

CATALIZADORES Ni-Cu/MCM-41 SINTETIZADOS POR LA RUTA DE LOS ATRANOS PARA EL REFORMADO DE ETANOL

Maggy Alacama^a, Luis López^b, Jorge Velasco^b, Francisco Gracia^c, Waldo Yapu^a, Saúl Cabrera^{a,b}*

^aLaboratorio de Materiales, Catálisis y Petroquímica, Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, ^bInstituto del Gas Natural, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, ^cLaboratorio de Energía y Catálisis, Universidad de Chile, Santiago, Chile

Keywords: Ni-Cu/SiO₂ mesoporous, Atrane Route, Ethanol Reforming.

ABSTRACT

MCM-41 SiO₂ and Cu-SiO₂ mesoporous oxides were synthesized by the atrane route with different proportions of copper; these materials were impregnated with nickel via wetness incipient. The catalysts obtained were characterized by X-Ray Diffraction, IR, TEM, UV-Vis, BET porosimetry, ICP, and TPR-H₂. Catalytic activity was evaluated in the reforming of ethanol. It has been observed that the generation of a high dispersion of copper oxide facilitates the reduction of the metals. Also, the selectivity of hydrogen increases with the amount of copper in the support; this can be explained due to the influence of copper on the reaction mechanism.

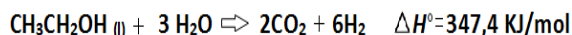
Corresponding author: *saulcabreram@correo.umsa.bo

RESUMEN

Los óxidos mesoporosos MCM-41, SiO₂ and Cu-SiO₂ fueron sintetizados por la ruta de los atranos con diferentes proporciones de cobre; estos materiales fueron impregnados con níquel por vía húmeda. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados por Difracción de rayos X, IR, TEM, UV-Vis, porosimetría BET, ICP, y TPR-H₂. La actividad catalítica fue evaluada en el reformado de etanol. Se observó que la generación de una alta dispersión de óxido de cobre facilita la reducción de los metales. También, la selectividad de hidrógeno aumenta con el contenido de cobre en el soporte, esto se debe a la influencia del cobre en el mecanismo de reacción.

INTRODUCCION

En las últimas décadas se ha visto que las demandas energéticas se han incrementado debido a los avances tecnológicos, industriales y al crecimiento de la población, que hasta ahora tuvo como suministro energético principal al petróleo que por su excesivo uso ha visto un agotamiento a nivel mundial. Es por tanto que se buscan nuevas fuentes de energía entre las cuales se estudia la generación de hidrogeno por el reformado de etanol, pues se prevé varias ventajas debido a la facilidad en su aplicación¹. La reacción es:



Donde se han identificado dos rutas principales de reacción que son: deshidratación y deshidrogenación² de etanol que se ven favorecidas dependiendo de la interacción con el catalizador y la composición del mismo, por lo que se identifica que el níquel actúa como un buen catalizador favoreciendo la formación de hidrogeno³⁻⁶; sin embargo, mediante estudios realizados se ha visto que la presencia de este metal favorece una la ruta de deshidratación el cual genera eteno que es el precursor para la formación de carbono el cual se deposita en la superficie del catalizador por lo que la actividad del catalizador decrece a consecuencia del envenenamiento por carbono³⁻⁶.

Los soportes más empleados son alúminas y sílicas⁴⁻⁷ debido a sus elevadas superficies por lo que una de las técnicas usada para la síntesis de materiales catalíticos está basada en los procesos Sol-Gel y la ruta de los atranos, debido a que mediante esta técnica podemos insertar metales dentro de la matriz con una alta distribución homogénea y elevada superficie⁸⁻⁹.

RESULTADOS, DISCUSION

En el espectro de DR-X a ángulos bajos de la muestra de sílice mesoporosa de Silice (Figura N° 1) se identifican los picos correspondientes ha un material mesoestructurado tipo MCM – 41 con una mesoestructura hexagonal con un parámetro de celda de 39,21Å, el espectro a altos ángulos confirma una matriz amorfa característica.

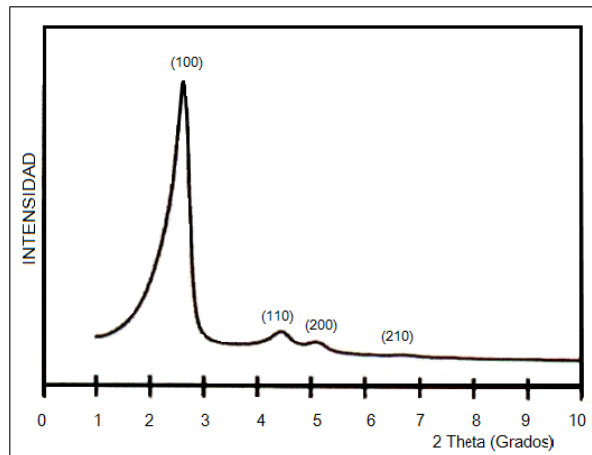


Figura 1. Difracto de RX a bajos ángulos de la muestra de sílice mesoporosa

El resultado de porosimetría de la muestra de sílice (Figura N° 2) muestra un ciclo de histéresis característico de materiales mesoporosos tipo MCM -. 41, los cálculos de BET dan una superficie de 1266m²/g con un tamaño de poro medio de 25Å y un volumen de poro de 0,31cm³/g. Estos resultados sugieren un diámetro medio de pared de 14 Å aproximadamente. El espectro vibracional de la muestra de sílice mesoporosa (Figura N° 3) muestra vibraciones características de balanceo de Si-O-Si (473cm⁻¹), simétrica de Si-O-Si (836cm⁻¹), Si-OH (982cm⁻¹), simétrica de Si-O-Si (1091cm⁻¹), H₂O (1236cm⁻¹) y la de O-H del agua (3455cm⁻¹)¹⁰.

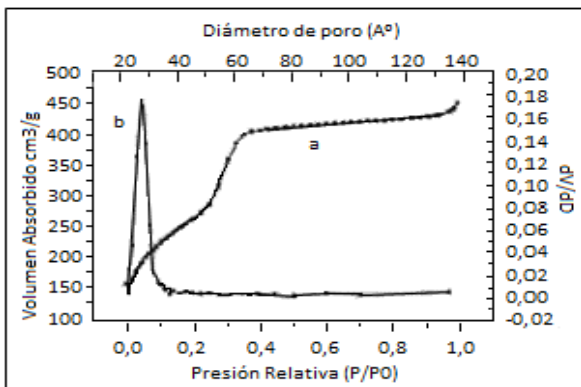


Figura 2. Isotherma de adsorción y desorción de nitrógeno sobre la sílice mesoporosa

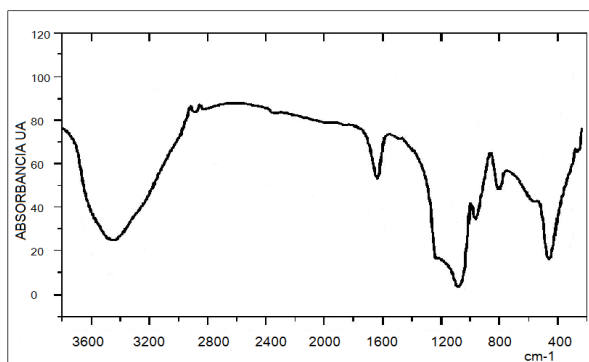


Figura 3. Espectro vibracional de la sílice mesoporosa

Caracterización de SiNi tipo MCM 41

La muestra SiNi tipo MCM - 41 contiene una proporción en peso en níquel de 2,96 ± 0,04% en Níquel (relación molar de Si/Ni ≈ 31,8) consistente con el valor teórico. La muestra presenta una superficie de 655,8m²/g (volumen de poro de 0,34cm³ y diámetro de poro de 33Å). La inserción del ion níquel en la estructura de silica durante el proceso térmico genera esta una alta disminución de la superficie inicial, generando la ruptura en paredes y produciendo una alta irregularidad en la distribución de poros, consistente con los resultados de TPR (Figura N° 4),

en los que se identifica tres señales de reducción, la primera a 400 °C (Ni^{+2} a Ni^{+1}) asignada a Níquel en simetría octaédrica ubicado en la superficie de la matriz formando pequeños clúster de NiO, una segunda banda más ancha a 500°C constituida por el aporte de la reducción del Ni^{+1} a Ni^0 de entorno octaédrico y del Ni en entorno tetraédrico (el cual sustituye a átomos de silicio en la red de silica) (Ni^{+2} a Ni^{+1} y Ni^{+1} a Ni^0), este último además de aportar a la banda de 500°C genera una segunda señal que se inicia aproximadamente a 490°C y se prolonga más allá del límite de la temperatura máxima estudiada.

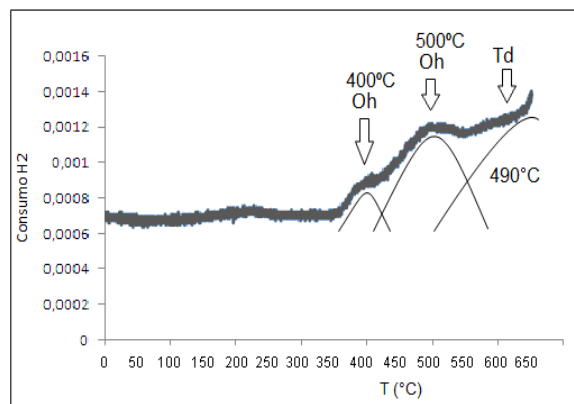


Figura 4. TPR de la muestra SiNi

En el espectro vibracional de la muestra mesoporosa SiNi (Figura N° 5) se identifica una señal adicional característica de Si-O-Ni (1071cm^{-1})¹¹ consistente con la incorporación del Ni en la estructura.

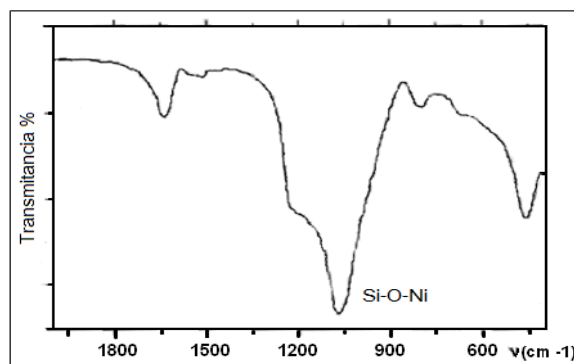


Figura 5. Espectro vibracional de la muestra mesoporosa Si-Ni

Caracterización de los catalizadores SiCu

Los resultados de ICP de las muestras SiCu1, SiCu2 y SiCu3 muestran respectivamente un porcentaje en cobre de 4,5%, 10,1% y 15% valores correspondientes a las relaciones molares 22,2; 9,3 y 5,7 respectivamente, consistentes con las relaciones teóricas introducidas. Los resultados DR-X a ángulos bajos de las muestras de SiCuX permiten identificar una disminución de la regularidad mesoporosa tipo MCM-41 conforme se incrementa el contenido de cobre en el proceso de síntesis. Los resultados de DR-X a altos ángulos (Figura N° 6), muestran señales características de una estructura cristalina tipo monoclinica del óxido de cobre con parámetros de celda de $a=4,6530 \text{ \AA}$; $b=3,4100 \text{ \AA}$ y $c=5,1080 \text{ \AA}$ y los ángulos $\alpha=90^\circ$; $\beta=99,48^\circ$ y $\gamma=90^\circ$, la intensidad de las señales incrementa a medida que el porcentaje de cobre aumenta en la matriz de silica, este incremento es consistente con un incremento de microdominios de este óxido y con la disminución del ordenamiento hexagonal mesoporoso observado.

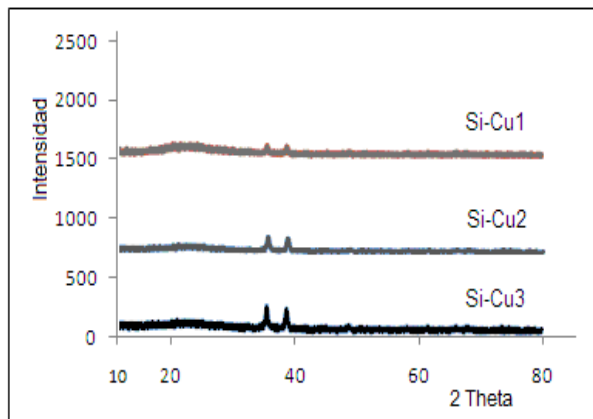


Figura 6. DR-X a ángulos altos de las muestras SiCu

Los análisis de TPR (Figura N° 7) muestran una sola señal irregular consistente con la reducción $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{+1} \rightarrow \text{Cu}^0$, la cual, a mayor proporciones de cobre inicia a menor temperatura, consistente con el incremento de microdominios de oxido de cobre identificados por DRX.

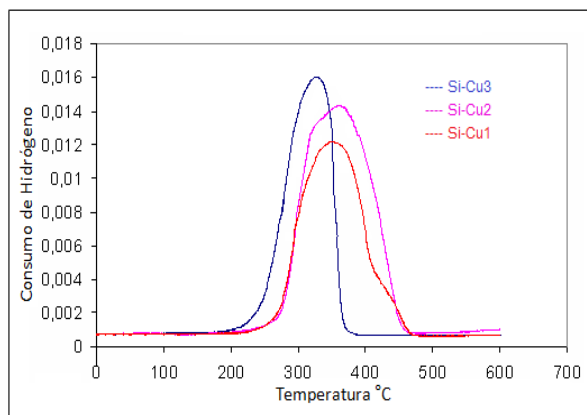


Figura 7. Análisis de TPR de las muestras SiCu.

En la tabla N° 1 se observa, a partir de los resultados de porosimetría, que el incremento de cobre en la matriz hexagonal genera una disminución fuerte en la superficie consistente con lo observado por DRX y TPR.

Tabla 1. Superficie de las muestras SiCu X (X=0, 1, 2 y 3) identificadas por BET.

Muestra	Si	SiCu1	SiCu2	SiCu3
Superficie (m ² /g)	1266	671	615	601

Caracterización de los catalizadores SiCuNi

Los resultados de ICP obtenidos de las muestras SiCuNi tabulados en la Tabla N° 2 muestran una buena correlación entre los datos teóricos propuestos y los resultados experimentales consistente con un buen comportamiento de los proceso de síntesis (la ruta de los atranos para la incorporación del cobre e impregnación por vía húmeda para el níquel).

Tabla 2. Resultados ICP de las muestras SiCuNi

Muestra	%Cu	%Ni
Si-Cu1Ni	4,01	2,35
Si-Cu2Ni	8,2	2,58
Si-Cu3Ni	13,8	2,6

Los resultados de DR-X a ángulos altos (Figura N° 8), permite identificar, como en el caso anterior, la formación de las estructuras cristalinas de óxido de cobre sin formación de fases mixtas o adicionales originadas por el níquel impregnado.

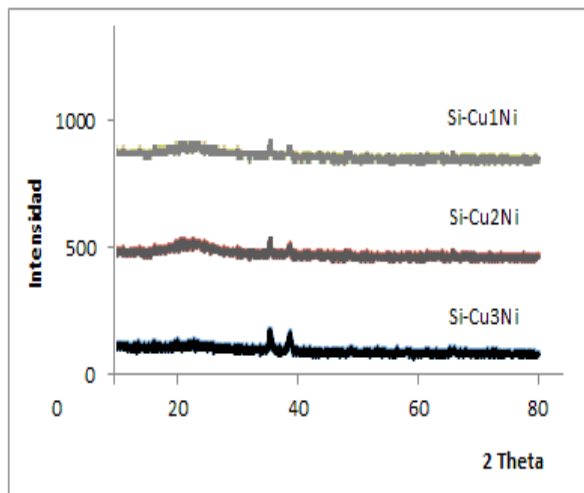


Figura 8. DR-X de las muestras SiCuNi

El análisis de los resultados de TPR de las muestras SiCu3 y SiCu3Ni (Figura N° 9) muestran en ambos casos, a diferencia de las muestras de níquel puro, una sola señal originada por la reducción de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{+1} \rightarrow \text{Cu}^0$ y $\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^{+1} \rightarrow \text{Ni}^0$ en una sola etapa, este resultado sugiere que la incorporación del cobre en el proceso de síntesis genera microdominios de óxido de cobre distribuidos homogéneamente en la matriz de silica, y que la posterior incorporación de níquel por impregnación por vía húmeda, a diferencia del caso en silica pura, ya no genera una destrucción de la matriz, lo que favorece la utilización de estos proceso de síntesis, esto es consistente con el hecho de que ambos iones Cu^{2+} y Ni^{2+} generan en su forma reducida Cu^0 Ni^0 un empaquetamiento metálico similar, consistente con sus radios metálicos, generando una dispersión regular del níquel en la matriz metálica del cobre.

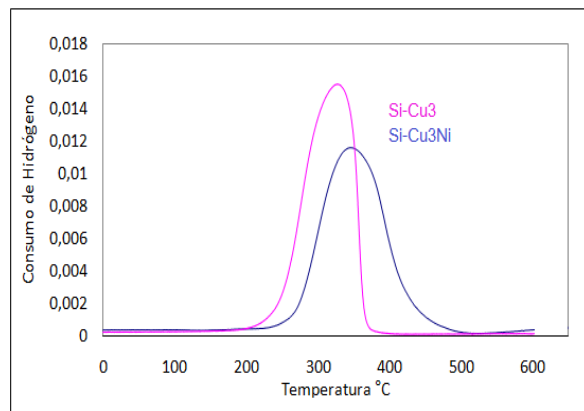


Figura 9. TPR de las muestras SiCu3 y SiCu3Ni

En la Tabla N° 3 se muestran las superficies de las muestras SiCuXNi las cuales disminuyen con respecto a las muestras SiCuX a medida que incrementa la concentración del cobre, incrementando el diámetro y el volumen de poro consistente con una mayor porosidad textural originada por la ruptura de las paredes.

Tabla 3. Superficies de las muestras SiCuNi

Muestra	Superficie BET m ² /g	Volumen Poro cm ³	Tamaño Poro A°
SiCu1Ni	656,3	0,51	33
SiCu2Ni	592,1	0,65	35
SiCu3Ni	462,2	0,66	38

Evaluación catalítica preliminar

En la figura N° 10 se realiza la comparación de la selectividad en CO₂ en relación a la temperatura para el catalizador de sílica níquel (SiNi) y para el catalizador con mayor contenido de cobre (SiCu3Ni), se identifica que la incorporación de cobre en el catalizador inhibe por completo la producción de dióxido de carbono, es decir en función al modelo de mecanismos de reacción propuesto por Carrero et al (7), la reacción de wáter gas shift, 8 de la figura N° 11 es inhibida por completo, este comportamiento es consistente con los catalizadores con contenidos de cobre intermedios (SiCu1Ni y SiCu2Ni) donde se ha identificado contenidos intermedios de dióxido de carbono en función a la presencia del cobre en el catalizador, esta disminución en la selectividad a dióxido de carbono es consistente con el incremento en monóxido de carbono (Figura N° 12), lo que sugiere que las reacciones son favorecidas en la etapa 1 estrictamente (Figura N° 11).

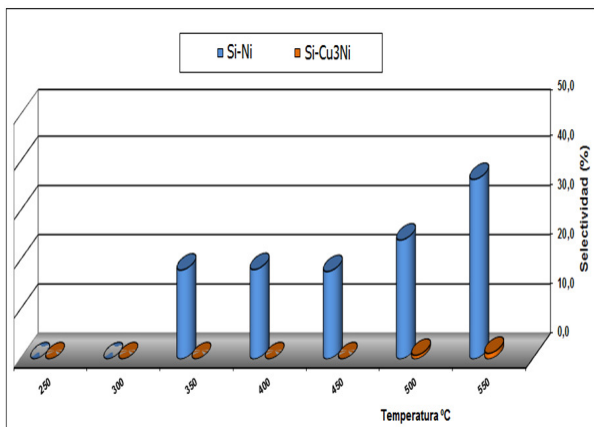


Figura 10. Selectividad en CO₂ en función de la temperatura

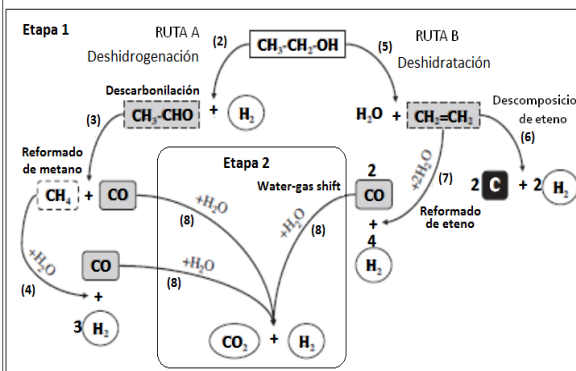


Figura 11. Rutas y etapas de reacción básicas en el reformado de etanol (7).

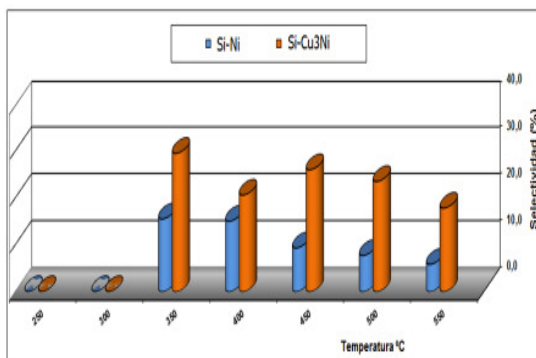


Figura 12. Selectividad en CO en función de la temperatura

Estos resultados sugieren que el incremento de Cobre por la ruta de síntesis propuesta favorece un cambio del comportamiento de los procesos de reacción entre la etapa 1 y 2 (Figura N° 11) inicialmente favoreciéndose en el catalizador de Ni, o con bajos contenidos de cobre la reacción de reformado de etanol a hidrogeno y dióxido de carbono, y a altos contenidos de cobre favorece en concreto una reacción de transformación de etanol a monóxido de carbono e hidrogeno, es decir a gas de síntesis. Por otro lado se observó que a altos contenidos de cobre favorece la selectividad a hidrogeno a altas temperaturas (Figura N° 13), consistente con la propuesta de producción de gas de síntesis. Es de notar que este proceso de síntesis favorece una reducción completa del Níquel sobre la matriz sintetizada con Cobre, donde se produce el metal mixto cobre níquel en el proceso de reducción el cual actúa como catalizador, favoreciendo un control del posible envenenamiento por producción de cake sobre el catalizador.

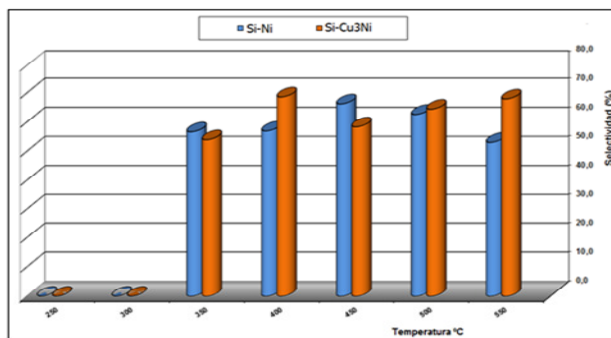


Figura 13. Selectividad en Hidrogeno en función de la temperatura para SiNi y SiCu3Ni

CONCLUSIONES

Debido a la presencia de especies de níquel con índice de coordinación 4 y 6, las cuales que interactúan fuertemente con el soporte de silica mesoporosa, la reducción de níquel se dificulta. La incorporación de cobre en el soporte a través de la ruta de los atranos ha permitido generar una alta dispersión de microdominios de óxido de cobre en la matriz de sílice, se comprobó que estos microdominios favoreciendo la dispersión de níquel, facilitando así la reducción simultánea de los metales. La selectividad de H₂ en el reformado de etanol se ve favorecida por la presencia de cobre. Por otro lado, la selectividad de CO₂ y CO decrece y se incrementa, respectivamente, con el aumento del contenido de cobre en la matriz. Esto se debe a cambios en el mecanismo de reacción (reducida adsorción de agua y posterior reacción) debido al elevado contenido de cobre en el catalizador.

SECCION EXPERIMENTAL

Síntesis de materiales

La sílica mesoestructurada (SiO) o Cu/SiO fue obtenida por la ruta de los atranos⁸ con una relación molar de 2Si:7TEAH₃:xCu: 0,52CTAB: 0,5NaOH:180H₂O, con x= 0.0, 0,1; 0,2; 0,3, los producto mesoporoso fueron obtenidos por calcinación a una temperatura de 500°C durante 4 horas. Estos materiales son denominados Si, SiCu1, SiCu2, SiCu3 respectivamente.

El Ni fue introducido por impregnación por vía húmeda a partir de una sal de carbonato de níquel disuelta en medio acuoso sobre el óxido mesoporoso de Silicio o los dopados con Cobre y calcinados a 500°C durante una hora, denominados SiNi, SiCu1Ni, SiCu2Ni y SiCu3Ni.

Caracterización estructural

La caracterización se realizó por: ICP, BET, TPR-H₂, IR, UV-Vis, DR-X a ángulos altos y bajos. En el TPR-H₂ la muestra es tratada inicialmente con un tratamiento de oxidación con flujo de O₂, calentada a 300°C y el posterior tratamiento de reducción por calentamiento desde temperatura ambiente hasta 600 °C en flujo de gas hidrogeno con una rampa de 10°C/min.

Evaluación catalítica

Esta se realizo en un micro-reactor de tubo de cuarzo, una masa de 0,1g de catalizador, el calentamiento hasta 550°C con una rampa de 50°C/15min, un flujo de 0,8ml/h de etanol/agua en relación molar 8/1 con gas nitrógeno como portador (90ml/h). El muestreo de los productos se realiza a partir de una temperatura de 100°C, en intervalos de 50°C cada 15 minutos, mediante cromatografía de gases.

RECONOCIMIENTOS

Al programa de cooperación ASDI - UMSA, al proyecto “Energía y Desarrollo Sostenible”, al proyecto “Valoración y aplicación del gas natural boliviano para la obtención de hidrocarburos líquidos y alcoholes”, al Dr. Leonardo Guzmán del Instituto de Investigaciones Químicas, de la UMSA y al equipo de investigación del departamento de Catálisis y Energía de la Universidad de Chile-Santiago, Chile.

REFERENCIAS

1. Magdalena Momirlan, T. Veziroglu. *Internacional. Journal of Hydrogen Energy*.2005, 795.
2. J.A. Vizcaíno, A. Carrero, J. A. Calles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006, 1450. Gen H2
3. Narcis Homs, Jordi Llorca, Pilar Ramirez. *Low temperature steam-reforming of etanol over ZnO supported Ni and Cu catalyits. Catalysis today*.2006, 361-366.
4. Fernanado Mariño, Graciela Baronetti, Miguel Laborde, M. Boveri. *Hydrogen Energy*, 2001, 1
5. V. Fierro, V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos. *Cat. Today*, 2002, 141.
6. Fernanado Mariño, Graciela Baronetti, Matias Jobbagy, Miguel Laborde. *Cu-Ni-K/Al2O3 supported catalysis for etanol steam reforming. Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support inteaction. Applied Catalysis*, 2003, 41-54
7. A. Carrero, J. A. Calles, A. J. Vizcaíno. *Applied Catalysis*. 2007. 82.GeH2
8. S. Cabrera, J. El Haskouri, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán, D. Beltrán, M. D. Marcos and P. Amorós, *Solid State Sci.*, 2000, 2, 405..
9. Jamal El Haskoiri. *Materiales mesoporosos ternarios. Control de la estabilidad de la pared inorgánica. Tesis para obtener el título de Dr. En ciencias*,2000, 20 ,19-20
10. J. Gonzales Hernandez, J. Perez Robles, F. Ruiz, J. Martínez. *Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por Sol-Gel: Revisión. Superficies y vacio. Vol 11*, 2000.
11. M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov. *Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane descomposition. Catalysis. Today 77 (2002) 225–235*