

CATALIZADORES DE Ni/MgAl₂O₄- CeO₂ PARA LA REACCIÓN DE REFORMADO DE ETANOL. EFECTO DEL SOLVENTE USADO EN LA PREPARACION DEL CATALIZADOR

Alejandra Villagran Olivares, Mariana N. Barroso*, Esther Fixman, M. Cristina Abello

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

Introducción

Es conocido que el comportamiento de un catalizador en una dada reacción depende de distintos factores tales como la naturaleza del metal, el tipo de soporte, las condiciones de preparación y de pretratamiento, entre otros. En un trabajo previo catalizadores de Ni soportados en MgAl₂O₄-CeO₂ han resultado ser activos y selectivos en la reacción de reformado de etanol para producir H₂ [1] aunque experimentaron desactivación, principalmente por deposición de especies carbonosas.

En el presente trabajo se estudia el efecto del solvente, empleado en la etapa de preparación, sobre las propiedades de catalizadores conteniendo Ni(8%) soportado en MgAl₂O₄-CeO₂. Los sólidos fueron preparados por impregnación del soporte empleando una solución alcohólica o acuosa de dos precursores de Ni. Además, fueron caracterizados por distintas técnicas, con el objeto de determinar características estructurales y superficiales que permitan explicar posibles diferencias en la performance catalítica.

Parte Experimental

El soporte MgAl₂O₄ (M) fue preparado por el método del citrato [1] y calcinado en mufla desde temperatura ambiente hasta 500 °C a 5°C min⁻¹ por 2 h y luego a 700 °C por 2 h. 5%p/p de Ce fue incorporado a la espinela por el método de impregnación húmeda, utilizando una solución acuosa de Ce(CH₃COO)₃.xH₂O. La evaporación del solvente se llevó a cabo en un rotavapor a 75 °C y luego en estufa de vacío a 100 °C. El soporte modificado fue rotulado como MC

Los catalizadores de Ni, con una carga nominal de 8% p/p, fueron preparados por impregnación húmeda empleando dos solventes: agua (w) y etanol (e) y dos sales precursoras de Ni: nitrato (n) y acetato (a). Después de la impregnación, el solvente fue eliminado en un rotavapor a 75°C y las muestras fueron secadas a 100°C en vacío. Finalmente, fueron calcinadas en aire a 600 °C por 3 h y caracterizadas por DRX, S_{BET}, RTP e FTIR. Los sólidos finales fueron rotulados como se indica en la Tabla 1.

Resultados y discusión

Los valores de superficie específica BET de los catalizadores, mostrados en la Tabla 1, son relativamente altos, a pesar del tratamiento térmico al que fueron sometidos. No se observan cambios importantes por el empleo de distintas sales precursoras ni distintos medios de impregnación.

Tabla 1. Algunas características de las muestras frescas

Muestra	Ni(n-w)	Ni(a-w)	Ni(n-e)	Ni(a-e)	M	MC ^a
S _{BET} (m ² /g)	113	112	111	110	92	161

a: Muestra sin calcinar

Los patrones de difracción de las muestras se ilustran en la Figura 1. Los picos a 2θ= 31.1, 36.8, 44.8, 59.4 y 65.2° corresponden a MgAl₂O₄ mientras que los picos a 2θ= 28.5, 47.5 y 56.3° y a 2θ=43.3°, 37.3°, 62.9° se atribuyen a CeO₂ y NiO,

respectivamente. A partir de los DRX, se puede inferir que el tamaño de la partícula de NiO se ve mas afectado por el medio de impregnación que por la sal precursora.

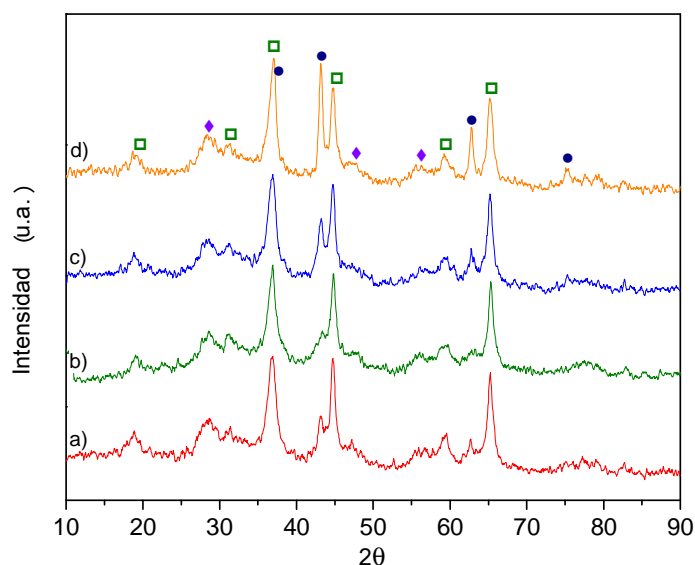


Figura 1. Patrones de difracción de los catalizadores Ni(n-w); (b) Ni(a-w); (c) Ni(n-e) y (d) Ni(a-e). \square : $MgAl_2O_4$, \blacklozenge : CeO_2 y \bullet : NiO

Los perfiles de reducción térmica programada son mostrados en la Figura 2. Con excepción del perfil de la muestra Ni(n-e), los RTP revelan dos picos de reducción: uno a mayor temperatura relacionado con la reducción de Ni^{2+} a Ni^0 (β) y otro de baja intensidad a menor temperatura que puede ser asignado a la reducción superficial de la ceria y probablemente a especies Ni^{2+} poco interaccionadas al soporte (α). Los perfiles de los sólidos preparados en medio acuoso no presentan diferencias significativas ni en el máximo de temperatura ni en el consumo de H_2 ; mientras que aquéllos correspondientes a los sólidos preparados en medio orgánico, mostraron una mejora notable en la reducibilidad. Similares resultados han sido reportados para catalizadores de Co/ CeO_2 sintetizados en presencia de etanol [2]. El perfil para Ni(n-e) es mas complejo con el pico a alta temperatura claramente desdoblado, β' (520°C) y β'' (665°C). El pico β en la muestra Ni(a-e) se ha desplazado casi en 200°C a menores temperaturas. El pico α decrece su intensidad sin variaciones significativas en el máximo de temperatura. Esto podría indicar una inhibición en la reducción superficial de la ceria asociada al bloqueo de los sitios de reducción por posibles especies “etoxi” provenientes del solvente. Estos cambios en reducibilidad pueden tener consecuencias en el comportamiento catalítico en la reacción de reformado de etanol.

Con objeto de examinar la presencia de posibles residuos carbonosos, las muestras fueron analizadas por FTIR. En la Figura 3 se muestran los espectros de los catalizadores y con fines comparativos se ilustran también el del soporte M y del soporte modificado MC sin calcinar. En todos los espectros se observan bandas en la región comprendida entre 1800 y 1200 cm^{-1} que pueden asignarse a residuos carbonosos de la preparación (como se observa en el espectro del soporte M) y/o a especies CO_3^- (el CeO_2 forma fácilmente carbonatos). No se detectan diferencias significativas excepto que la intensidad de estas bandas son ligeramente más intensas en el catalizador Ni(a-e), posiblemente por la presencia de algunos grupos etoxi superficiales que no han sido removidos por calcinación.

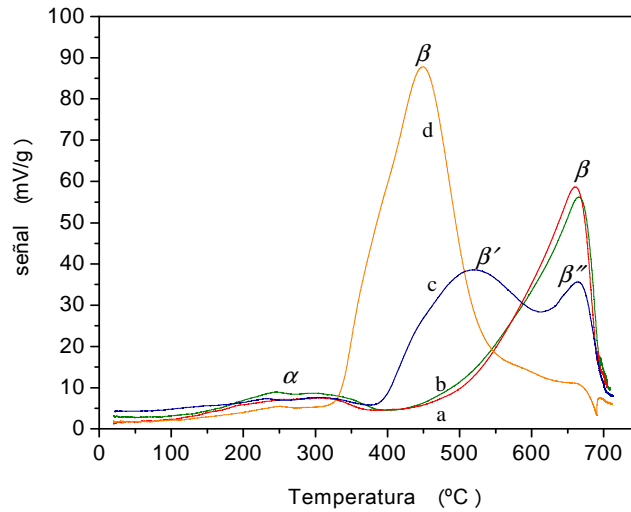


Figura 2. Perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores (a) Ni(n-w); (b) Ni(a-w); (c) Ni(n-e) y (d) Ni(a-e).

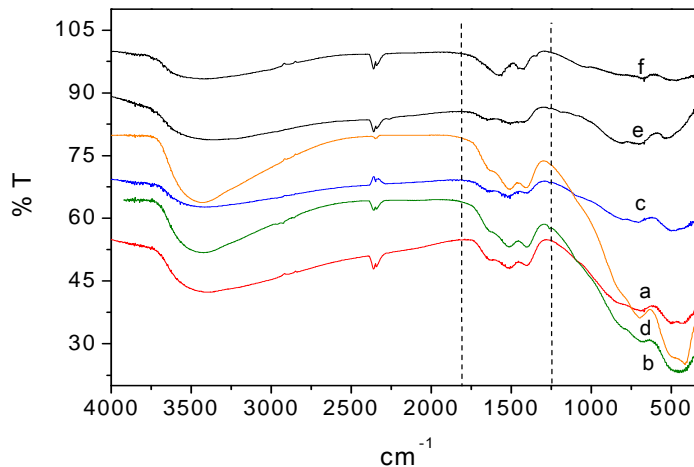


Figura 3. Espectros IR de los catalizadores (a) Ni(n-w); (b) Ni(a-w); (c) Ni(n-e); (d) Ni(a-e); (e) M y (f) MC sin calcinar.

Conclusiones

El empleo de etanol en la etapa de impregnación de catalizadores de Ni soportados sobre $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CeO}_2$ no afecta la superficie específica, pero promueve la formación de partículas de NiO de mayor tamaño reducibles a menores temperaturas. Además, se puede inferir una inhibición de la reducción superficial del CeO_2 posiblemente como consecuencia del bloqueo por especies “etoxi” residuales de la preparación.

Referencias

- 1.- A. Galetti, M.N. Barroso, M. Gomez, L. Arrua, A. Monzón, M. Abello. Catal.Letters 142 (2012) 1461-1469.
- 2.- Song H., Ozkan U. J.Mol.Catal.A 318 (2010) 21-29