catalyst was more active than the catalyst without pre-reduction treatment. However, starting from 450°C under steam reforming conditions, the catalyst without pre-reduction treatment become active, achieving ethanol conversions of 100% with high yields to H₂.

Introducción

La reacción de reformado de etanol está siendo muy estudiada como potencial generadora de hidrógeno para celdas de combustibles. Distintos sistemas catalíticos han sido ensayados, obteniéndose resultados muy prometedores en catalizadores de Rh [1-5]. También, se han reportado muy buenos resultados en sistemas conteniendo Ni, los cuales serían ventajosos, comparados con aquéllos conteniendo metales preciosos, debido a su bajo costo y una mayor disponibilidad. Sin embargo, estos catalizadores presentan como principal desventaja su desactivación por deposición de coque, sinterizado y/o la formación de compuestos inactivos. En la mayoría de los trabajos reportados en literatura, los catalizadores a base de Ni son reducidos previamente en H₂ antes de ser sometidos a condiciones de reacción, lo cual puede ser un inconveniente si se piensa en un ensamblaje reformador-purificador-celda de combustible. Además, el tratamiento previo en H₂ suele realizarse a altas temperaturas con el consiguiente sinterizado de las partículas de Ni. En

nuestro laboratorio se han ensayado catalizadores tipo NiZnAl, con cargas de Ni variando entre 1 y 25% en peso, con una relación atómica Zn:Al de 0.6. Estos catalizadores, sin pretratamiento de reducción en H₂, fueron muy activos en la reacción de reformado de etanol [6]. En el presente trabajo se analizan las ventajas y desventajas de excluir el pre-tratamiento de reducción en el reformado de etanol con vapor, para lo cual se estudia la reacción sobre un catalizador de NiZnAl conteniendo 25% en peso de Ni, con y sin reducción previa.

Experimental

El catalizador de NiZnAl fue preparado empleando el método del citrato, para lo cual una solución de ácido cítrico, en una relación de un equivalente de ácido por equivalente total de los metales, fue añadida a una solución acuosa conteniendo todos los iones metálicos. La solución conteniendo Ni, Zn y Al fue preparada a partir de los correspondiente nitratos (Ni(NO₃)₂·6H₂O; Zn(NO₃)₂·6H₂O; Al(NO₃)₃·9H₂O). La solución resultante

fue mantenida a ebullición durante 30 min. Luego el solvente fue eliminado a 75°C bajo vacío usando un rotavapor. La deshidratación fue completada en estufa de vacío a 100°C durante 16 horas y la calcinación fue realizada en etapas: a 450 °C en flujo de N₂ durante 2 h, 500 °C en flujo de O₂ (10%)/N₂ durante 5 h y finalmente a 700° durante 2 h. La carga de Ni en el catalizador final fue de 25% en peso y la relación atómica Zn:Al \cong 0.6. El catalizador, denominado NZA25, fue caracterizado por S_{BET}, DRX, TG y RTP.

La descomposición del precursor fue estudiada por termogravimetría en un equipo TGA 51 Shimadzu, con un flujo de N₂ o aire de 50 ml min⁻¹, desde temperatura ambiente hasta 1000°C con una velocidad de calentamiento de 10° min⁻¹.

La superficie específica fue determinada por adsorción de N₂ a -196°C, por el método BET, empleando un Micromeritics Accusorb 2100E.

Los difractogramas de rayos X de las muestras, fresca, después de reducción con H₂ y después de los ensayos catalíticos, fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku operado a 30 kV y 20 mA, empleando radiación CuK α ($\lambda=0.15418$ nm) a una velocidad de 3° min⁻¹ entre 2 θ = 10° y 90°.

El perfil de RTP fue obtenido en un equipo convencional. El gas reductor consistió de una mezcla de H₂ en N₂, la cual fue purificada por una trampa de oxígeno y una de tamiz molecular para remover agua. El agua producida durante la reacción fue condensada en una trampa fría. La muestra fue pretratada en una mezcla de O₂ en He a 300°C durante 1 h para remover impurezas adsorbidas. Luego, fue enfriada en flujo de He hasta 25 °C y reducida con la mezcla de 5% H₂/N₂ desde 25° hasta 700°C a 5°C min⁻¹ y mantenida a 700°C durante 2 horas. La concentración de H₂ en el efluente fue monitoreada con un detector de conductividad térmica. La señal del TCD y la temperatura del lecho catalítico fueron registradas en un adquisidor de datos y almacenadas en PC. El parámetro P [7] fue 15 °C para asegurar la obtención de un perfil libre de perturbaciones.

La actividad catalítica fue estudiada en un reactor de lecho fijo operado a presión atmosférica. La masa de catalizador fue de 300 mg. La alimentación al reactor consistió de una mezcla gaseosa de etanol y agua en una corriente de He libre de O₂. El etanol y el agua fueron alimentados a través de saturadores independientes. La relación molar H₂O:C₂H₅OH fue 3.8 - 4 y el flujo total 70 ml min⁻¹ con una composición molar de etanol de 3%. Los reactivos y los productos de reacción fueron analizados on-line por dos cromatógrafos de gases. H₂, CH₄ y CO₂ fueron determinados con un detector de conductividad térmica empleando una columna Carbosphere, mientras que CO (previo pasaje por un metanizador), C₂H₄O, C₂H₄, C₃H₆O, C₂H₅OH y otros compuestos carbonados, con un detector de ionización de llama empleando una columna capilar RT-U Plot. Dos

tipos de experimentos fueron realizados, con y sin reducción previa: (i) ensayos variando la temperatura de reacción en etapas de 50°C, entre 300° y 700°C y manteniendo 2 h a cada temperatura, sin remover el lecho catalítico y (ii) ensayos isotérmicos a 600°C durante 4 h empleando muestra fresca de catalizador. En los ensayos con tratamiento previo, las muestras fueron reducidas *in situ* a 600°C durante 1 hora con una mezcla de 5% H₂/N₂ (caudal: 100 ml/min). Después de la reducción, el catalizador fue enfriado en corriente de He hasta la temperatura de reacción. Las muestras fueron identificadas como NZA25-T y NZA25-TR para los ensayos a temperatura variable, sin reducir y previamente reducida, respectivamente. Mientras que para los ensayos isotérmicos se denominaron NZA25-600 y NZA25-600R, sin reducción y con reducción previa, respectivamente.

Resultados y discusión

El óxido ternario de NiZnAl fue preparado por el método de complejación del ácido cítrico con 25% en peso de Ni y una relación molar Zn:Al de 0.62. Se obtuvo un precursor homogéneo cuya descomposición fue estudiada por termogravimetría. La curva TG, en flujo de N₂, es mostrada en la figura 1. La mayor pérdida de peso se observó entre 350° y 500°C, con un máximo centrado en 402°C. La pérdida total de masa representó el 69.8 % de la masa inicial. Similar resultado se obtuvo cuando la descomposición fue estudiada en aire. Teniendo en cuenta estos resultados y el hecho que la descomposición del precursor en presencia de aire es muy rápida y exotérmica [8], se seleccionó el programa de calcinación descrito en la parte experimental. La superficie específica fue de 27 m²g⁻¹ para el catalizador fresco.

Figura 1. Descomposición térmica del precursor NZA25.

El patrón de difracción de la muestra calcinada a 700°C, figura 2(a), presenta las líneas de reflexión características de una fase espinela normal de ZnAl₂O₄ (2 θ = 31.3°, 36.9°, 59.4° y 65.3°, JCPDS-5-669). Se observan, además, los picos de difracción del NiO (2 θ = 43.3°, 37.3°, 62.9°, JCPDS-4-835) y reflexiones débiles de ZnO (2 θ = 36.2°, 31.8°, 34.4°, JCPDS-36-1451). No se puede descartar la presencia de NiAl₂O₄ cuyas líneas de reflexión son coincidentes con el ZnAl₂O₄. Si bien a partir de los patrones de difracción tampoco se puede asegurar la no formación de alúmina, la cual usualmente presenta baja cristalinidad, su cantidad sería muy pequeña ya que la mayoría de las especies Al se encuentran formando la matriz de aluminato.

Figura 2. Patrones de difracción de la muestra NZA25 (a) calcinada a 700°C y (b) después de RTP. \blacklozenge ZnAl₂O₄; \blacksquare ZnO; \circ NiO; \bullet Ni

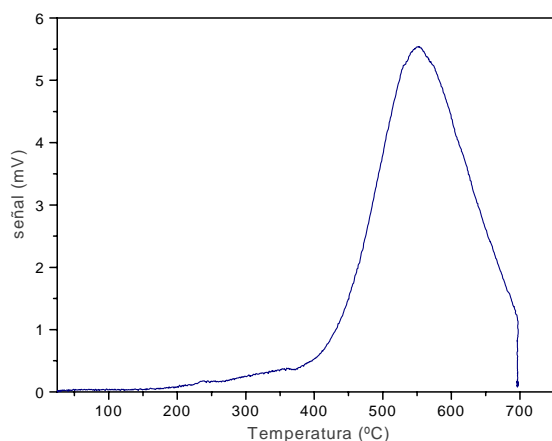


Figura 3. Perfil de reducción térmica programada del catalizador NZA25.

El perfil de reducción térmica programada, mostrado en la figura 3, permite estudiar la reducibilidad de las fases formadas. El RTP presenta una banda importante de consumo de H_2 centrada en $552^\circ C$, indicando que las especies Ni^{+2} del NiO están fuertemente interaccionadas con la matriz espinela. No puede descartarse una contribución por la reducción de Ni^{+2} en $NiAl_2O_4$ y/o de Zn^{+2} . En la figura 2(b) se ilustra el DRX de la muestra reducida, el cual indica que los picos asignados a la fase $ZnAl_2O_4$ prácticamente no son alterados. Se observan además, los picos correspondientes a Ni° a $2\theta \approx 44^\circ, 51^\circ, 75.2^\circ$. No se detectan las líneas de reflexión del ZnO , ni los picos correspondientes a Zn° . Esto podría deberse a una disolución parcial del Zn° en los cristalitas de Ni° [6], lo cual justificaría el corrimiento de 0.5° en las líneas de reflexión del Ni° (JCPDS-4-0850).

El catalizador NZA25 fue ensayado en la reacción de reformado de etanol, con y sin reducción previa.

(i) *Ensayos variando la temperatura de reacción.* En la figura 4 se muestran los resultados de conversión en ensayos llevados a cabo entre 300° y $700^\circ C$. A $300^\circ C$ la conversión es de 2% para la muestra sin reducir, mientras que la actividad se incrementa significativamente para la muestra reducida, con una conversión de etanol de 83%. A $400^\circ C$ la conversión es de 89% en NZA25-T y del 100% para NZA25-TR. A partir de $450^\circ C$ el comportamiento de ambas muestras es similar con conversiones de etanol del 100%. Claramente, estas diferencias revelan la importancia de las especies Ni^0 en la reacción de reformado de etanol. De acuerdo al ensayo de RTP la reducción de estas especies comienza a ser significativa a $\approx 400^\circ C$, temperatura a la cual los valores de conversión son altos.

Figura 4. Conversión de C_2H_5OH en función de la temperatura de reacción. ● NZA25-TR y ▽ NZA25-T.

La distribución de productos en función de la temperatura se presenta en las figuras 5 y 6. A $300^\circ C$, para la muestra NZA25-T, figura 5, el único producto conteniendo carbón es CH_3CHO . En el rango de 400° - $450^\circ C$ la actividad del catalizador aumenta significativamente y diferentes productos de reacción son detectados: H_2 , CO_2 , C_2H_4 , C_3H_6 , CH_3COCH_3 , trazas de CH_4 y CO , además de CH_3CHO . A partir de $500^\circ C$ los únicos productos de reacción fueron H_2 , CO , CO_2 y CH_4 . La selectividad a CO_2 presenta un máximo a $500^\circ C$ y luego decrece con la temperatura. El mismo comportamiento es observado para CH_4 , siendo nula su formación a $700^\circ C$. La selectividad a CO aumenta significativamente a partir de $450^\circ C$.

Las mismas tendencias son observadas para el catalizador reducido, figura 6. A $300^\circ C$ la actividad de la muestra NZA25-TR es importante, siendo los productos de reacción H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4 , C_3H_6 , CH_3COCH_3 y CH_3CHO . A partir de $400^\circ C$ los productos de reacción fueron H_2 , CH_4 , CO y CO_2 . Observándose trazas de C_2H_4 en el rango comprendido entre 400° - $500^\circ C$.

(ii) *Ensayos isotérmicos.* A $600^\circ C$ ambas muestras resultaron igualmente activas, con conversiones de etanol del 100%. Algunos resultados experimentales se presentan en la Figura 7. Los productos carbonosos, para el catalizador reducido y sin reducir, fueron CO , CO_2 y en menor cantidad CH_4 , siendo la relación de $CO/CO_2 \approx 0.83$ para la muestra previamente reducida y de ≈ 1.38 para aquella sin reducir. El rendimiento a CH_4 fue alrededor de 3% en ambos casos. El rendimiento a H_2 varió entre 5 y 5.8 moles de hidrógeno por mol de etanol alimentado, para las muestras NZA25-600 y NZA25-600R, respectivamente. Si tenemos en cuenta la reacción de reformado, la conversión completa de etanol y agua genera 6 moles de H_2 por mol de etanol, lo que representaría el 100% de selectividad.

Figura 5. Distribución de productos para la reacción de reformado empleando el catalizador NZA25-T. ○ H_2 , ● CH_4 , ▼ CO y ■ CO_2 .

Figura 6. Distribución de productos para la reacción de reformado empleando el catalizador NZA25-TR. ○ H_2 , ● CH_4 , ▼ CO y ■ CO_2 .

A partir de los resultados experimentales se observa un incremento en la selectividad a H_2 con el pretratamiento de reducción. Así la selectividad aumenta de 83% para la muestra NZA25-600 a 97% para NZA25-600R.

Figura 7. Influencia del pretratamiento de reducción. (●○) en el rendimiento a H_2 , y (■□) en la relación CO/CO_2 . Símbolos llenos, NZA25-600R; símbolos vacíos, NZA25-600. Temperatura de reacción $600^\circ C$, relación molar $H_2O:C_2H_5OH = 3.9$

Los patrones de difracción de las muestras usadas en reacción son presentados en la Figura 8

Figura 8. DRX de las muestras usadas en reacción de reformado (a) NZA25-600, (b) NZA25-600R, (c) NZA25-T, (d) NZA25-TR. ♦ ZnAl₂O₄; ■ ZnO; ▼ Ni₃ZnC_{0.7}; ● Ni⁰.

En todos los casos los DRX revelan las líneas de reflexión características de ZnAl₂O₄ y de Ni⁰. Reflexiones débiles de ZnO también son observadas excepto para la muestra NZA25-TR, figura 8(d). El pico de Ni⁰ se encuentra desplazado en 0.3° lo cual podría indicar alguna disolución del Zn⁰ en Ni⁰. En las muestras NZA25-600, NZA25-600R y NZA25-T también se observan los picos de difracción correspondiente a un compuesto Ni₃ZnC_{0.7} (2θ = 42.7°, 49.8°, 73°, JCPDS-28-713). Resultados similares acerca de la formación de este tipo de carburo han sido reportados en literatura [9]. En la muestra NZA25-600 se observa una importante formación de este compuesto evidenciado por la mayor intensidad de los picos de difracción. Esto podría ser atribuido a la simultaneidad del proceso de reducción de las especies Ni²⁺ y del proceso de deposición de carbón. Cuando las muestras son reducidas previamente la deposición de carbón se produce con posterioridad a la formación de Ni metálico y en DRX solo se observan picos incipientes del carburo.

Con objeto de interpretar la variación en la distribución de productos y determinar la influencia del depósito de carbón y/o del carburo se realizaron ensayos termogravimétricos de las muestras usadas en reacción. Los resultados de la descomposición en aire son mostrados en la figura 9 y en la tabla I. En todos los casos hay una etapa inicial de pérdida de peso (-ΔW%) hasta ≅ 200°C que puede ser asignado a la desorción de H₂O y a especies adsorbidas de la atmósfera ya que las muestras son guardadas en aire.

Figura 9. Descomposición térmica de las muestras usadas en reacción de reformado. (a) NZA25-TR, (b) NZA25-T, (c) NZA25-600 y (d) NZA25-600R.

Luego, se observa una ganancia de peso (+ΔW%) entre 200° y 450°- 490°C que puede ser asignada a la oxidación de las partículas metálicas de Ni⁰. La ganancia de peso difiere según la muestra y es inferior a aquella observada, en el mismo rango de temperatura, para la muestra reducida en H₂, tabla I, lo cual podría estar indicando que simultáneamente con la oxidación de las especies Ni⁰ se está quemando algún tipo de depósito carbonoso. Entre 490° y 700°C se observa nuevamente una pérdida de peso altamente dependiente de las condiciones de operación. En literatura se ha reportado que, en este rango de temperaturas, ocurre la oxidación de los depósitos carbonosos [10,11]. La muestra NZA25-TR que fue sometida durante un largo periodo de tiempo a altas

conversiones de etanol es la que experimenta una pérdida de peso de aproximadamente 8%. Resulta llamativo que aquellas que presentan el compuesto Ni₃ZnC_{0.7} son las que tienen menor pérdida de peso en este rango de temperaturas. Este comportamiento indicaría la presencia de depósitos carbonosos con diferentes estructuras, las cuales no pueden ser identificadas por las técnicas de caracterización empleadas. Después de 700°C, todas las muestras alcanzan masa constante.

Tabla I. Resultados de los ensayos termogravimétricos de los catalizadores usados en la reacción de reformado de etanol.

Muestra usada en reacción	-ΔW % (hasta 200°C)	+ΔW % (200°- 490°C)	-ΔW % (490°- 700°C)
NZA25-TR	0.5	3.1	7.9
NZA25-T	0.7	1.9	0.5
NZA25-600R	0.4	4.4	0.06
NZA25-600	0.4	4.5	0.75
NZA25 *	1	4.9	---

* Después de Reducción Térmica Programada

Conclusiones

El catalizador NiZnAl (Ni 25% p/p) fue ensayado en la reacción de reformado de etanol bajo distintas condiciones de operación. A bajas temperaturas (300° a 400°C) el catalizador pre-reducido en H₂ resultó ser más activo. La actividad del catalizador pre-reducido y sin pretratamiento, fue similar a temperaturas de 450°C o superiores, con conversiones de etanol de 100%. Esto revela la importancia de las especies Ni⁰ en la reacción de reformado. Con respecto a la producción de hidrógeno, las muestras pre-reducidas presentaron un mayor rendimiento que él de las muestras sin pre-reducción. Sin embargo, esta diferencia podría no ser suficiente como para justificar la realización del tratamiento de activación previo, dada la mayor complejidad que esta etapa adicional implica.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de San Luis, al CONICET y a ANPCyT por el apoyo financiero.

Referencias Bibliográficas

1. F. Aupretre; C. Descorme; D. Duprez. *Catal. Comm.* **2002**, 3, 263.
2. C. Diagne; H. Idriss; A. Kiennemann. *Catal. Comm.*, **2002**, 3, 565.

3. S. Cavallaro; V. Chiodo; S. Freni; N. Mondello; F. Frusteri. *Appl. Catal A: Gen.* **2003**, 2490, 119.
4. D. Liguras; D. Komdarides; X. Verykios. *Appl. Catal A: Gen.* **2003**, 43, 345.
5. F. Frusteri; S. Freni; L. Spadaro; V. Chiodo; G. Bonura; S. Donato; S. Cavallaro. *Catal Comm.* **2004**, 5, 611.
6. M. Barroso; M. Gomez; L. Arrua; M. C. Abello. *Appl. Catal. A:Gen.* En prensa.
7. Malet P., A. Caballero, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1988**, 84, 2369.
8. Di Cosimo J. , Apestegua C. , *J. Catal.* **1989**, 116, 71-81.
9. M. Valenzuela, O. Gonzales, I. Córdova, S. Flores, J. Wang. *Chem. Eng. Transactions*, **2004**, 4, 61.
10. J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng. *Appl. Catal. A:Gen.* **2004**, 273, 75.
11. A. Nadini, K. Pant, S. Dhingra. *Appl. Catal. A:Gen.* **2005**, 290, 166.