

## **DESARROLLO Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOBRE HIDROTALCITA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

**Arlettaz Micael<sup>A</sup>, Gietz Valeria Naomi<sup>A</sup>**

<sup>A</sup>Facultad de Ingeniería Química (FIQ)- UNL

**Área:** Ingeniería  
**Sub-Área:** Ingeniería Química  
**Grupo:** X

**Palabras clave:** níquel, hidrotalcita, reformado seco.

### **INTRODUCCIÓN**

Actualmente, el desarrollo mundial plantea requerimientos energéticos que no pueden ser satisfechos por las fuentes de energía no renovables, y éstas presentan un notable desgaste. Uno de los modelos con enorme potencial es el hidrógeno, como vía para conseguir un suministro de energía limpia y sostenible. Sin embargo, no existe puro en la naturaleza, por lo que se ha de obtener industrialmente. Una de las alternativas para la producción de H<sub>2</sub> es el reformado seco de metano (DRM), el cual contribuye favorablemente al control del efecto invernadero, ya que se origina combinando los dos principales gases causantes del mismo: CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. La termodinámica de esta reacción exige que deba efectuarse a altas temperaturas. Por ello, se corre el riesgo de desencadenar reacciones secundarias que puedan producir acumulación de carbón, por el craqueo de metano. Por esta razón, el desafío es sintetizar catalizadores que sean activos y estables a temperaturas considerablemente bajas, y que minimicen la formación de carbón, con el fin de mejorar la flexibilidad del proceso y la eficiencia energética.

Diferentes metales tales como Rh, Ru, Pt o Ni [1,2,3] soportados han sido usados como catalizadores para tal fin. En este sentido, el níquel es uno de los elementos más utilizados como catalizadores en el DRM, debido a su alta actividad en la ruptura del enlace C-C y al coste relativamente bajo que presenta frente a los metales nobles. Sin embargo, estos catalizadores presentan una elevada tendencia para la formación de coque sobre la fase activa de Ni. Actualmente los esfuerzos de investigación se centran en la búsqueda de materiales de apoyo y promotores que mejoran la selectividad y su estabilidad catalítica.

### **OBJETIVOS**

En este trabajo se plantearon como objetivos sintetizar catalizadores de Ni/HT y Ni/La-HT activos, estables y selectivos al H<sub>2</sub> para ser evaluados en la reacción de reformado seco de metano. Dichos catalizadores se prepararon utilizando métodos simples y económicos como la impregnación a humedad incipiente y la impregnación húmeda.

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **Preparación de catalizadores**

- *Catalizadores de Níquel/Hidrotalcita (Ni/HT)*

Se prepararon catalizadores con 5 y 10 % en peso de Ni sobre hidrotalcita comercial (MEL XZO2025/01, composición catiónica: Mg<sub>3</sub>:Al<sub>0,9</sub>:Zr<sub>0,1</sub>) mediante la técnica de

Impregnación Húmeda. Para ello se utilizó como precursor del metal la sal  $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ambos catalizadores fueron secados a estufa durante 24 horas y luego calcinados con flujo de aire a 550 °C, durante 6 horas.

- *Catalizadores de Niquel/Lantano-Hidrotalcita (Ni/La – HT)*

Se prepararon soportes dopando a la hidrotalcita (MEL XZO2025/01) con 10 % en peso de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , mediante las técnicas de Impregnación a Humedad Incipiente (II) e Impregnación Húmeda (IH), a partir de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se secaron en estufa durante 24 horas. Luego los sólidos fueron calcinados a 550 °C en flujo de aire. El metal se agregó utilizando una solución de  $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , con la misma técnica en cada caso. La concentración de Ni fue de 10% en peso.

### **Caracterización**

*Difracción de Rayos X (DRX):* Los difractogramas de los catalizadores fueron obtenidos en un difractómetro Shimadzu modelo XD-D1 equipado con un tubo de rayos X con radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  y filtro de Ni. Los perfiles se obtuvieron con una velocidad de barrido de 1°/min de manera continua en el rango de  $2\theta = 10^\circ$  a  $2\theta = 70^\circ$ .

*Reducción a temperatura programada (TPR):* Las experiencias de TPR se realizaron en un equipo Micromeritics AutoChem II RS232. Los sólidos fueron pretratados in situ en flujo de nitrógeno a 700°C durante ½ h y luego enfriados en flujo de  $\text{N}_2$ , para la eliminación de los carbonatos presentes en los sólidos.

### **Evaluación Catalítica**

Se evaluó el comportamiento de los catalizadores preparados frente a la reacción de reformado seco de metano, realizando ensayos para medir actividad y estabilidad catalítica. Para ello se utilizó un sistema de lecho fijo, el cual consta de un reactor de cuarzo en forma de tubo calefaccionado por un horno eléctrico con controlador de temperatura. El sistema se alimenta con 3 gases, de los cuales dos son reactivos en la reacción:  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ , y el otro, Ar, actúa como diluyente de la mezcla. Los flujos de estos gases son controlados mediante los reguladores de flujo. Tanto la alimentación de los gases como los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía gaseosa. Los primeros ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y Ar) mediante un cromatógrafo Shimadzu, utilizando como gas carrier He; y los segundos ( $\text{H}_2$  y CO) en un SRI18610C, utilizando Ar como gas portador. Todos los catalizadores fueron calentados en flujo de Ar hasta llegar a la temperatura de reducción; luego se redujeron en flujo de  $\text{H}_2$  durante 2 horas y posteriormente se cambió a flujo de reactivos (ml/min:  $\text{CH}_4=60$ ,  $\text{CO}_2=60$  y  $\text{Ar}=67$ ) para llevar a cabo la reacción.

## **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

### **Evaluación catalítica**

#### Actividad Catalítica de catalizadores Ni-HT

Se evaluaron los catalizadores Ni(5)-HT y Ni(10)-HT empleando 25 mg y con temperatura de reducción y de reacción igual a 550°C. El catalizador con mayor porcentaje de Ni dio una mayor conversión, lo cual es de esperarse debido a que una mayor concentración metálica implica más superficie catalítica disponible para que se lleve a cabo la reacción. Sin embargo, ambos catalizadores se desactivaron al tercer día de reacción. Posteriormente, se evaluó el catalizador Ni(5)-HT (15 mg) a igual temperatura de reducción y reacción, 600°C. Se observó que en este caso al aumentar la temperatura de reacción aumentó la conversión respecto al evaluado a 550°C, ya que la reacción se ve favorecida con la temperatura, para una menor masa utilizada de catalizador. Sin embargo el mismo se desactivó al tercer día. Se evaluó el catalizador Ni(10)-HT en dos condiciones de temperatura, primeramente reducción a 550°C y reacción a 600°C, y para el segundo se aumentó en 50°C las temperaturas, 600°C para reducción y 650°C para reacción. Para el segundo se observó mayor conversión

que para el primero, esto se debe a que la velocidad de reacción depende de la temperatura, a mayor temperatura, mayor es la velocidad de reacción, y por lo tanto la conversión. Sin embargo, al tercer día se observó una disminución de la conversión que podría estar relacionada con la formación de coque, modificaciones en la estructura. En cuanto a la relación  $H_2/CO$ , encontramos que la más alta es para el Ni(10)-HT con la temperatura de reacción mayor; le sigue la del mismo catalizador con una temperatura más baja; y por último, la relación más baja es la de Ni(5)-HT. Se evaluó el catalizador Ni(10)-HT a igual temperatura de reducción  $600^\circ C$ , pero a distintas temperaturas de reacción:  $600$  y  $650^\circ C$ . Al aumentar la temperatura, se esperan mayores conversiones por lo que se modificó la masa de catalizador (5 mg) para poder realizar una buena cuantificación. Se observó que el catalizador fue estable durante 3 días de reacción en ambas condiciones. Como es de esperarse, el catalizador evaluado a una mayor temperatura dio una mayor conversión. En ese caso también las conversiones al tercer día fueron mayores que al primero lo cual puede deberse a que el Ni continúa reduciéndose aún en condiciones de reacción. Por otra parte, la relación  $H_2/CO$  para el catalizador que fue evaluado a una temperatura de reacción mayor, fue más alta (0,75). Esto estaría indicando que la reacción inversa del gas de agua (RWGS, indeseada) se encuentra más desfavorecida en esta condición.

#### Actividad Catalítica de catalizadores Ni(10)/La-HT

Se evaluaron los catalizadores con Lantano preparados mediante I e IH, ambos a temperaturas de reducción y reacción de  $650^\circ C$  y  $600^\circ C$ , respectivamente. La masa de catalizador utilizada fue de 5 mg. Se observó para el catalizador preparado por IH una mayor conversión con respecto al preparado por I. Sin embargo, para el primero la conversión disminuye al tercer día. Además, el catalizador preparado por I mostró una relación  $H_2/CO$  mayor que el preparado por IH, lo cual indica que la reacción inversa del gas de agua (RWGS, indeseada) se encuentra más desfavorecida en esta condición.

Catalizador	Masa de Cat (mg)	$T_{Red}(^\circ C)$	$T_{Reacc}(^\circ C)$	$X_{CH_4}$ día 1	$X_{CH_4}$ día 3	$R_{CH_4}$ día 1	$H_2/CO$ día 1
Ni (10)-HT	25	550	550	12,5	-	0,74	0,50
Ni (5)-HT	25	550	550	8,6	0	0,51	-
Ni (10)-HT	15	550	600	16,5	11,3	1,62	0,70
Ni (5)-HT	15	600	600	7,4	0	0,72	0,42
Ni (10)-HT	15	600	650	37,8	-	3,71	0,75
Ni (10)-HT	5	600	650	11,7	15,6	3,44	0,68
Ni (10)-HT	5	600	600	8,2	7,2	2,42	0,46
Ni (10)-La-HT-IH	5	650	600	20,3	10,1	5,97	0,59
Ni (10)-La-HT-II	5	650	600	13,5	12,3	3,98	0,72

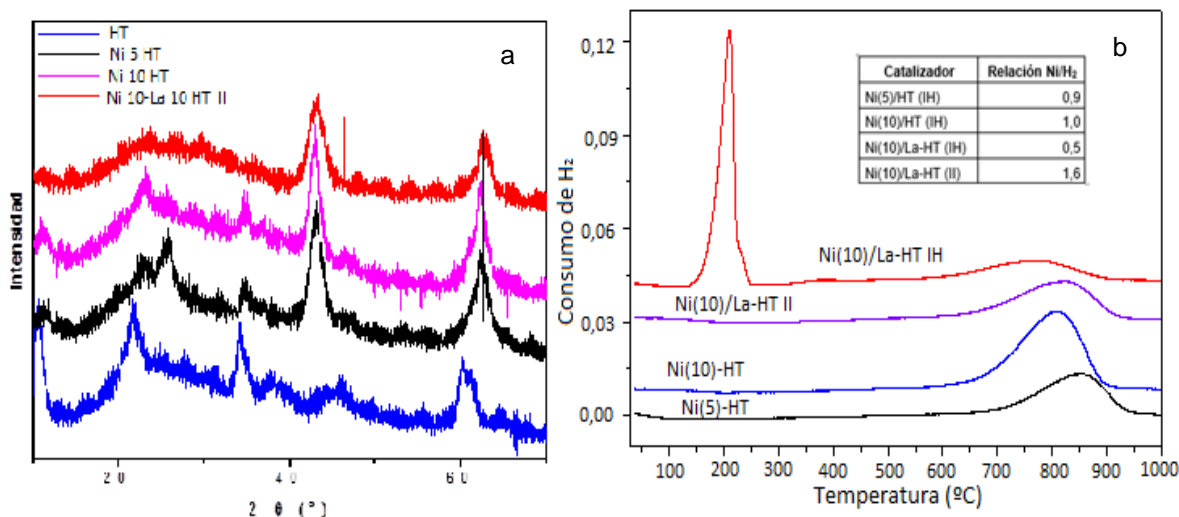
**Tabla 1.** Evaluación catalítica de catalizadores de Ni y Ni-La sobre hidrotalcita.

#### **Difracción de Rayos (DRX)**

Se obtuvieron los difractogramas de los catalizadores de níquel previamente calcinados a  $550^\circ C$  y de la hidrotalcita comercial fresca (**Figura 1.a**).

Todos los catalizadores muestran dos señales, a aproximadamente  $2\theta=43^\circ$  y  $2\theta=63^\circ$ , las cuales fueron asignadas a la especie NiO (21216D). Como puede observarse para los catalizadores de Ni(5)/HT y Ni(10)/HT las señales son de mayor intensidad.

Las señales detectadas en los difractogramas de los catalizadores de Ni(5)/HT y Ni(10)/HT, correspondientes a los ángulos de difracción de  $2\theta=22^\circ$  y  $2\theta=35^\circ$ , se atribuyen a los picos característicos de la hidrotalcita comercial, ya que coinciden con las señales principales de la misma. Se observa además que en el soporte Ni(10)/La-HT estas señales no están presentes.



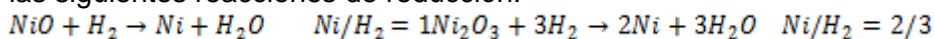
**Figura 1. a)** Difractogramas de soporte y de catalizadores de níquel calcinados; **b)** Perfiles de reducción a temperatura programada de catalizadores de níquel.

### Reducción a temperatura programada (TPR)

En la **Figura 1.b** se muestran los perfiles de TPR de los catalizadores calcinados y tratados en flujo de N<sub>2</sub> in situ. Todos presentan un pico ancho de reducción en la región de 650-900°C, excepto el catalizador de Ni(10)/La-HT preparado mediante Impregnación Húmeda. En este último catalizador, el perfil muestra además otra señal alrededor de los 200°C indicando que en éste sólido están presentes especies más fácilmente reducible.

Se realizó una experiencia de calibración mediante la reducción a temperatura programada de una cantidad conocida de CuO. De esta manera fue posible determinar los moles de H<sub>2</sub> consumido durante cada experiencia de los catalizadores de níquel y se estimó la relación Ni/H<sub>2</sub>.

Siendo que el Ni puede estar con estados de oxidación +2 y +3 y podrían producirse las siguientes reacciones de reducción:



De la tabla de consumos (**Figura 1.b**) puede especularse que en los sólidos de Ni sobre HT están presentes especies de NiO, mientras que cuando la HT está dopada con lantano los consumos no coinciden con las relaciones esperadas. En el caso, del catalizador preparado mediante el método de Impregnación a Humedad Incipiente esta relación da por encima (1,6) y cuando el método fue Impregnación Húmeda, da por debajo de lo esperado (0,5). Esto podría deberse a la interferencia de la descomposición de carbonatos residuales en estos sólidos.

### CONCLUSIONES

Se sintetizaron catalizadores de Níquel y Níquel-Lantano sobre hidrotalcita comercial. El catalizador de Níquel hidrotalcita dopado con lantano y sintetizado mediante impregnación a humedad incipiente resultó estable durante 3 días. Además, este catalizador mostró una relación H<sub>2</sub>/CO mayor que el preparado por el método de impregnación húmeda, lo cual indica que la reacción inversa del gas de agua (RWGS, indeseada) se encuentra más desfavorecida en esta condición.

### BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- [1] Múnera J, Faroldi B, Frutis E, Lombardo E, Cornaglia L, González Carrazán S. AppliedCatalysis A: General 2014, 474: 114-124
- [2] Albarazi A, Beaunier P, Da Costa P. Int J HydrogenEnergy 2013;38:127-39.
- [3] Gao J, Hou ZY, Guo JZ. CatalToday 2008;131:278-84.