

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO UTILIZANDO CATALIZADORES DE Ni-W/HT Y Pt-W/Al₂O₃

I. Paz Hernández Rosales^{1*}, Arturo Fernández Madrigal², José A. Chavéz Carvaya³

¹ Universidad Autónoma de Nayarit. Ciudad de la Cultura Amado Nervo, Tepic, Nay C.P. 63190

² Centro de Investigación en Energía UNAM, Privada Xochicalco S/N, Temixco, Mor., C.P. 62580.

³ Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

*Tel (311)1057562, paz.rosales@gmail.com

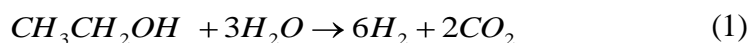
RESUMEN

Los Catalizadores basados en Ni-W soportados en HT y Pt-W soportados en Al₂O₃ fueron estudiados en el reformado de bioetanol con vapor a 500-600°C. La HT se sintetizó por coprecipitación y se sintetizó por sol-gel la Al₂O₃. Las variaciones del contenido de níquel y platino, fueron 10, 15 y 30% con 1% de W. El catalizador que presentó la más alta actividad catalítica y selectividad a hidrógeno fue el de 10% Ni-W/HT. A una temperatura de 500°C, la conversión a bioetanol fue del 100% y la selectividad a H₂, CH₄, CO₂ y CO fue de 75, 5.78, 18.85 y 0.37%, respectivamente. Adicionalmente, estos catalizadores presentan estabilidad con respecto a la deposición de coque y baja selectividad en la producción de C₂H₄. Estas características lo convierten en material viable para su uso como catalizador industrial de reformado en la producción de hidrógeno para celdas de combustible.

1.- Introducción

La producción de H₂ desde la reformación de vapor de alcoholes puede favorecer el uso extensivo del H₂ como un combustible alternativo, disminuyendo la dificultad de almacenamiento y distribución.

En este sentido, el etanol ha demostrado tener buenas propiedades para la producción de hidrógeno [1] y poseer una serie de ventajas, principalmente seguridad en su manejo y un origen renovable, ya que se puede producir en grandes cantidades a partir de diversas fuentes de biomasa (maíz, trigo, caña de azúcar, cebada y sus materiales de desecho, madera y residuos sólidos urbanos) [2]. Por tanto, el reformado de etanol con vapor se ha convertido en una alternativa interesante para la producción de hidrógeno. Este proceso, esquematizado en la ecuación (1), es bastante complejo, ya que intervienen un gran número de reacciones, por lo que es frecuente la aparición de productos indeseables, destacando entre ellos el monóxido de carbono y el coque.



La mayor parte de los sistemas catalíticos empleados en la reformación con alcoholes basados en Ni y Pt soportados sobre óxidos mixtos, reportan elevada actividad catalítica y una mejor conversión y selectividad para la reacción de reformado de bioetanol con vapor. Pero también muestran alto contenido de CO, y por tanto un porcentaje alto de desactivación del catalizador.

Este trabajo se centró en catalizadores constituidos por dos metales muy conocidos, como Níquel y Platino a los cuales se les ha añadido un nuevo componente, el cual actúa como promotor, el tungsteno (W), utilizando como soportes hidrotalcitas (HT) y alumina. Estos catalizadores generados se utilizaron en la obtención de hidrógeno no purificado por el proceso de reformación catalítica con vapor y se evaluaron cinéticamente para obtener la conversión y selectividad. Es importante considerar las modificaciones que implican la presencia de un nuevo componente (W) al metal promotor antes y después de la reacción. Por lo que el H₂ obtenido de este proceso pudiera ser utilizado en una celda PEM o SOFC. Algunos de los catalizadores sintetizados han mostrado un buen funcionamiento para la producción de hidrógeno libre de CO y sus comportamientos catalíticos han sido relacionados con sus propiedades ácido-básicas [3,4].

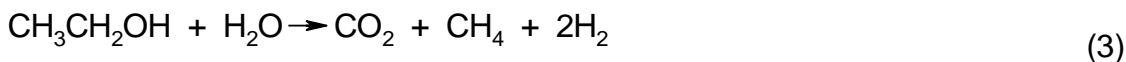
2.- Condiciones experimentales

Preparación de catalizadores Ni-W/HT. La síntesis de los catalizadores sólidos básicos tipo hidrotalcita se efectuó por el método de coprecipitación directa [5]. Los sólidos preparados fueron denominados serie de Ni-W/Mg-Al. Esta serie fue obtenida de la formación del soporte de hidrotalcita a partir de sales precursoras de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) y agentes precipitantes de NaOH (J.T. Baker) y Na_2CO_3 (J.T. Baker), para posteriormente adicionar una tercera solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker). Una vez obtenida esta suspensión, se adiciona una cuarta solución de $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich). La relación molar teórica Mg/Al fue de 2.1. En todos los casos, los sólidos fueron sintetizados a diferentes concentraciones (10, 15 y 30% de Ni y 1% W), se controló el pH básico de 10 a condiciones de agitación y temperatura constante de 30°C, para finalmente ser tratados térmicamente a 120°C durante 10h.

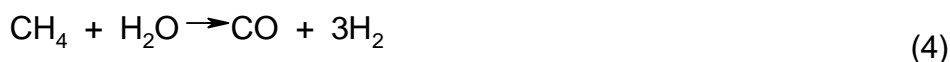
Catalizadores de Pt-W/ γ - Al_2O_3 . La alúmina se obtuvo por el método sol-gel a partir del tri-secbutóxido de aluminio (Aldrich al 97%) y alcohol etílico absoluto (Tesquim). Se empleó una solución acuosa de metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich). Para el platino se ocupó el ácido cloroplatínico H_2PtCl_6 (Aldrich). La preparación de la alúmina se realizó mediante el método de sol-gel, el cual consistió en mezclar alcohol etílico absoluto (Tesquim) y tri-secbutóxido de aluminio (Tesquim), con una relación molar etanol/alcóxido de 50.5/1 en un reactor a una temperatura de 60°C durante una hora con agitación. Se secó en una estufa a 110°C durante 24 h y posteriormente se trituroó y tamizó para obtener el tamaño de partícula deseado, el cual se debe ajustar entre las mallas 120-160 U.S Mesh. La impregnación del catión de W, se realizó con la solución de metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), el cual es agregado al soporte en cantidades de 0.5%, 1% y 2% en peso del catalizador. Por último y después de la primera calcinación se impregna el Pt con una solución de ácido cloroplatínico (Aldrich), que es agregado con agitación a una concentración en peso de 0.375%. Se secó a 110°C y se trituroó. Se llevó a una mufla para una segunda calcinación a 600°C durante 12h.

3.- Resultados y discusión de Ni-W/HT. Para esta serie de catalizadores denominados HF, se encontró que a a partir de la temperatura de 500°C no se forma uno de los productos de

reacción que es el etileno. Se encontraron los siguiente productos: H₂, CH₄, CO₂, CO y CH₃CHO. La literatura reporta [6] que la presencia de grupos –OH en los catalizadores tipo hidrotalcita, tienden a tener una interacción entre el etanol con grupos –OH para formar las especies ethoxy, que pueden evolucionar a acetaldehído, este compuesto puede desarrollarse a través de la eliminación del alquilo o formando especies de acetatos, las cuales sufren una incisión C-C en la superficie de la hidrotalcita, produciendo H₂, CH₄ y CO₂ en presencia de agua. En la Figura 1 se puede observar la selectividad a productos de reacción para la serie HF-1. También se reporta que el bioetanol tiene una conversión total al 100% a la temperatura de reacción de 500°C [7]. Se puede observar que el H₂ y CO₂ son los principales productos para el reformado de bioetanol con vapor, y la Eq. (2) fue la más importante, después la reacción de la obtención de CH₄, Eq. (3).



El CH₄ fue reformado con agua a CO y H₂:



Entonces el CO reacciona con más agua y produce CO₂ y H₂



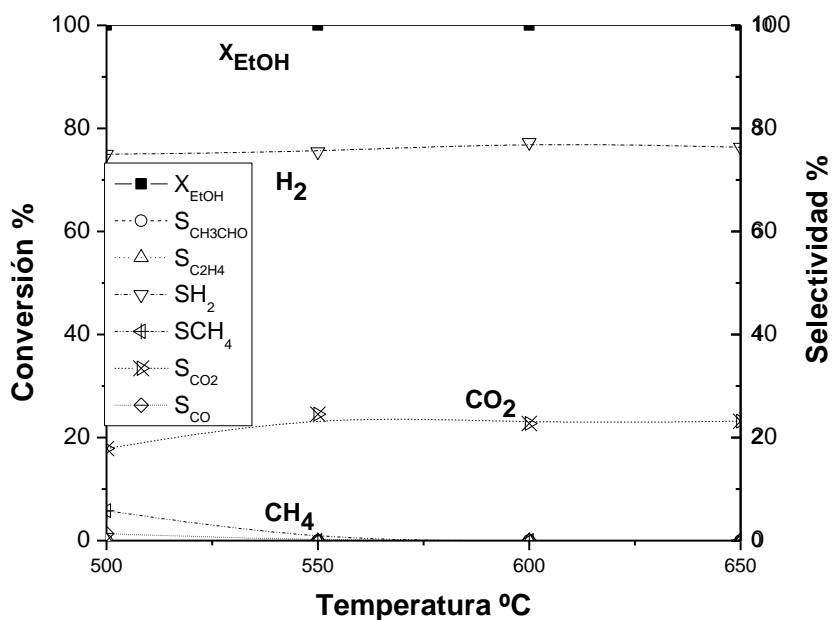


Figura 1 Efecto de la temperatura en la conversión de los reactivos y selectividad de los productos del catalizador HF-1, Agua/ Bioetanol 4.1.

Resultados y discusión de Pt-W/Al₂O₃ Los únicos productos de reacción a 500°C, para los catalizadores platino fueron: H₂, CO₂ y CH₄. A esta temperatura se mantiene el sistema estable durante 20 h de reacción, donde se presentan cambios en la distribución de productos con alta selectividad a H₂. Como se ve en la Figura 2.

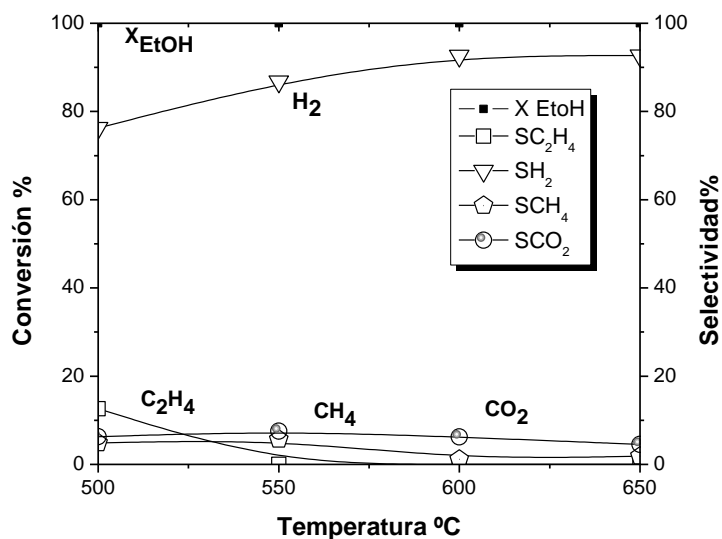
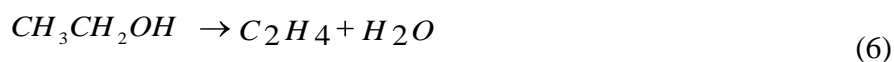


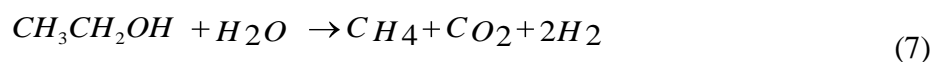
Figura 2 Efecto de la temperatura en la conversión de los reactivos y selectividad de los productos del catalizador AF-1. Agua/ Bioetanol 4.1.

El reformado de bioetanol ocurre en la temperatura de 450°C, con un porcentaje de etileno de 26.48%. La deshidratación del bioetanol se lleva a cabo a la temperatura de reacción de 400°C, donde no se ha dado el reformado de bioetanol, como se muestra a continuación:



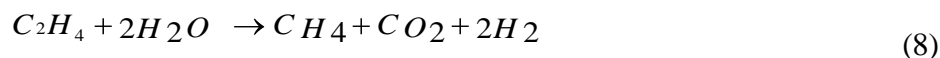
Este resultado se sustenta por el carácter ácido del soporte, en la alúmina comercial sólo se presentan sitios ácidos de Lewis, lo cual favorece la reacción para la deshidratación.

De acuerdo con el análisis de los productos a 450°C, se tiene que las selectividades de C₄H₄, H₂, CH₄ y CO₂ son de: 12.63, 76.25, 4.85 y 6.27% respectivamente. Del análisis de la distribución de los productos las reacciones predominantes son:



En presencia del Pt, el catalizador es más activo, este sitio activo puede ser el responsable de la ruptura del enlace C-C y C-H en el bioetanol para producir H₂, CH₄, CO₂ [8, 9, 10].

La producción de etileno disminuye conforme aumenta la temperatura y la selectividad del H₂ aumenta.



Para este catalizador (PF-1) sólo se tuvo el etileno como producto intermediario, desapareciendo a partir de los 500°C.

4.- Conclusiones

Los catalizadores presentan, en general, una buena estabilidad en cuanto a su grado de conversión y selectividad. Esta estabilidad se mantuvo por 20h de continuo, probando los catalizadores tres veces en el transcurso de la experimentación, a 500 y 650°C. Sin embargo, se detectó la formación de carbón de tipo fibroso (nanofibras) en los catalizadores Pt-W/Al₂O₃, tras un periodo de trabajo prolongado, lo que podría ser un inconveniente por la caída de presión que podría originarse en el reactor e incluso el bloqueo del mismo.

Señalando que los catalizadores que no presentaron nanofibras de carbón son los soportados con hidrotalcitas, además de que estos catalizadores se reactivaron y continuaron manteniendo su actividad, sin presentar desactivación en ningún momento.

5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de la tesis doctoral, culminada en 2009.

6.- Referencias

- [1] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari; *Energy Fuels*, 19 (2005) 2098

- [2] K.A. Gray, L. Zhao, M. Emptage; *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 10 (2006) 141.
- [3] Haga, F.; Nakajima, T.; Miya, H.; Mishima, S. Catalytic Properties of Supported Cobalt Catalysts for Steam Reforming of Ethanol. *Catal. Lett.* 48 (1997) 223-227.
- [4] Diagne, C.; Idriss, H.; Kiennemann, A. Hydrogen Production by Ethanol Reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ Catalysts. *Catal. Commun.* 3 (2002) 565-571.
- [5] Cavan F., Trifiro F., Vaccari A. Hydrotalcite-Type Anionic Catalysts: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today*, 11 (1991) 281.
- [6] Marino F., Baronetti G., Jobbagy M., Laborde M. Cu-Ni-K/ Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction. *Appl. Catal A* 238 (41-54).
- [7] I.P. Hernández, Y. Gochi-Ponce, J.L. Contreras Larios and A.M. Fernández. Steam reforming of ethanol over nickel-tungsten catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.069.
- [8] Contreras L. Jose Luis. Hidroconversión de n-Heptano en catalizadores de Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ preparados por sol-gel (Efecto de los WO_x sobre la acidez Lewis). Tesis Doctoral UAM-I (2006) 25-30.
- [9] Tittarelli, P. Iannibello A.; and Villa P.L. *Journal of Solid State Chemistry*, 37 (1981) 95-102.
- [10] Hernández Rosales I. Paz. Obtención de hidrógeno no purificado a partir del reformado de bioetanol con vapor utilizando catalizadores de Ni y Pt soportados. Tesis Doctoral CIE-UNAM (2009)