

CATALIZADORES DE NÍQUEL Y COBALTO SOPORTADOS SOBRE ÓXIDO DE CERIO NANOESTRUCTURADO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE EL REFORMADO DE (BIO)ETANOL

Dayer, Valentina

*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química
Gral M. Güemes 3450, Santa Fe, Argentina
Directora: Dra. María Julia Vecchiatti*

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: catalizador, ceria, nanoformas

INTRODUCCIÓN

Desde hace tiempo, la preocupación por el calentamiento global atribuido a las emisiones de dióxido de carbono procedente de la quema de combustibles fósiles generó interés en el uso del hidrógeno como vector energético. Sin embargo, por razones de almacenamiento y transporte, es más conveniente que el vector energético sea líquido. Así, una alternativa viable es utilizar etanol para producir hidrógeno mediante la reacción de reformado de etanol con vapor (ESR), una reacción altamente endotérmica ($C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2 \Delta H = 347 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Hou, T. 2015). Para esto se necesita del desarrollo de catalizadores activos con un rendimiento mejorado hacia el hidrógeno que inhiban la formación de subproductos. Se puede destacar los sistemas basados en Ni y Co soportados sobre CeO_2 ya que presenta un buen balance entre costos y desempeño (Pinton, N. 2017). Por otro lado, los planos cristalográficos expuestos en la superficie del óxido de cerio determinan tanto la composición como la estructura superficial y, por tanto, pueden afectar fuertemente la actividad catalítica. En este trabajo se estudió el desempeño catalítico hacia la reacción de ESR sobre catalizadores de Ni y Co soportados sobre nanooctaedros y nanocubos de CeO_2 , que exponen preferencialmente los planos (111) y (100), respectivamente, en su superficie.

OBJETIVOS

- Evaluar el desempeño catalítico de los catalizadores de Ni y Co hacia la ESR.
- Analizar el impacto de la fase metálica y la morfología del soporte en la actividad catalítica.

Título del proyecto: Catalizadores heterogéneos nanoestructurados basados en óxido de cerio para la valorización de alcoholes

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2020

Organismo financiador: ANPCYT

Director: Dr. Adrian Bonivardi.

METODOLOGÍA



METODOLOGÍA

Síntesis y caracterización de materiales

Los nanocubos ($\text{CeO}_2\text{-NC}$) y nanooctaedros de óxido de cerio ($\text{CeO}_2\text{-NC}$) se sintetizaron mediante métodos hidrotermales (Yan L. 2008). En el caso del $\text{CeO}_2\text{-NC}$, se mezclaron soluciones de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (115 mL, 0,1 M) y NaOH (125 ml, 11,5 M), mientras que, en el caso de $\text{CeO}_2\text{-NO}$, la solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 mL, 0.5 M) se añadió gota a gota a una solución de NaOH (50 ml, 0,01 M). En ambos casos, la solución se introdujo en un autoclave de acero inoxidable y se calentó a 180 °C durante 24 h. Finalmente, los sólidos se lavaron, se secaron y se calcinaron (450°C, 5 h). El área superficial (S_{BET}) de los nanocubos y nanooctaedros fue de 28 y 57 m^2/g , respectivamente. Mediante microscopía electrónica de alta resolución (HREM), se corroboró la formación de cubos y octaedros, cuyos planos mayoritariamente expuestos fueron (100) y (111), respectivamente.

El Ni o Co se depositó sobre las nanoformas de ceria, con una carga metálica de 0,9 $\text{at}_{\text{Co o Ni}}/\text{nm}^2_{\text{sop}}$ mediante impregnación a humedad incipiente utilizando una solución acuosa de las correspondientes sales de nitrato. Los materiales obtenidos se secaron (120 °C, durante la noche) y calcinaron (500 °C, 4 h).

Medidas de desempeño catalítico

La actividad catalítica bajo ESR se evaluó en un microrreactor tubular de flujo pistón de cuarzo colocado en un horno de temperatura controlada (PID). El reactor se cargó con alícuotas de soporte o catalizador diluidas con cuarzo molido (dilución 4:1). Se suministró una mezcla líquida de agua-etanol (relación molar 6:1) a un evaporador, operado a 230°C y alimentado por un gas inerte (Ar) conectado a un controlador de flujo másico. Para la detección analítica y cuantificación de gases se utilizaron dos cromatógrafos de gases (Shimadzu GC-9A). El primero (detectores Porapak QS, FID y TCD) se utilizó para cuantificar $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol), CH_4 (metano), C_2H_4 (etileno), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (acetaldehído) y CH_3COCH_3 (acetona). El segundo (Carbosieve SII, detector TCD) permitió la cuantificación de H_2 , CO y CO_2 .

El desempeño catalítico de los materiales se evaluó bajo las siguientes condiciones de ESR: $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 6/1$ mol/mol, $T = 500$ °C, tiempo = 4 h, y $W/F = 0,14$ $\text{g}_{\text{Co o Ni}} \cdot \text{h}/\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ (1550 $\text{m}^2_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$). Previo al experimento, cada material se activó in situ bajo flujo de H_2 puro a 450 °C (60 min) seguido de Ar (30 min) a la misma temperatura. En todos los experimentos el reactor operó bajo control cinético. Para evaluar el desempeño de los materiales se calcularon los valores de conversión de etanol ($X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$), rendimiento a H_2 (R_{H_2}) y rendimiento a productos con carbono (R_i).

RESULTADOS

Efecto de la fase metálica

Para evaluar el efecto de la fase metálica, comparamos el desempeño de los catalizadores de Ni y Co soportados sobre nanocubos de CeO_2 . En la Figura 1 se puede observar el rendimiento a hidrógeno y la conversión de etanol, mientras que en la Figura 2 se grafica el rendimiento a productos con carbono en función del tiempo. Se puede observar que el catalizador de Ni presenta un mayor rendimiento a hidrógeno comparado con el catalizador de Co (68 y 32 %, respectivamente, a las 4 h de reacción). Lo mismo ocurre con la conversión a etanol, que en el caso del catalizador de Ni se mantiene constante en un 100% durante las 4 h de reacción, mientras que en el catalizador de Co arranca en 85% y cae a 60% luego de 4 h. Comparando la Figura 2 a y b se puede observar que en el caso del catalizador con níquel (Figura 2a) se obtiene un mayor rendimiento a CO_2 (que es un producto de nuestra reacción de interés) y

menores rendimientos a monóxido de carbono, metano y etileno comparado con el catalizador de Co. Además, podemos destacar la ausencia de subproductos no deseados como acetona y acetaldehído. En el caso del catalizador con Co (Figura 2b), se observa la formación de acetona y acetaldehído (30% y 5%, respectivamente). Así, podemos concluir que la fase metálica níquel soportada sobre nanocubos de ceria posee desempeño catalítico mejorado frente a la ESR, comparado con el cobalto.

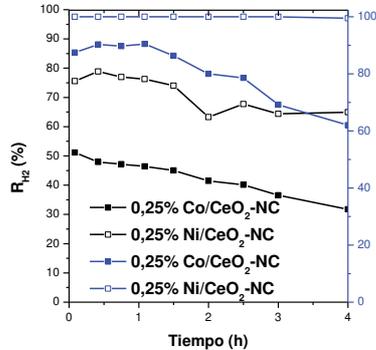


Figura 1: rendimiento a H₂ y conversión de C₂H₅OH para 0,25% Ni/CeO₂-NC y 0,25 %Co/CeO₂-NC

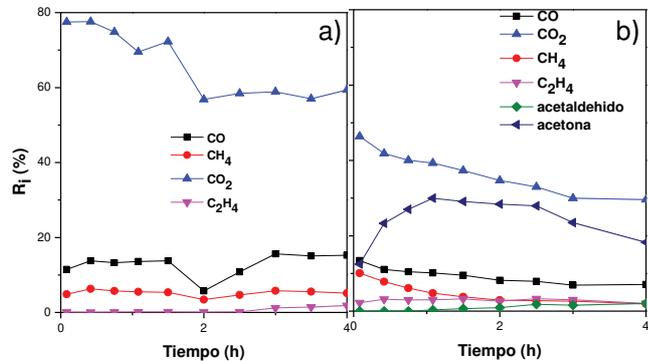


Figura 2: rendimientos a productos con carbono para a) 0,25%Ni/CeO₂-NC y b) 0,25%Co/CeO₂-NC

Efecto de la morfología de CeO₂

En la Figura 3 se compara el rendimiento a hidrógeno y la conversión de etanol de los catalizadores de Ni soportados sobre CeO₂ con morfología NO y NC, mientras que en la Figura 4 se grafica el rendimiento a productos con carbono en función del tiempo. Como se puede observar en la Figura 3, el rendimiento a H₂ es mayor en el catalizador de Ni soportado sobre CeO₂-NC (70 y 25% para NC y NO, respectivamente, luego de 4 h de reacción). Además, en el caso de 0,25% Ni/CeO₂-NO podemos observar que, tanto el rendimiento a H₂ como a CO₂, caen de manera pronunciada durante las 4hs de reacción. Por otro lado, al emplear CeO₂-NO como soporte (Figura 4b), el rendimiento hacia subproductos indeseados como acetona y etileno, es mayor, lo que podría generar una mayor acumulación de carbono en la superficie y desactivar el catalizador. Así, podemos concluir que utilizar el Ni soportado sobre CeO₂-NC presenta un mejor desempeño catalítico frente a la ESR, comparado con CeO₂-NO. En un trabajo anterior de algunos de nosotros se concluyó que los nanocubos de CeO₂ resultaron más eficientes para la rotura del enlace C-C del etanol, presentando a su vez mejores rendimientos hacia H₂ y CO₂ (Vecchiatti, 2022).

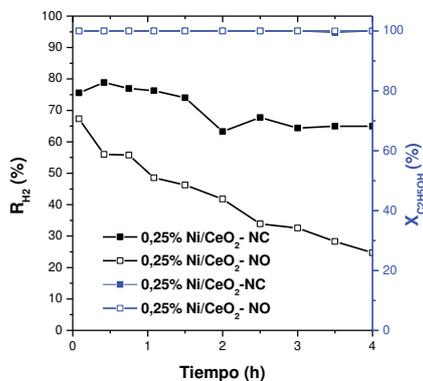


Figura 3: rendimiento a H₂ y conversión de C₂H₅OH para 0,25%Ni/CeO₂-NC y 0,29%Ni/CeO₂-NO.

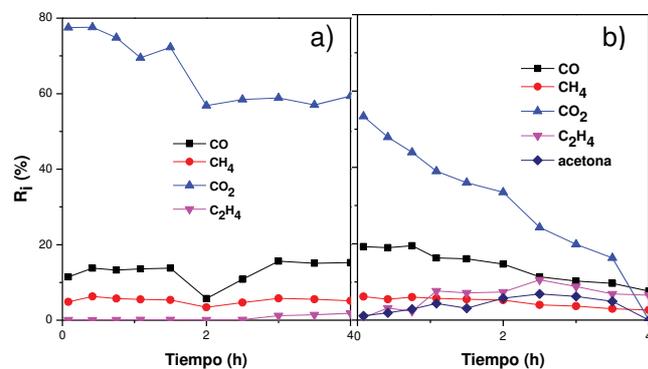


Figura 4: rendimientos a productos con carbono para a) 0,25%Ni/CeO₂-NC y b) 0,29% Ni/CeO₂-NO, respectivamente.

Efecto de la incorporación de Ni al soporte

Para estudiar el efecto de la incorporación de Ni, se compara el desempeño catalítico del soporte CeO_2 -NC en ausencia de la fase metálica, con el catalizador 0,25% Ni/ CeO_2 -NC, empleando un $W/F=1600 \text{ m}^2\cdot\text{h}/\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$. Se puede observar que el rendimiento a hidrógeno en ausencia de níquel es muy bajo, alrededor del 10% (Figura 5), mientras que cuando se añade la fase metálica aumenta hasta un 70%. Por otro lado, en la Figura 6b se observa que el subproducto principal del soporte sin depósito de Ni es el etileno (que puede formar carbono por polimerización), mientras que el rendimiento a CO_2 es muy bajo. Además se observa la presencia de acetona (20%). En cambio, al depositar el metal (Figura 6a) baja el rendimiento a etileno, aumenta el CO_2 , CO y CH_4 y no se observa acetona. Podemos concluir que, si bien el soporte posee actividad catalítica por sí solo, la incorporación de níquel mejora su performance catalítica, favoreciendo la ruptura del enlace C-C.

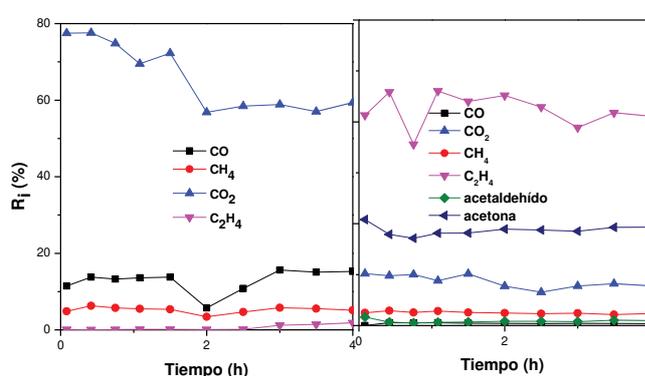
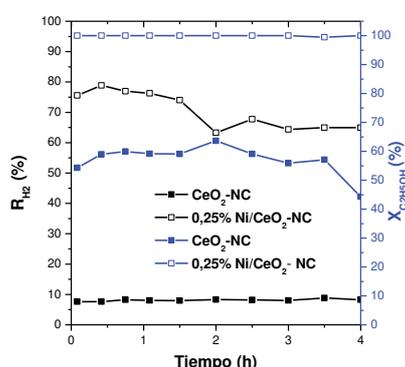


Figura 5: rendimientos a H_2 y **Figura 6:** rendimientos a productos con carbono para conversión de EtOH para a) 0,25%Ni/ CeO_2 -NC y b) CeO_2 -NC

CONCLUSIÓN

Se evaluó el efecto del tipo de metal (Co y Ni), la morfología del soporte (CeO_2 nanocubos y nanoctaedros) y el efecto del agregado de Ni sobre catalizadores monometálicos bajo condiciones de ESR ($T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 6/1$). Se encontró que los catalizadores más activos, selectivos y estables son los basados en níquel, con soportados sobre nanocubos de ceria, lo que se explica en parte considerando que el Ni presenta mayor capacidad de ruptura de enlaces C-C y C-H y una menor producción de precursores de carbón como etileno, acetaldehído y acetona.

BIBLIOGRAFÍA

- **Pinton N., Vidal MV., Signoretto M., Martínez-Arias A., Cortés Corberán V., 2017.** Ethanol steam reforming on nanostructured catalysts of Ni, Co and CeO_2 : Influence of synthesis method on activity, deactivation and regenerability. *Catal Today* 296,135.
- **Hou T., Zhang S., Chen Y., Wang D., Cai W., 2015.** Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism. *Renew. Sustain. Energy Reviews* 44,132.
- **Yan L., Yu R., Chen J., Xing X., 2008.** Template-Free Hydrothermal Synthesis of CeO_2 Nano-octahedrons and Nanorods: Investigation of the Morphology Evolution. *Cryst. Growth Des.* 8, 1474.
- **Vecchiotti J., Pérez-Bailac P., Lustemberg P.G., Fornero E.L., Pascual L., Bosco M.V., Martínez-Arias A., Ganduglia-Pirovano M.V., Bonivardi A.L., 2022.** Shape-Controlled Pathways in the Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming over Ceria Nanoparticles. *ACS Catal.* 12, 10482.