

Sistemas catalíticos nanoestructurados tipo espinela para la producción de hidrógeno

Nanostructured spinel type catalytic systems for hydrogen production

ROGER AVENDAÑO, JUAN ÁLVAREZ, JHOANNA MOLINA, EGGLE PIETRI,
MIREYA R. GOLDWASSER *

Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Escuela de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad Central de Venezuela. Caracas 1040, Venezuela.

* mireya.goldwasser@ciens.ucv.ve

RESUMEN

Se sintetizaron sólidos tipo espinelas modificados con sustitución parcial y completa de Al por Ga, y con sustitución parcial de Ni por metales nobles, mediante el método sol-gel de citrato. Las espinelas fueron utilizadas como soportes de catalizadores de Ni en diferentes proporciones (5, 10 y 15%). Los sólidos fueron caracterizados por técnicas tales como DRX, área específica BET y análisis termogravimétrico ATG. Se obtuvieron tamaños de partículas entre 14-54 nm indicando que los sólidos corresponden a sistemas nanométricos. Los ensayos catalíticos en la reacción de reformado de metano con vapor indicaron que la sustitución de Ni por metales nobles favorece la conversión de CH₄ y la producción de H₂, minimizando la formación de carbón. El catalizador que mostro mejor actividad fue el modificado con Ru. Los sólidos substituidos con Ga mostraron una baja actividad catalítica.

Palabras clave: Espinelas, nanopartículas, producción de hidrógeno, reformado de metano con vapor.

ABSTRACT

Modified spinel type solids with by partial and complete substitution of Al by Ga, and partial substitution of Ni by noble metals, were synthesized by means of the citrate sol gel method. The spinels type solids were used as Ni catalyst supports with different Ni loads (5, 10 and 15%). The solids were characterized by techniques such as XRD, BET specific area and TGA thermogravimetric analysis. Particle sizes between 14-54 nm were obtained indicating that the solids correspond to nanometric systems. Catalytic tests in the steam methane reforming process indicated that substitution of Ni by noble metals and specifically with Ru enhance methane conversion, H₂ production and minimize coke formation. Solids substituted with Ga showed lower catalytic activity.

Keywords: Hydrogen production, nanoparticles, spinels, steam methane reforming.

INTRODUCCION

La creciente demanda de energía y el problema del calentamiento global debido al uso de combustibles fósiles evidencian una urgente necesidad de encontrar alternativas al petróleo para satisfacer nuestras necesidades de combustible. En la actualidad el hidrógeno constituye una alternativa energética para sustituir el petróleo como fuente principal de energía a mediano plazo, ya que su uso es menos contaminante y más amigable con el ambiente. El hidrógeno muestra amplias aplicaciones en variados tipos de industrias; en nuestro país es de vital importancia ya que se utiliza en los procesos de hidrosulfuración e hidrodsmetalización para el mejoramiento de crudos pesados. A nivel internacional, además de ser aplicado en el refinamiento del petróleo, el hidrógeno forma parte de prometedores proyectos de investigación para el desarrollo de celdas de combustible. [1]

Sin embargo, el hidrógeno no es un combustible primario y debe ser producido a partir de otra materia prima. El proceso más empleado en la industria se basa en el reformado de gas natural, el cual tiene un contenido muy alto de CH₄. Consiste en tratar el gas natural con vapor de agua en presencia de un catalizador sólido. Las altas temperaturas (750 °C) y elevadas presiones (3 MPa), proporcionan rendimientos en H₂, a nivel industrial, del orden de 90 a 95% [2].

Existe entonces la necesidad de diseñar y desarrollar a escala de laboratorio catalizadores sólidos para conseguir alta selectividad hacia hidrógeno y poca formación de carbón en el proceso de reformado de gas natural. Los sólidos tipo espinela se utilizan actualmente como precursores para la síntesis de catalizadores de Ni. Este tipo de sólido tiene una conformación cristalina cúbica y son óxidos bimetálicos donde uno de los cationes es bivalente (Ni²⁺) y el otro trivalente (Al³⁺) [3].

En el presente trabajo se estudió el efecto de la sustitución de Ni por metales nobles como Rh, Ru y Pd, y de Al por Ga dentro de la estructura de la espinela, para observar el efecto generado en la actividad de catalizadores de Ni soportados sobre estas espinelas y reducir la formación de carbón, ya que este desactiva el catalizador y perjudica el sistema catalítico a nivel físico mediante la obstrucción de reactor [3].

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores. Los sólidos tipo espinelas fueron sintetizados mediante el método de los citratos [4]. Las cantidades apropiadas de los nitratos metálicos correspondientes se disolvieron en la mínima cantidad de agua destilada y dicha solución fue calentada bajo agitación por 2 horas a 60°C, seguida de la adición de la cantidad estequiométrica de ácido cítrico igualmente disuelto en la mínima cantidad de agua, continuando el calentamiento a 60° C por otra hora. Posteriormente se procedió a evaporar el agua a 90° C bajo agitación para generar la formación del gel, el cual se calentó en estufa por 2 horas a 120° C y se calcinó en una mufla en atmósfera de aire a 900° C por 10 horas.

Se sintetizaron 2 series de espinelas modificadas; la primera con sustitución parcial de Ni por Pd, Ru y Rh, en proporción de 1% molar. En la segunda serie se sustituyó parcial y totalmente el Al de la espinela original (NiAl₂O₄) por Ga (25, 50 y 100%). El porcentaje de Ni utilizado para generar los catalizadores soportados sobre las espinelas modificadas se seleccionó determinando experimentalmente el comportamiento catalítico de los sólidos sintetizados con 5, 10 y 15% de Ni sobre NiAl₂O₄. Posteriormente, los catalizadores soportados se sintetizaron mediante el método de impregnación por humedad incipiente, disolviendo la cantidad de Ni(NO₃)₂·6H₂O apropiada y dicha solución fue adicionada gota a gota sobre la espinela correspondiente. El sólido obtenido se secó en estufa durante 2 horas a 120° C y se calcinó a 500° C en atmósfera de aire en una mufla.

Caracterización y pruebas catalíticas. Los sólidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro marca PANalytical Xpert Pro con las siguientes condiciones: ánodo de Cu (λ=1,5406 Å) operado a 45 kV-40 ms, con un tamaño de paso 0,02°, tiempo de paso de 40s, en un rango de 5°-90° en 2θ; área específica BET (mediante adsorción de N₂ en un equipo Micromeritics Tristar; y un análisis termogravimétrico (ATG), empleando un equipo marca TA Instruments SDT 2960 DSC-TGA. Las concentraciones indicadas de Ni, Al, Ga y metales nobles para los sólidos

utilizados son valores nominales. Previo al ensayo catalítico en el reformado de metano con vapor (RMV), los sólidos fueron activados *in situ* con H_2 a $750^\circ C$ en un sistema de flujo continuo a presión atmosférica que consiste de un reactor cilíndrico de acero inoxidable empacado con un relleno de carburo de silicio, sobre el cual se dispone el lecho catalítico ($T_{reacción}$: $700^\circ C$; H_2O/CH_4 : 4/1; $GHSV_{CH_4}$ vol: $80000 h^{-1}$; $t_{reacción}$: 24 h). La corriente de salida del reactor fue analizada en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem XL, con detectores TCD-FID. Los resultados catalíticos fueron determinados mediante el análisis de normalización de áreas, basado en los reportes del cromatógrafo.

RESULTADOS y DISCUSION

Caracterización. La Figura 1 muestra los difractogramas correspondientes a la serie de catalizadores soportados con distintas cantidades nominales de Ni sobre la espinela $NiAl_2O_4$. Se observa la presencia de la fase espinela y del óxido de níquel (NiO). La intensidad de los picos de NiO correspondientes al sólido con 10% de Ni fue menor que la del sólido con 5% Ni, el cual mostró la mayor intensidad. Este comportamiento se atribuye a un posible encapsulamiento de Ni en los poros de la espinela $NiAl_2O_4$ para el sólido con 10% de Ni, dificultando su oxidación durante el proceso de calcinación, tal como se deriva de los resultados de diámetro promedio de poro reflejado en la Tabla 1, donde el tamaño de poro del sólido con 10% de Ni es mucho más pequeño.

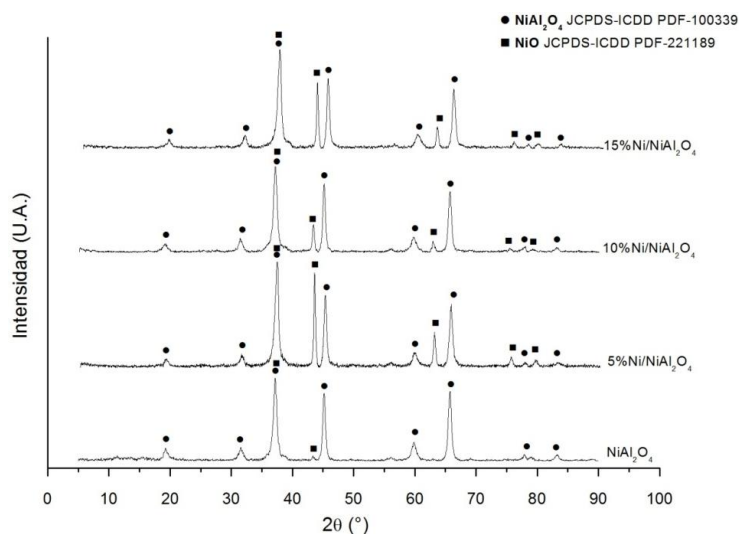


Figura 1. Difractogramas de los promotores catalíticos de Ni soportado sobre la espinela $NiAl_2O_4$, calcinados a $500^\circ C$.

Similarmente, al comparar los valores de área BET de la espinela original con los sistemas impregnados con Ni, se evidencia que el sólido con 5% de Ni muestra solo un pequeño incremento de área, mientras que existe una mayor contribución en el área de los sólidos impregnados con 10 y 15% Ni. Este hecho refleja una relación entre la fase cristalina del NiO y el área BET. Debido a que el área BET del aluminato de níquel sin modificar es pequeña, la dispersión de la fase de NiO en los sólidos con mayor carga de Ni es propiciada por la formación de cristales de NiO de pequeño tamaño de partícula, los cuales provocarían una menor intensidad relativa de picos en los difractogramas, tal como se evidencia en la Figura 1.

Tabla 1. Diámetros de partículas promedio, área específica BET, diámetro de poro y volumen de poro de los sólidos tipo espinela, modificados (calcinados a 900° C).

Sólido	[†] D _{pNiAl₂O₄} (nm)	[†] D _{pNiO} (nm)	Área BET (m ² /g)	[×] dP (nm)	V poro (cm ³ /g)
NiAl ₂ O ₄	14	24	8,7	27,4	0,021
Ni(GaAl) ₂ O ₄ (25% Ga)	22	18	6,4	17,0	0,009
Ni(GaAl) ₂ O ₄ (50% Ga)	28	19	6,8	17,0	0,012
Ni(GaAl) ₂ O ₄ (100% Ga)	54**	48	2,0	33,2	0,017
NiRhAl ₂ O ₄	14	-	15,7	6,8	0,027
NiRuAl ₂ O ₄	15	-	14,3	5,9	0,022
NiPdAl ₂ O ₄	14	-	23,4	8,9	0,034
* 5% Ni/NiAl ₂ O ₄	15	33	8,9	18,0	0,021
* 10% Ni/NiAl ₂ O ₄	14	26	15,3	9,1	0,036
* 15% Ni/NiAl ₂ O ₄	15	32	16,2	11,2	0,031

* Temperatura de calcinación: 500° C. **Corresponde a la fase NiGa₂O₄. [†]Diámetro promedio de partículas, [×]diámetro promedio de poro.

En el caso de la espinela con 5% de Ni, la mayor intensidad relativa de los picos asociados a la fase de NiO en los difractogramas, se atribuye a la aglomeración del Ni sobre la superficie de la espinela, formando partículas de NiO más cristalinas. Esto explicaría además, su insignificante crecimiento de área BET en comparación con la espinela sin modificar.

En la Tabla 1 se muestran resultados de la caracterización de los sólidos con Ga. Se observa que la sustitución de Al por Ga genera un aumento en el tamaño de partícula observándose mayor incremento en la fase espinela comparado con la fase NiO, en concordancia con lo observado por Faungnawakij y col. [4], para espinelas CuM₂O₄ sintetizadas por el método de los citratos, donde M = Al³⁺ y Ga³⁺. Los autores reportan que la espinela de Ga presentó el mayor tamaño de partícula de toda la serie con un valor de 220 nm, y la espinela de Al mostró un diámetro de partícula de 76,0 nm. Los sólidos sintetizados poseen tamaños de partículas entre 14-54 nm, dando lugar a la formación de sistemas catalíticos nanométricos.

Así mismo, se observa (Tabla 1) que el área específica de los sólidos con Ga disminuyó en comparación a la espinela NiAl₂O₄. Faungnawakij y col. [4] reportan resultados semejantes para las espinelas de Cu; el sólido CuGa₂O₄ mostró un área menor a la de la espinela CuAl₂O₄.

En la serie de espinelas modificadas con metales nobles, no se observó la fase de NiO, lo que indica que el Ni²⁺ utilizado en la síntesis está formando parte de la estructura de la espinela (NiMAl₂O₄). El diámetro de partícula de la serie no varió en comparación con la espinela sin modificar y todos los valores de áreas específicas se vieron incrementados, siendo el sólido con Pd el de mayor área y el de Ru el de menor valor.

Los catalizadores soportados tienen tamaños de partícula semejantes a la espinela original, pero presentan áreas específicas mayores. Dentro de la serie de catalizadores estudiados, el sólido con 5% de Ni generó el menor valor de área. En el estudio se espera que los catalizadores modificados lleguen a tener áreas grandes y volumen de poro óptimos para que se logre la adsorción de las moléculas que están reaccionando (CH_4 y H_2O), evitando la producción de partículas de carbón dentro de los mismos, ya que su formación necesita un tamaño particular.

Los análisis termogravimétricos se muestran en las Figura 2 y 3. Se observa que las temperaturas de reducción de los sólidos modificados con Ga (Figura 2) aumentan a medida que la sustitución con Ga es mayor, siendo la espinela NiGa_2O_4 la más estable y difícil de reducir. Cuando se tiene 50% de Ga los enlaces iónicos O-M están distorsionados en la celda unitaria y facilitan su colapso cuando se reducen con H_2 . La espinela con 25% de Ga es similar en estructura a la NiAl_2O_4 y por lo tanto sus temperaturas de reducción son semejantes.

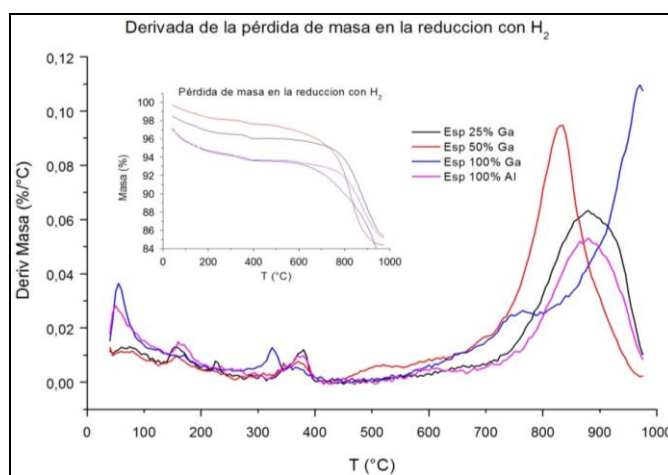


Figura 2. Termograma de la serie de espinelas modificadas con sustitución de Al por Ga, bajo flujo de hidrógeno.

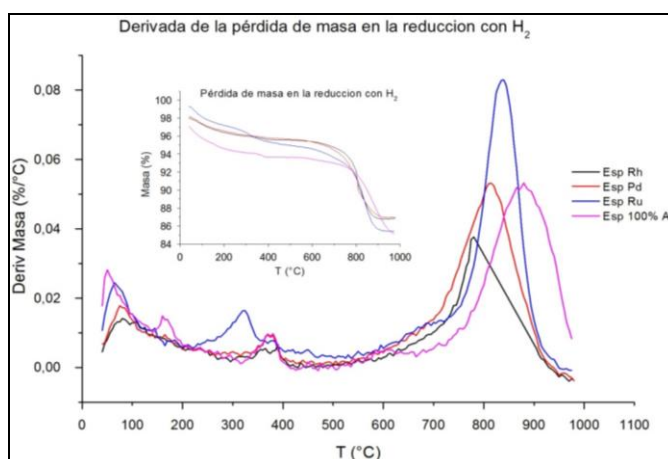


Figura 3. Termograma de la serie de espinelas modificadas con sustitución de Ni por metales nobles, bajo flujo de hidrógeno.

En la Figura 3 se observan los termogramas de la serie de espinelas sustituidas con metales nobles. Aquí el efecto de disminución de la temperatura de reducción se presenta para

todas las espinelas, siendo la de Rh la que genera el cambio más marcado. Los metales nobles tienen un potencial de reducción menor al del Ni^{2+} y disocian el H_2 en radicales de $\text{H}\cdot$ que facilita la reducción activada del Ni^{2+} en una segunda etapa.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de las pruebas catalíticas de los diferentes sólidos sintetizados, comparados con el desempeño del catalizador comercial y con los valores teóricos calculados para el proceso de reformado.

Tabla 2. Resultados de las pruebas catalíticas en la reacción RMV para la serie de sólidos de Ni soportado sobre NiAl_2O_4 .

Sólido	X_{CH_4} (%)	$n(\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4)_c$	$n(\text{H}_2/\text{CH}_{4c})$	$n(\text{H}_2/\text{CO})$	$n(\text{CO}_2/\text{CO})$	Masa C (mgC/mgCat)
Teórico	-	1-2	3	$3-\infty$	-	-
Cat. Com.	67	0,9	1,1	16,0	4,1	-
5%Ni/NiAl ₂ O ₄	73	1,0	1,2	4,7	0,6	0,48
10%Ni/NiAl ₂ O ₄	43	1,0	1,4	7,1	1,1	ND
15%Ni/NiAl ₂ O ₄	56	0,9	1,3	6,1	0,9	0,66
5%Ni/NiRuAl ₂ O ₄	85	1,8	1,2	11,5	2,8	0,04
5%Ni/NiRhAl ₂ O ₄	65	1,6	1,2	10,8	2,5	ND
5%Ni/NiPdAl ₂ O ₄	68	1,7	1,1	13,1	3,3	1,80
5%Ni/Ni(GaAl) ₂ O ₄ 25% Ga	22	1,2	1,6	24,6	4,9	0,11
5%Ni/Ni(GaAl) ₂ O ₄ 50% Ga	-	-	-	-	-	-
5%Ni/NiGa ₂ O ₄ 100% Ga	-	-	-	-	-	-

*Resultado a comprobar. ND: no determinado.

Condiciones de reacción: $T_{\text{reacción}}: 700^\circ \text{C}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4: 4/1$; $\text{GHSV}_{\text{CH}_4} \text{ vol: } 80000 \text{ h}^{-1}$; $t_{\text{reacción}}: 24 \text{ h}$

Se observa que de los catalizadores soportados sobre la espinela no modificada, el sólido con 5% de Ni genera la mayor conversión de CH_4 con la menor formación de carbón de toda esta serie. Aunque la relación molar de H_2/CO para este catalizador es menor, todos los valores se mantienen en el mismo orden de magnitud. Bajo estos criterios, se utilizó un contenido de Ni de 5% para la síntesis de los catalizadores soportados sobre las espinelas modificadas.

Las pruebas catalíticas para los sólidos modificados con 50 y 100% de Ga, mostraron una conversión de CH_4 y producción de H_2 prácticamente nulas. La mayor cantidad de Ni en el catalizador con 25% de Ga permitió que el número de sitios activos de Ni fuera mayor luego de la reducción, generando actividad catalítica que, sin embargo produjo valores bajos de conversión. Su relación molar H_2/CO fue la más alta de todos los catalizadores modificados, y la alta relación CO_2/CO indica que la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) está siendo favorecida, generando la disminución del CO presente en el sistema y el aumento en la formación de H_2 . Estos resultados son semejantes a los obtenidos por Freitas y col. [5] y Bang y col. [6].

Los catalizadores sustituidos con metales nobles mostraron altas conversiones de CH_4 , siendo mayor para la espinela de Ru (85%). Este sólido exhibió la menor cantidad de carbón

formado de su serie y de todos los catalizadores modificados activos catalíticamente, mostrando así gran potencial para el reformado de metano con vapor. La cantidad de H₂ formado en la serie presenta valores mayores a lo esperado teóricamente, esto puede deberse a que el exceso de agua en el proceso favorece la reacción WGS y el consumo de CO, tal como lo demuestran los valores mayores a 1 de la relación CO₂/CO en toda la serie [5]. Se observa que el catalizador con Pd produjo la mayor cantidad de carbón de su grupo y de todos los catalizadores utilizados, indicando una relación proporcional entre el área superficial del sólido y la cantidad de carbón.

CONCLUSIONES

El uso del método de los citratos permite la síntesis de sólidos tipo espinela con estructura cristalina bien definida. La sustitución de Al por Ga genera disminución en el área superficial, aumento en el tamaño de poro e incremento en la temperatura de reducción del promotor catalítico, lo que lleva a la disminución de la actividad catalítica. El uso de metales nobles favorece la reducibilidad de las espinelas y promueve altos valores de conversión de CH₄ y selectividad hacia H₂, así como la formación de pocas cantidades de carbón. El catalizador de 5%Ni/NiRuAl₂O₄ exhibió el mejor comportamiento en la reacción de reformado de metano con vapor. El uso de exceso de agua en las condiciones generales del proceso promueve la reacción de WGS y aumenta la producción relativa de H₂.

REFERENCIAS

1. J. Tabak. Natural Gas and Hydrogen. Facts on Files, Inc. New York. 2009. pp. 117-119.
2. L. Jodra. Rev. Real Acad. Española de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 99(1) (2005) 49-67.
3. I. Nebot. Estudio y caracterización de compuesto tipo espinelas M^{II}Al₂O₄, mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica. Tesis Doctoral. Universitat Jaume I, Castellón, España. (2001).
4. K. Faungnawakij, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi. App. Cat. A: Gen. 341 (2008) 139-145.
5. T. de Freitas S., C. Guimaraes M., A. Fonseca L., E. Moreira A., J. Mansur A. Fuel Proc. Technol. 127 (2014) 97-104.
6. Y. Bang, S. Park, S.J. Han, J. Yoo, J.H. Song, J.H. Choi, K.H. Kang, I.K. Song. App. Cat. B: Env. 180 (2015) 179-188.