

INFLUENCIA DEL AGREGADO DE LANTANIDOS A UN CATALIZADOR DE Co/MgAl₂O₄ PARA LA REACCIÓN DE REFORMADO DE ETANOL

Mariana N. Barroso, Esther M. Fixman, Luis A. Arrúa, M. Cristina Abello

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

Introducción

Catalizadores basados en cobalto han resultado ser activos y selectivos en la reacción de reformado de etanol para producir H₂ [1-3]. Uno de los problemas de estos sistemas catalíticos es la alta velocidad de desactivación relacionada mayormente a la formación de depósitos carbonosos. Entre las estrategias utilizadas para incrementar la estabilidad del catalizador se encuentra la adición de dopantes. En trabajos anteriores se observó que el agregado de Ce o Pr a catalizadores de Ni soportados en MgAl₂O₄ tenía un efecto positivo incrementando la resistencia a la deposición de carbón [4, 5]. Teniendo en cuenta que La, Pr y Ce son vecinos en la tabla periódica y que presentan algunas propiedades similares [6], resulta interesante evaluar la adición de los mismos a catalizadores basados en Co.

Por lo tanto, en el presente trabajo, catalizadores conteniendo 8 % p/p de Co soportado en MgAl₂O₄ modificada con 5 % p/p de lantánidos fueron preparados y caracterizados con el objeto de ser evaluados en la reacción mencionada.

Parte Experimental

El soporte MgAl₂O₄ (MA) fue preparado por el método del citrato [5] 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.

Los lantánidos (La, Ce o Pr) fueron incorporados a MA, por el método de impregnación húmeda, utilizando soluciones acuosas de La(NO₃)₃·xH₂O, Ce(CH₃COO)₃·xH₂O, o Pr(CH₃COO)₃·xH₂O, respectivamente. La evaporación del solvente se llevó a cabo en un rotavapor con vacío a 75 °C y luego en estufa de vacío a 100 °C. Las muestras conteniendo 5% p/p de La, Ce o Pr se denominaron MAL, MAC o MAP, respectivamente.

Los catalizadores, con y sin dopante, fueron preparados también por impregnación húmeda, usando acetato de Co a fin de obtener una carga nominal de 8% p/p. 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} y RTP. Los sólidos finales fueron rotulados como Co/MA y Co/MAX con X= L, P o C indicando el tipo de dopante.

Resultados y discusión

Los valores de superficie específica BET de los catalizadores, mostrados en la Tabla I, son relativamente altos, a pesar del tratamiento térmico al que fueron sometidos. Los menores valores correspondieron a los catalizadores obtenidos empleando los soportes modificados con Ce o Pr.

Tabla I. Superficie específica de las muestras.

Muestra	Co/MA	Co/MAL	Co/MAC	Co/MAP	MA
S _{BET} (m ² /g)	123	102	73.6	74	117

Los patrones de difracción de las muestras fueron obtenidos empleando una lámpara de Cr, con objeto de disminuir la fluorescencia típica de sólidos conteniendo Co. A pesar de ello, y como se ilustra en la Figura 1, se observa una deriva de la línea de base. Los picos a $2\theta = 47.2, 56.0, 69.0, 94.8, 106.5^\circ$ corresponden a la formación de MgAl_2O_4 (JCPDS-21-1152) como así también a la presencia de Co_3O_4 (JCPDS-09-0418) cuyas líneas de reflexión son coincidentes. No se puede descartar la formación parcial de CoAl_2O_4 (JCPDS-10-0458) superficial. En las muestras Co/MAP y Co/MAC se observan las líneas de reflexión de $\text{PrO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ y CeO_2 , respectivamente y además, un mayor grado de cristalinidad. En la muestra Co/MAL no se detectan compuestos de La y su difractograma es casi idéntico al Co/MA.

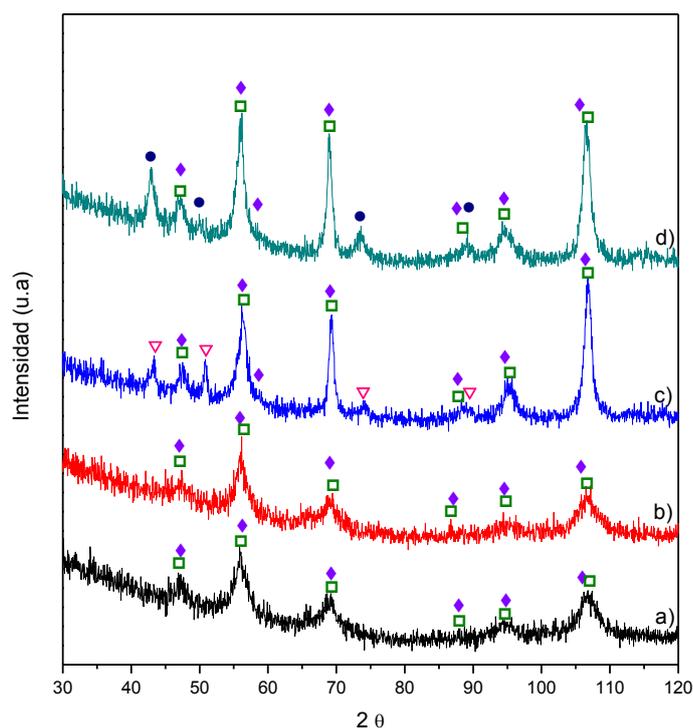


Figura 1. Patrones de difracción de los catalizadores: (a) Co/MA; (b) Co/MAL; (c) Co/MAC y (d) Co/MAP. \square : MgAl_2O_4 , \blacklozenge : Co_3O_4 , \blacktriangledown : $\text{PrO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ y \bullet : CeO_2 .

Los perfiles de reducción térmica programada son mostrados en la Figura 2. En la muestra Co/MA se observa un pico intenso a altas temperaturas y dos mas pequeños a temperaturas menores, indicando la presencia de distintas especies $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$. Similares resultados se observan en Co/MAL, en concordancia con los resultados de DRX. Para Co/MAC y Co/MAP, los perfiles de reducción presentan dos picos intensos. El pico a baja temperatura, alrededor de $400\text{-}450^\circ\text{C}$, puede atribuirse a la reducción de $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (Co_3O_4) mientras que el pico a más alta temperatura, entre 600 y 700°C , puede asociarse a especies Co fuertemente interaccionadas con MgAl_2O_4 . La reducción superficial de los óxidos de Ce o Pr también podría contribuir al consumo de H_2 observado. El pico de reducción en la zona de alta temperatura ($>600^\circ\text{C}$) es similar en las cuatro muestras, mientras que el primer pico se corre a temperaturas menores, sugiriendo que la presencia de los lantánidos favorece la reducibilidad de las especies cobalto, probablemente decreciendo la interacción de estas especies con la matriz aluminato.

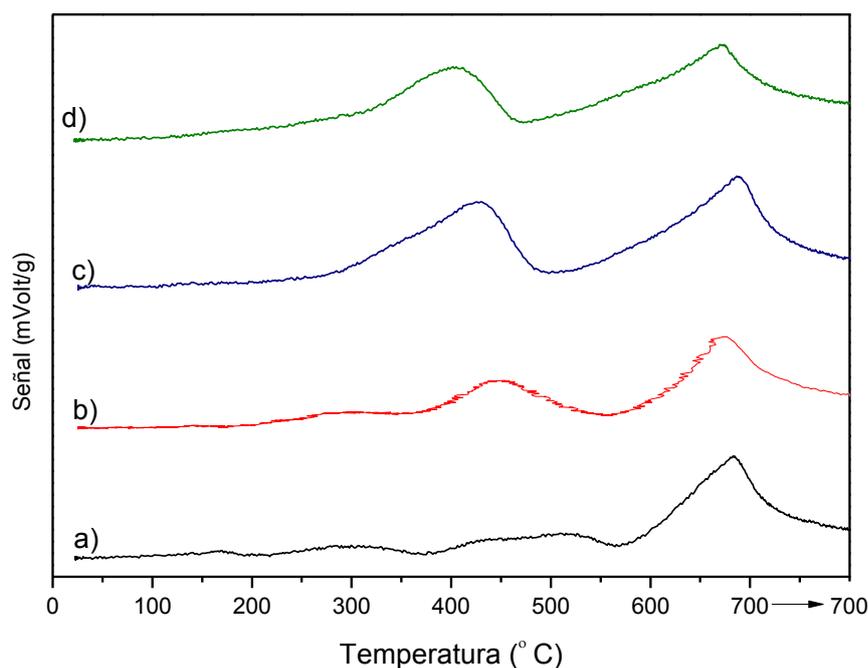


Figura 2. Perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores (a) Co/MA; (b) Co/MAL; (c) Co/MAC y (d) Co/MAP.

Conclusiones

La incorporación de lantánidos al sistema Co/MgAl₂O₄ tuvo un efecto positivo en la reducibilidad de las especies Co. Este efecto fue más significativo para Pr y Ce, los cuales se encuentran formando los óxidos correspondientes Pr₆O₁₁-PrO₂ y CeO (detectados por DRX). La adición de La no afectó mayormente la superficie específica y podría encontrarse altamente disperso en la matriz aluminato o en forma amorfa.

Referencias

- 1- M. Batista, R. Santos, E. Assaf, J. Assaf, E. Ticianelli. J. Power Sources, 124 (2003) 99.
- 2 - J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. de la Piscina. J. Catal., 209 (2002) 306.
- 3 - N. Barroso, M. Gomez, L. Arrua, M. C. Abello. Chem. Eng. J., 158 (2010) 225.
- 4 - A. Galetti, N. Barroso, M. Gomez, L. Arrua, M. C. Abello. XVII Congreso Argentino de Catálisis – 6º Congreso de Catálisis del MERCOSUR. Salta, Argentina, 2011. ISBN N° 978-987-633-076-3.
- 5 - N. Barroso, A. Galetti, M.C. Abello. Appl. Catal. A, 394, 1-2, (2011) 124.
- 6 - D. Mullins. Surf. Sci. 556 (2004) 159.