

## Catalizadores de Ni soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ modificados con Pr para la producción de hidrógeno mediante reacción de reformado de etanol con vapor

**Mariana N. Barroso\***, Manuel F. Gómez, Luis A. Arrúa y María C. Abello

*INTEQUI, Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (UNSL-CONICET), Chacabuco y Pedernera, San Luis, 5700, Argentina*

\* Fax: +54 2652 426711. E-mail: mnbarro@unsl.edu.ar

### Resumen

Catalizadores de Ni soportados en aluminato de Mg dopados con Pr, han sido preparados por impregnación húmeda con un contenido de Ni de 8 % p/p y cargas variables de Pr (0, 1, 3 y 5 % p/p). Las muestras fueron caracterizadas por DRX, SBET, RTP, OTP, SEM y ensayadas en la reacción de reformado de etanol.

Los DRX de las muestras revelaron la formación de la fase espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , NiO y líneas débiles de  $\text{PrO}_2$ . El aumento del contenido de Pr en la composición del catalizador incrementó la estabilidad y la resistencia a la deposición de carbón. Bajo las condiciones de reacción empleadas, el sistema con 5% p/p de Pr fue muy activo. A pesar de presentar deposición de carbón tipo filamentososo no mostró desactivación, durante el tiempo de reacción ensayado. La cantidad y el tipo de carbón depositado resultaron dependientes de la carga de Pr.

Palabras claves: Catalizadores Ni/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , hidrógeno, reformado, etanol.

### Abstract

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel oxide-supported Ni catalysts modified with Pr, have been prepared by the wet impregnation method with 8 wt.% Ni and variable loadings of Pr (0, 1, 3 and 5 wt.%). The samples were characterized by XRD, BET area, TPR, SEM and TPO and they were tested in the ethanol steam reforming reaction.

The XRD of the samples revealed the formation of spinel phase  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , NiO and weak lines of  $\text{PrO}_2$ . The increase of Pr content in the catalyst increased stability and resistance to carbon deposition. Under reactive conditions, the system with 5 wt.% Pr was very active. This catalytic system, although it presented filamentous, did not show deactivation during the reaction time. The amount and type of carbon deposit were depended on the Pr loading.

Keywords: Ni/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  catalysts, hydrogen, steam reforming, ethanol.

## Catalizadores de Ni soportados en $MgAl_2O_4$ modificados con Pr para la producción de hidrógeno mediante reacción de reformado de etanol con vapor

Mariana N. Barroso\*, Manuel F. Gómez, Luis A. Arrúa y María C. Abello

INTEQUI, Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (UNSL-CONICET), Chacabuco y Pedernera, San Luis, 5700, Argentina

\* Fax:+54 2652 426711. E-mail: mnbarro@unsl.edu.ar

### Resumen

Catalizadores de Ni soportados en aluminato de Mg dopados con Pr, han sido preparados por impregnación húmeda con un contenido de Ni de 8 % p/p y cargas variables de Pr (0, 1, 3 y 5 % p/p). Las muestras fueron caracterizadas por DRX, SBET, RTP, OTP, SEM y ensayadas en la reacción de reformado de etanol.

Los DRX de las muestras revelaron la formación de la fase espinela  $MgAl_2O_4$ , NiO y líneas débiles de  $PrO_2$ . El aumento del contenido de Pr en la composición del catalizador incrementó la estabilidad y la resistencia a la deposición de carbón. Bajo las condiciones de reacción empleadas, el sistema con 5% p/p de Pr fue muy activo. A pesar de presentar deposición de carbón tipo filamentoso no mostró desactivación, durante el tiempo de reacción ensayado. La cantidad y el tipo de carbón depositado resultaron dependientes de la carga de Pr.

Palabra claves: Catalizadores Ni/ $MgAl_2O_4$ , hidrógeno, reformado, etanol

### Introducción

Para los próximos años se espera un aumento importante en el consumo mundial de energía, básicamente por el incremento de la población en el planeta. Sumado a esto se encuentra la disminución progresiva de las reservas fósiles y principalmente los problemas de contaminación ambiental asociados a las grandes emisiones de gases responsables del efecto invernadero. Esta circunstancia, ha impulsado a la comunidad científica en la búsqueda de vectores energéticos alternativos, dentro de los cuales se encuentra el hidrógeno con grandes ventajas ambientales [1,2]. Una de las opciones que resulta atractiva para producir hidrógeno es la reacción de reformado de etanol con vapor, dado que el etanol es una materia prima de naturaleza renovable, abundante en la región y que operaría en un ciclo cerrado para el dióxido de carbono [3,4].

En bibliografía se han reportado numerosos catalizadores basados en diferentes metales (Ni, Co, Ni-Cu, Pt, Pd, Rh [5-9]) depositados sobre distintos soportes. Entre los metales avalados como fase activa viable para el reformado con vapor se encuentra el Ni debido a su elevada actividad en la

ruptura del enlace C-C y su bajo costo. Pero estos catalizadores presentan desactivación por deposición de carbón, sinterizado y/o formación de compuestos inactivos. En trabajos anteriores realizados en el laboratorio se lograron importantes mejoras sobre catalizadores de NiZnAl con el agregado de Ce, respecto a la deposición de carbono en la reacción de reformado de etanol [10]. Estas mejoras se atribuyen a la capacidad del Ce de almacenar y liberar  $O_2$  activado desde la red y a la presencia de la cupla  $Ce^{+4}/Ce^{+3}$  en la superficie catalítica [11]. Teniendo en cuenta que el Pr y el Ce son vecinos en la tabla periódica, presentan algunas propiedades similares, tal como los estados de oxidación predominantes y las estructuras de sus óxidos [12], por lo cual resulta interesante evaluar la adición del mismo a nuestro sistema catalítico.

Por otro lado, entre los óxidos empleados como soporte se encuentran aquéllos que presentan estructura tipo espinela ( $AB_2O_4$ ), los cuales han sido utilizados en la reacción de reformado de metano debido a su baja acidez y su buena estabilidad térmica que los hace resistente al sinterizado [13,14]. Guo y colaboradores recientemente han informado que la fase  $MgAl_2O_4$  podría inhibir la formación de carbón cuando se usa

como soporte de catalizadores de Ni [15]. Auprete y colaboradores también han ensayado varios catalizadores, y los resultados obtenidos con aquéllos soportados sobre  $MgAl_2O_4$  mostraron una mayor resistencia a la desactivación [16]. Teniendo en cuenta los resultados encontrados en literatura, en este trabajo se presenta la preparación, caracterización y actividad catalítica de catalizadores de Ni soportados en  $MgAl_2O_4$  modificados con Pr.

## Experimental

Los catalizadores de  $Ni/Pr_x$  ( $x = 0, 1, 3$  y  $5\%$ ) fueron soportados sobre aluminato de magnesio. El  $MgAl_2O_4$  fue preparado por 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 Al y Mg fue preparada a partir de los correspondiente nitratos ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). La solución resultante fue mantenida a ebullición durante 30 min. Luego el solvente fue eliminado a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  bajo vacío usando un rotavapor. La deshidratación fue completada en estufa de vacío a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 16 horas y la calcinación fue realizada en un flujo de  $100\text{ ml min}^{-1}$  y una velocidad de calentamiento de  $5\text{ }^\circ\text{ min}^{-1}$ . Las etapas implicadas fueron: a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  en flujo de  $N_2$  durante 2 h, a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  en flujo de  $O_2$  ( $10\%$ )/ $N_2$  durante 2 h y finalmente en flujo de  $O_2$  ( $20\%$ )/ $N_2$  durante 2 h a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  para eliminar residuos carbonosos provenientes de las cadenas de citrato.

La adición de Ni a los soportes fue realizada por impregnación húmeda con una solución acuosa de  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (Aldrich,  $98\%$ ). El contenido nominal de Ni fue del  $8\%$  en peso respecto al catalizador final. Luego de la impregnación, el sólido fue secado en estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 16 horas. Finalmente se obtuvieron los catalizadores de  $Ni/Pr_x$  ( $x = 0, 1, 3$  y  $5\%$ )/ $MgAl_2O_4$  por impregnación húmeda con una solución de  $Pr(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$  (Aldrich,  $99,9\%$ ), con distintas concentraciones a fin de lograr  $1, 3$  y  $5\%$  de Pr respecto al catalizador final. Nuevamente, el sólido fue secado en estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 16 horas. Posteriormente se calcinaron en mufla a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas y caracterizados por DRX,  $S_{BET}$ , RTP y TPO.

Las superficies específica BET fueron determinadas por adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  por el método BET empleando un Micromeritics Gemini V.

Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku operado a  $30\text{ kV}$  y  $20\text{ mA}$ , empleando radiación  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.15418\text{ nm}$ ) a una velocidad de  $3\text{ }^\circ\text{ min}^{-1}$  entre  $2\theta = 20$  y  $80\text{ }^\circ$ .

Los perfiles de RTP fueron obtenidos en un equipo convencional. El gas reductor consistió de

una mezcla al  $5\%$   $H_2/N_2$ . Las muestras fueron pretratadas en una mezcla de  $O_2$  en He a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h para remover impurezas adsorbidas. Luego, fueron enfriadas en flujo de He hasta  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y reducidas desde  $25$  hasta  $700\text{ }^\circ\text{C}$  a  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  y mantenida a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas. La concentración de  $H_2$  en el efluente fue monitoreada con un detector de conductividad térmica.

La oxidación de los catalizadores usados en reacción fue estudiada por termogravimetría en un equipo TGA 51 Shimadzu, bajo un flujo aire de  $50\text{ ml min}^{-1}$ , desde  $T_{ambiente}$  hasta  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{ min}^{-1}$ .

Las micrografías SEM fueron obtenidas en un microscopio LEO 1450 VP. En este caso las muestras no fueron metalizadas y la magnitud utilizada fue de  $10\text{ k}$ .

La actividad catalítica fue estudiada en un reactor tubular de acero inoxidable ( $4\text{ mm}$  de diámetro interno) operado a presión atmosférica y  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . La masa de catalizador fue  $50\text{ mg}$  diluido en  $276\text{ mg}$  de cuarzo, ambos con un tamaño de partícula promedio de  $0.356\text{ mm}$  (mallas 35-50). La alimentación al reactor consistió de una mezcla líquida de etanol y agua ( $0.15\text{ ml min}^{-1}$ ), la cual fue evaporada a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  y arrastrada por una corriente de He libre de  $O_2$ . La relación  $H_2O:C_2H_5OH$  fue  $4.8$ , con una composición molar de etanol de  $10\%$  y el flujo de etanol de  $1.02 \cdot 10^{-3}\text{ mol min}^{-1}$ . Los reactivos y los productos de reacción fueron analizados on-line por dos cromatógrafos de gases.  $H_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$  fueron determinados con un detector de conductividad térmica empleando una columna Carbosphere y  $N_2$  como estándar interno; mientras que CO (previo pasaje por un metanizador),  $C_2H_4O$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6O$ ,  $C_2H_5OH$  sin reaccionar y otros compuestos conteniendo carbón, con un detector de ionización de llama empleando una columna capilar Rt-UPlot.

## Resultados y Discusión

En la tabla I se muestran los valores de superficie específica BET, para las distintas muestras. A pesar del tratamiento térmico al que fueron sometidos el soporte y luego los catalizadores los valores de superficie resultaron ser relativamente altos. Con respecto al contenido de Pr no se observó una tendencia clara con el aumento del mismo. Guo y colaboradores [17] han preparado, por sol-gel, soportes basados en aluminato de Mg. Los valores de superficie específica fueron alrededor de  $197, 182$  y  $170\text{ m}^2/\text{g}$ , sin embargo cuando fueron impregnados con  $5$  y  $10\%$  p/p de Ni los catalizadores  $Ni/MgAl_2O_4$  presentaron una disminución significativa en las superficies ( $80$  y  $78\text{ m}^2/\text{g}$ ) [15].

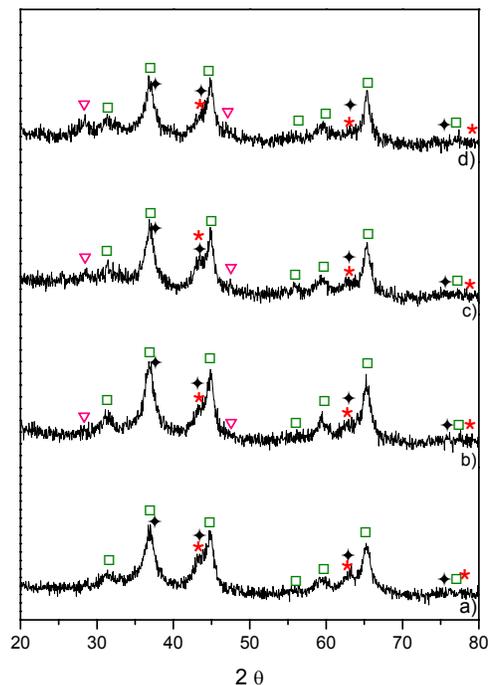
Los patrones de difracción de las muestras frescas, se presentan en la figura 1. En todos los casos se observa la aparición de líneas de

difracción anchas correspondientes a la fase  $MgAl_2O_4$  ( $2\theta = 19.03^\circ, 31.3^\circ, 36.8^\circ, 44.8^\circ, 59.4^\circ$  y  $65.2^\circ$ , JCPDS-21-1152) y  $NiO$  ( $2\theta = 43.3^\circ, 37.3^\circ, 62.9^\circ$ , JCPDS-4-835), cuyo ensanchamiento evidencia un menor tamaño cristalino. Además la relativamente baja cristalinidad de la fase aluminato, indica que se requieren mayores temperaturas para lograr una fase  $MgAl_2O_4$  altamente cristalina, tal como ha sido reportado en bibliografía [15,18-20]. En las muestras con Pr se observan además, líneas débiles correspondientes al  $PrO_2$  ( $2\theta = 28.7^\circ, 47.7^\circ, 56.6^\circ$ , JCPDS-24-1006), cuya intensidad aumenta con el contenido del metal. Gallego y colaboradores han reportado la formación de este óxido junto con  $Pr_6O_{11}$  y  $NiO$ , en catalizadores de  $PrNiO_3$ , calcinados a  $700^\circ C$  [21]. Por otro lado no se puede descartar la formación de  $MgO$  cuyas líneas de reflexión más intensas son coincidentes con las del  $NiO$ .

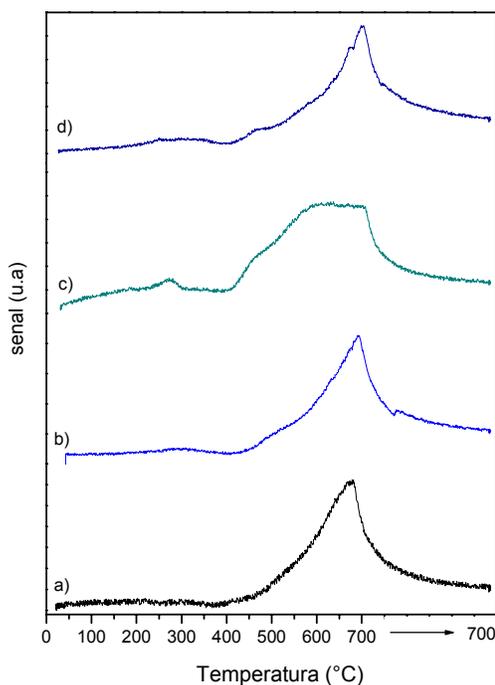
**Tabla I.** Superficie específica de las muestras

Catalizador	$S_{BET}, m^2/g$
Ni/MgAl	138
Ni/Pr <sub>1</sub> /MgAl	144
Ni/Pr <sub>3</sub> /MgAl	110
Ni/Pr <sub>5</sub> /MgAl	133

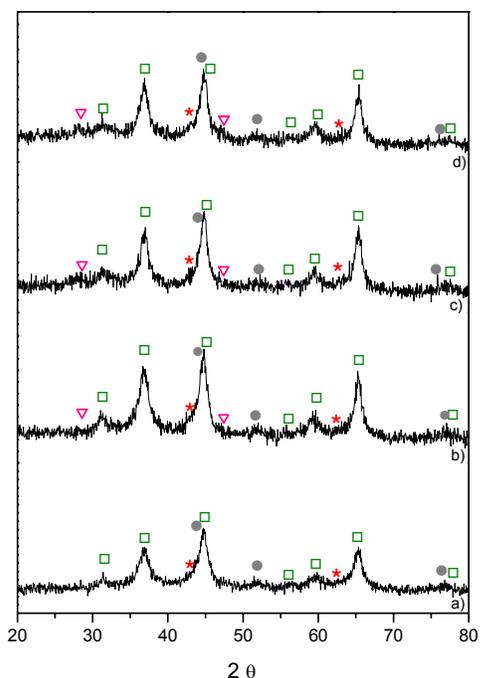
Los perfiles de reducción térmica programada de todas las muestras se presentan en la figura 2 (a-d). El RTP del catalizador Ni/MgAl muestra un consumo de  $H_2$  entre  $450$  y  $700^\circ C$ , con un máximo en  $\approx 680^\circ C$ . Este pico corresponde a la reducción de las especies  $Ni^{2+}$  del  $NiO$ , el cual se encuentra disperso en la matriz del aluminato de Mg e interaccionando fuertemente con la misma. En sistemas Ni/MgO- $Al_2O_3$  calcinados a  $650^\circ C$  ha sido reportado un pico de reducción entre  $650-1100^\circ C$ , el cual fue atribuido a la reducción de especies  $Ni^{2+}$  fuertemente interactuadas con el aluminato, o a partículas de  $NiO$  de pequeño tamaño [22]. Corthals y colaboradores también han reportado un único pico de reducción entre  $700-1000^\circ C$ , en catalizadores con un 10 % de Ni p/p soportados sobre  $MgAl_2O_4$ , debido a la fuerte interacción metal-soporte [23]. Los perfiles de reducción de las muestras conteniendo 1 y 5% de Pr son similares y presentan una banda débil centrada  $\approx 480^\circ C$ , correspondiente a las especies  $Ni^{2+}$  del  $NiO$  poco interactuadas con el aluminato y una banda importante de consumo de  $H_2$  centrada alrededor de  $700^\circ C$ , indicando nuevamente que las especies  $Ni^{2+}$  se encontrarían interaccionando fuertemente con la fase  $MgAl_2O_4$ . El RTP correspondiente a la muestra con 3% de Pr, si bien presenta las bandas de reducción en el mismo rango de temperaturas, mostró un comportamiento diferente. Debido a esto



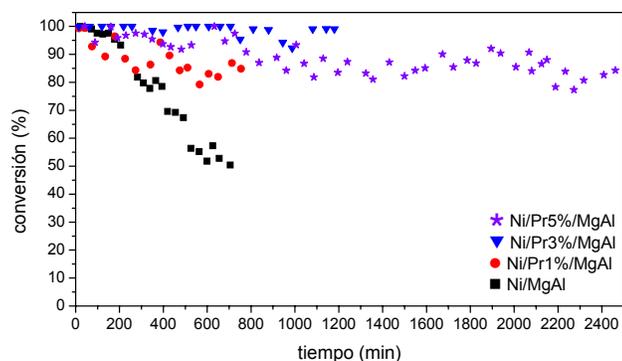
**Figura 1.** Patrones de difracción de los catalizadores frescos. (a) Ni/MgAl; (b) Ni/Pr<sub>1</sub>/MgAl, (c) Ni/Pr<sub>3</sub>/MgAl (d) Ni/Pr<sub>5</sub>/MgAl.  $\square$ :  $MgAl_2O_4$ ,  $*$ :  $MgO$  y  $\blacklozenge$ :  $NiO$ .



**Figura 2.** Perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores soportados. (a) Ni/MgAl; (b) Ni/Pr<sub>1</sub>/MgAl, (c) Ni/Pr<sub>3</sub>/MgAl (d) Ni/Pr<sub>5</sub>/MgAl



**Figura 3.** Patrones de difracción de los catalizadores reducidos. (a) Ni/MgAl; (b) Ni/Pr<sub>1</sub>/MgAl, (c) Ni/Pr<sub>3</sub>/MgAl (d) Ni/Pr<sub>5</sub>/MgAl. □: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, \* : MgO y ● : NiO.



**Figura 4.** Conversión de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH en función del tiempo de reacción. ■: Ni/MgAl, ●: Ni/Pr<sub>1</sub>/MgAl, ▼: Ni/Pr<sub>3</sub>/MgAl y ☆: Ni/Pr<sub>5</sub>/MgAl.

se realizó el análisis nuevamente obteniéndose el mismo resultado. Los difractogramas de las muestras reducidas, figura 3 (a-d), revelan la desaparición de la fase NiO y la presencia de líneas débiles correspondientes a Ni<sup>0</sup>. No se observaron cambios significativos en el resto de las fases presentes.

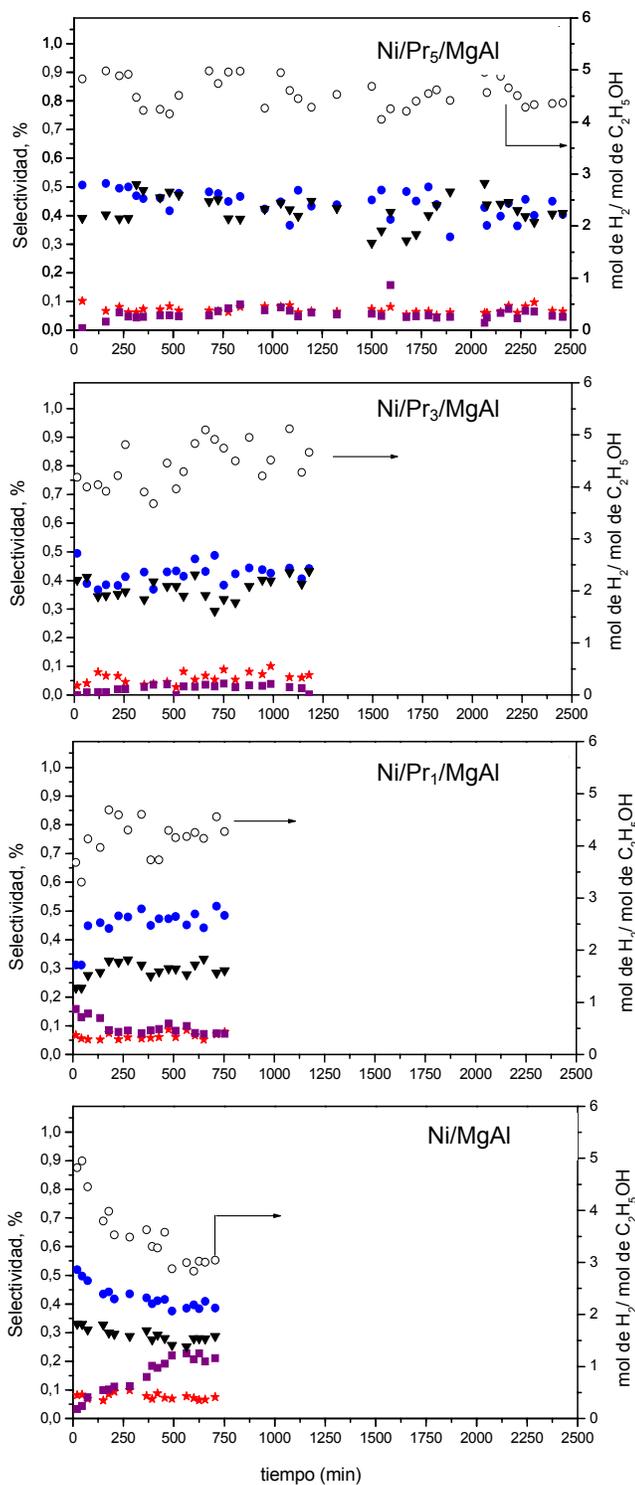
La actividad de los cuatro sistemas, en la reacción de reformado de etanol, fue estudiada a 650 °C y sin reducción previa. En la figura 4 se

muestra la conversión de etanol en función del tiempo. Para la muestra Ni/MgAl se observa una importante disminución de la conversión desde 100 hasta 50,5 % a los 700 minutos de reacción, tiempo en el cual comienza el bloqueo del lecho, impidiendo continuar con el ensayo catalítico. En el caso del catalizador con 1% de Pr, se observó una mayor estabilidad en la conversión, la cual fue de alrededor de 80 % durante los 700 minutos, sin embargo también se bloqueó el lecho catalítico. Para el sistema Ni/Pr<sub>3</sub>/MgAl se observa una conversión de 100 % durante el tiempo ensayado (1200 min), si bien es notable una mejora en la conversión no se logra una resistencia importante a la deposición de carbón ya que la reacción se ve interrumpida nuevamente por la deposición de carbón. En los tres casos este comportamiento se debe a la elevada velocidad de deposición de carbón bajo las condiciones de reacción empleadas, que son más severas que las reportadas habitualmente en literatura. Sin embargo en el caso del catalizador con un 5% de Pr se observó un comportamiento diferente, ya que la conversión se mantuvo constante durante 2500 minutos.

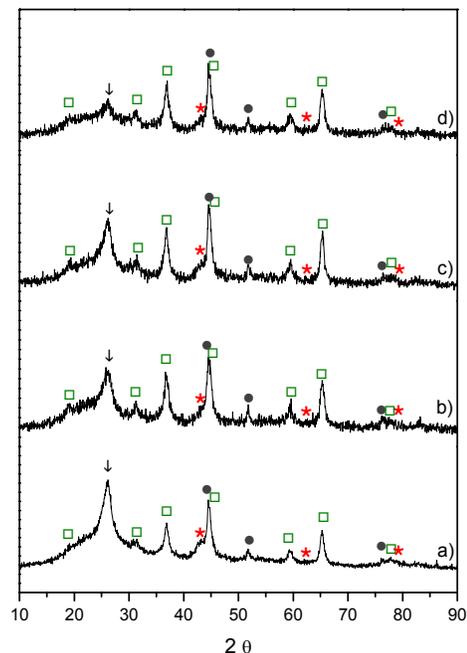
En la figura 5 se muestra la distribución de productos para los cuatro sistemas. En todos los casos a 650 °C los principales productos de reacción fueron H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> y solo se observaron cantidades significativas de CH<sub>3</sub>CHO para el sistema libre de Pr. Para este catalizador en particular se observó un aumento en el rendimiento a acetaldehído a expensas de CO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>. Las selectividades a CO y CH<sub>4</sub> se mantienen durante el tiempo ensayado alrededor de 30 y 10 %, respectivamente. El rendimiento a H<sub>2</sub> disminuyó significativamente con el tiempo de reacción de 4.8 a 3 mol de H<sub>2</sub>/mol de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH alimentado. Otros productos como etileno, acetona y propileno también son obtenidos, con selectividades muy bajas (< 2 %). En el caso de los catalizadores con 1, 3 y 5% de Pr se observó una distribución de productos bastante estable durante el tiempo ensayado, con selectividades a H<sub>2</sub> de 4.5 a 5 mol de H<sub>2</sub>/mol de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH alimentado. Un aumento en la relación CO/CO<sub>2</sub>, fue evidenciada en estos sistemas. Es importante destacar que si bien el sistema Ni/Pr<sub>5</sub>/MgAl se mantiene relativamente estable durante 2500 minutos, el mismo presenta un comportamiento oscilatorio, el cual está siendo estudiado en nuestro laboratorio.

Con el objeto de determinar el tipo y la cantidad de carbón depositado sobre los distintos sistemas, se realizaron caracterizaciones después de reacción.

Los DRX de las muestras usadas son presentados en la Figura 6 (a-b). Ellos revelan las líneas correspondientes a la fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Ni<sup>0</sup> indicando que los catalizadores se activan bajo condiciones de reacción. También se observan reflexiones



**Figura 5.** Distribución de productos en la reacción de reformado sobre los distintos sistemas a 650 °C y presión atmosférica. O: mol de H<sub>2</sub>/mol de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, ■: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, ★: CH<sub>4</sub>, ●: CO<sub>2</sub>, ▼: CO.

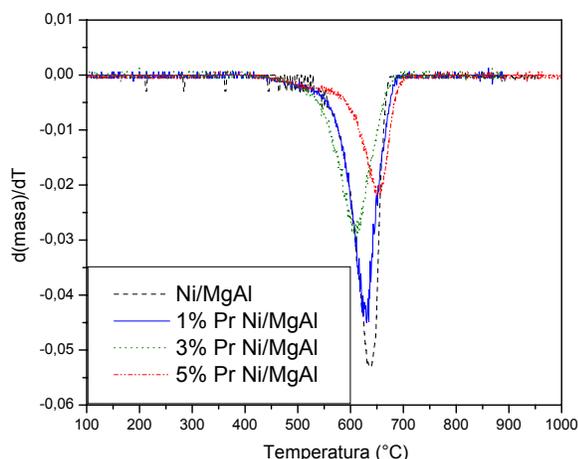


**Figura 6.** DRX de las muestras usadas en reacción de reformado. (a) Ni/MgAl; (b) Ni/Pr<sub>1</sub>/MgAl, (c) Ni/Pr<sub>3</sub>/MgAl (d) Ni/Pr<sub>5</sub>/MgAl. ◆: ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, □: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ★: MgO, †: NiO, ●: Ni<sup>0</sup> y ↓: C.

débiles de MgO ( $2\theta = 36.9^\circ, 42.9^\circ, 62.3^\circ, 78.6^\circ$  JCPDS-4-829). Además en todas las muestras se presenta un pico ancho correspondiente a carbono grafitico en  $2\theta = 26.4^\circ$  (JCPDS-41-1487), cuya intensidad se ve disminuida con el aumento del contenido de Pr. Corthals y colaboradores también han reportado la formación de este tipo de carbón sobre catalizadores con un 10 % p/p de Ni (modificado con CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>) soportados sobre MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [23].

A fin de dilucidar cual de los sistemas resulta más resistente a la deposición de carbón, teniendo en cuenta que todos ellos permanecieron bajo condiciones de reacción durante distintos tiempos, se realizó un análisis termogravimétrico en oxígeno. Estos resultados se presentan en la figura 7 y en la tabla 2. En todos los casos se observa una pérdida de peso abrupta, ubicada entre 500 y 700°C, la cual es atribuida a la combustión de carbón, en concordancia con lo encontrado en literatura [15,24]. Tal como se puede ver en la figura 7, si comparamos el catalizador con 1 y 5% de Pr, la temperatura de combustión del carbón se ve desplazada a un valor mayor. Estas diferencias podrían deberse a la presencia de depósitos de carbón, principalmente de tipo filamentosos, con distinto grado de grafitización [22]. Este carbón

estaría depositado sobre las especies metálicas de Ni y sobre la matriz de aluminato. Después de 700°C, todas las muestras alcanzan masa constante, lo cual indica que todo el carbón ha sido removido por oxidación. La cantidad total de carbón depositado expresado en milimoles de carbón por moles de etanol convertido, tabla 2, es similar en las muestras con 0, 1 y 3% de Pr. Sin embargo en el caso del sistema Ni/Pr<sub>5</sub>/MgAl la cantidad de carbón depositada fue significativamente menor teniendo en cuenta el tiempo en reacción, lo cual concuerda con los resultados de DRX.



**Figura 7.** Ensayos termogravimétricos en presencia de oxígeno de las muestras usadas en la reacción de reformado de etanol.

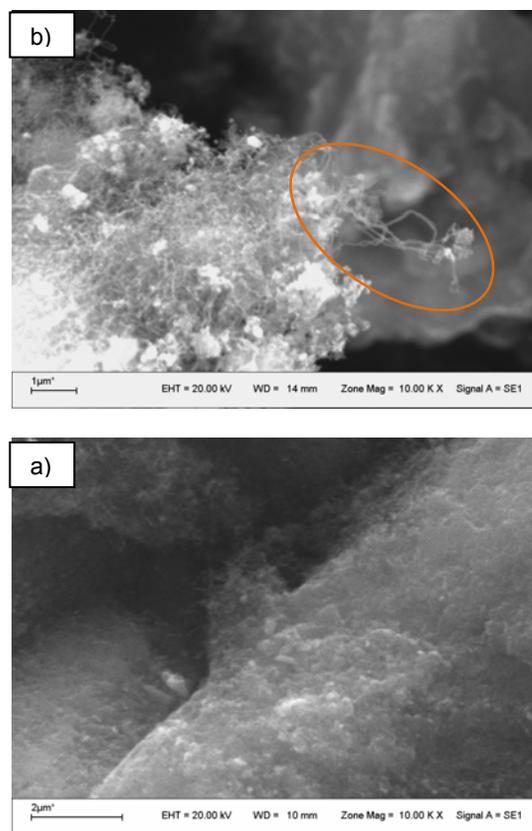
**Tabla 2.** Cantidad de carbón depositado

Catalizador	Tiempo en reacción (min)	milimoles de C/moles de etanol
Ni/MgAl	700	0.23
Ni/Pr <sub>1</sub> /MgAl	750	0.28
Ni/Pr <sub>3</sub> /MgAl	1180	0.22
Ni/Pr <sub>5</sub> /MgAl	2460	0.05

Por otro lado también se realizó un análisis mediante SEM, a fin de examinar los depósitos carbonosos en todas las muestras. En la figura 8, se muestran las micrografías de los sistemas Ni/MgAl y Ni/Pr<sub>5</sub>/MgAl. En el caso de la muestra libre de Pr la micrografía no revela, dentro de los límites de la técnica, la formación de filamentos si bien por DRX y TPO se comprobó la presencia de carbón grafítico. Es por ello que se podría inferir que el carbón estaría depositado formando un “coating” sobre la superficie y encapsulando las

partículas de Ni metálico, lo cual explicaría la pronunciada pérdida de actividad de este sistema (de 100 a 50%). En cambio en todas las muestras conteniendo Pr se observó la formación de filamentos de carbón. Es decir que la presencia de este metal modifica claramente el mecanismo de deposición de carbón.

La desactivación sobre el sistema Ni/Pr<sub>5</sub>/MgAl no es muy severa, esto podría deberse a que una importante fracción de Ni<sup>0</sup> quedaría expuesta en el extremo de los filamentos o bien que las especies carbonosas no se encuentran en contacto con la partícula de Ni<sup>0</sup> y en este caso el CO<sub>2</sub> eliminaría este tipo de carbón activo por gasificación o por reacción de Boudouard. Por otro lado es probable que el comportamiento oscilatorio observado sobre dicho sistema esté relacionado con reacciones de deposición y remoción.



**Figura 8.** SEM de las muestras en la reacción de reformado: a) Ni/MgAl y b) Ni/Pr<sub>5</sub>/MgAl.

## Conclusiones

Se prepararon catalizadores de Ni soportados en aluminato de magnesio, con un contenido de 8 % p/p de Ni modificados con distintas cantidades de Pr (0, 1, 3 y 5 % p/p) y se ensayaron en la reacción de reformado de etanol.

La presencia de Pr en la composición del catalizador no afectó las propiedades estructurales del mismo (reducibilidad de las especies Ni<sup>2+</sup>, superficie específica y DRX). Sin embargo afectó la cantidad y el tipo de carbón depositado sobre la superficie catalítica. Un contenido de Pr de un 5% incrementó notablemente la resistencia a la deposición de carbón tipo grafitico. Bajo las severas condiciones empleadas en este trabajo el catalizador Ni/Pr<sub>5</sub>/MgAl fue muy activo y estable pero presentó deposición de carbón tipo filamentosos.

## Referencias

- [1] P.G. Gray, M.I. Petch; *Platinum Metals Rev.* 44 (2000) 108.
- [2] N. Edwards, S.R. Ellis, J.C. Frost, S.E. Golunski, A.N.J. van Keulen, N.G. Lindewald, J. G. Reinkingh, *J. Power Sources*, 71 (1998) 123.
- [3] M. Laborde. "Producción y Purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustibles", Ed. CYTED, Buenos Aires (2006) ISBN-10 N° 987-05-1795-1. ISBN-13 N° 978-987-05-1795-1.
- [4] J.C. Vargas, S. Libs, A.C. Roger A. C., Kiennemann. *Catal. Today*, 417 (2005) 107.
- [5] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides and X. E. Verykios; *Catal. Today*, 75 (2002) 145.
- [6] J. Llorca, N. Homs, J. Sales and P. R. de la Piscina; *J. of Catalysis*, 209 (2002)306.
- [7] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti and M. Laborde; *Int. J. of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 665.
- [8] J. P. Breen, R. Burch and H. M. Coleman; *App. Cat. B-Environmental*, 39 (2002) 65.
- [9] R. M. Navarro, M. C. Alvarez-Galvan, M. C. Sanchez-Sanchez, F. Rosa and J. L. G. Fierro; *Applied Catalysis B Environmental* 55, 229-241 (2005).
- [10] Galetti A., Gomez M., Arrúa L., Abello M. C., *App. Catal. A*, 348 (2008) 94.
- [11] Galetti A., Gomez M., Pierini B., Arrúa L., Abello M. C., Actas del XV CAC- 4to congreso de catálisis del MERCOSUR.
- [12] D.R. Mullis, *Surf. Sci.* 556 (2004) 159.
- [13] J. Sehested, J.A.P. Gelten, I.N. Remediakis, H. Benggaard, J.K. Nørskov, *J. Catal.* 223 (2004) 432.
- [14] A.M. Gadalla, B. Bower, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 3094.
- [15] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai and X. Zheng, *Appl. Catal. A: Gen.* 273 (2004) 75.
- [16] F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez, D. Casanave, D. Uzio, *J. Catal.* 233 (2005) 464-477.
- [17] M. N. Barroso, M. F. Gomez, L. A. Arrua, M. C. Abello, Actas del XVI CAC (2009).
- [18] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, X. Wang, X. Zheng, *Mat. Lett.*, 58 (2004) 1920.
- [19] E. L. Foletto, R. W. Alves, S. L. Jahn, *J. Power Sources*, 161 (2006) 531.
- [20] H. Zhang, X. Jia, Z. Liu, Z. Li, *Mat. Lett.*, 58 (2004) 1625.
- [21] Gallego G. S., Marín J. G., Batiot-Dupeyrat C., Barrault J., Mondragón F., *Appl. Catal. A: Gen.* 369 (2009) 97.
- [22] M. Sánchez-Sánchez, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, *Hydrogen Ene.*, 32 (2007) 1462.
- [23] S. Corthals, J. Van Nederkassel, J. Geboers, H. De Winne, J. Van Noyen, B. Moens, B. Sels, P. Jacobs. *Catal. Today*,138 (2008) 28.
- [24] A. Nadini, K. Pant, S. Dhingra. *Appl. Catal. A:Gen.* 290 (2005) 166.

## Agradecimientos

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