

**EFFECTO DEL WO<sub>x</sub> SOBRE CATALIZADORES DE Co, Ni/HIDROTALCITA PARA OBTENER HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOETANOL**

M.A. Ortiz<sup>1</sup>, J. L. Contreras<sup>1</sup>, G.A. Fuentes<sup>2</sup>, R.Luna<sup>1</sup>, J.Salmones<sup>3</sup>, B.Zeifert<sup>3</sup>, A. Vázquez<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Depto. de Energía, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco  
Av. San Pablo 180 Col. Reynosa, Azcapotzalco C.P.02200 México D.F., México.

<sup>2</sup>Depto. de IPH, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F., México

<sup>3</sup>ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Prof. ALM, México, D. F., 07738, México

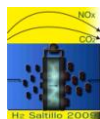
<sup>4</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central 152, México, D. F. México.

Tel: 53189065 ext 116 , fax 53947378, mail: jlcl@correo.azc.uam.mx

**RESUMEN**

En este trabajo se estudia el efecto de los óxidos de tungsteno en la síntesis, caracterización y reacción de catalizadores de Co, Ni intercambiados en hidrotalcita, para la producción de H<sub>2</sub> a partir de etanol. Los catalizadores se caracterizaron por área BET, difracción de rayos X, espectroscopias: Raman, Infrarrojo y UV-vis. La evaluación catalítica se llevó a cabo en un equipo de microrreacción usando una relación agua/etanol de 4 a 450°C se estudio el efecto del contenido de W desde 0.5 hasta 3%. La difracción de rayos X para las series de Co y Ni mostro una disminución continua de la cristalinidad conforme aumentó el contenido de W. Se encontró una morfología de poros en forma de placas paralelas y un área entre 150-250 m<sup>2</sup>/g, con una distribución mesoporosa (bimodal). Por infrarrojo se encontraron vibraciones de OH, H<sub>2</sub>O, Al-OH, Mg-OH y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, también un pico de baja intensidad relacionado a las vibraciones de tipo W=O. Por Raman se encontraron enlaces del tipo W-O-W. Por UV-vis se encontró una banda en la región ultravioleta, que en el caso de la serie de cobalto, disminuye conforme aumenta el contenido de W. El caso contrario ocurrió para la serie de Ni. Se observo que el W promueve la conversión en la serie de Co hasta un 80% mientras que no la promueve en el caso del Ni. Se demostró que el W promueve la estabilidad catalítica (después de 430 min), la serie de Co mostró una conversión de 80% y la de Ni llego al 90%, Ningún catalizador se desactivo antes de 350 min.

*Palabras clave:* Hidrógeno, Pt, WO<sub>x</sub>, Hidrotalcita, Etanol



### 1.- Introducción

Para la obtención de hidrógeno, nuevas investigaciones se han enfocado a tener un ciclo global de producción de energía limpia y sostenible, en este contexto el etanol (obtenido de la biomasa) cumple los requisitos, ya que es fácil de producir y es también seguro de manejar y almacenar <sup>3 y 4</sup>.

En este trabajo se le da un nuevo enfoque al uso del etanol ya que solo se ha producido para abastecer la demanda industrial, sin embargo, podemos usar este compuesto para obtener el hidrogeno que es económicamente más viable. Un análisis energético sencillo de la energía mínima necesaria para obtener el hidrógeno, nos ha demostrado que un total de la energía total producida solo se necesitara un 30 % de esta, para poder sustentar la producción de hidrógeno por reformado de etanol <sup>5</sup>. En cuanto a factores ambientales demuestra que las emisiones de CO y CO<sub>2</sub> son mínimas, ya que se favorece la producción de hidrogeno.

Las hidrotalcitas entre sus propiedades importantes, tienen una gran área, una basicidad de tipo Brønsted y Lewis, además efecto memoria <sup>6, 7 y 8</sup>. En cuanto al uso de tungsteno en catalizadores, muestran una gran estabilidad térmica y mecánica por el alto punto de fusión y dureza que tiene <sup>9</sup>. El uso de materiales como el cobalto y níquel en catalizadores, muestran que tienen una gran selectividad por el hidrógeno, ya que son causantes de la ruptura de C-H y C-C <sup>10, 11 y 12</sup>.

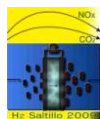
### 2.- Desarrollo Experimental

#### 2.1.- Síntesis de los catalizadores

Los materiales fueron sintetizados por el método de coprecipitación, el cual consiste en la adición por goteo de dos mezclas de sales, una con sales de nitrato de magnesio y aluminio [Químicos Monterrey] en una relación molar de Mg/Al de 2, la otra solución contiene los agentes precipitantes de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y NaOH [Baker]. Las dos soluciones fueron adicionadas por goteo, controlando el pH entre 9-10, a una temperatura de 65-70°C con una agitación constante, donde se fue adicionado las sales de cobalto y níquel [Aldrich] en una relación de 1% en peso. Una vez secado a 120°C, 24 horas y calcinado a 450°C por 5 horas, se realizo la impregnación del tungsteno de una solución de metatungstato de amonio [Aldrich] para cada una de las series de cobalto y níquel en una relación de 0, 0.5, 1, 2, 3% en peso de W.

#### 2.2.- Caracterización de los materiales

La adsorción y desorción de N<sub>2</sub> se realizo en un equipo Micromeritics 2000, La difracción de rayos X se realizo en un equipo Phillips X' Pert Instrument. La espectroscopia Raman se llevo a cabo empleando un espectrómetro Thermo Nicolet modelo Almega equipado con un detector CCD y usando un laser de



excitación de 532 nm. La espectroscopia UV-vis se efectuó en un equipo Cary Varian 1G con un accesorio para el análisis de reflectancia difusa. Los análisis por infrarrojo se efectuaron en un equipo Perkin-Elmer Spectrum-RX

### 2.3.- Evaluación catalítica

Los catalizadores, se evaluaron en un sistema que consistió de dos saturadores con agua y etanol líquidos y conectados en serie y controlados térmicamente. Se ajustaron las temperaturas para mantener una relación molar de 4 moles de agua por mol de etanol, arrastrados por una corriente de nitrógeno hacia un microreactor de lecho fijo con 1 gr de muestra, que se encuentra conectado a un cromatografo de gases (Varian CP-3380) con una columna VF-1ms y otro con detector TCD (Gow-Mac serie 550) con una columna de sílica gel grado 12 (60/80).

## 3.- Resultados y Discusión

### 3.1.- Caracterización de los materiales

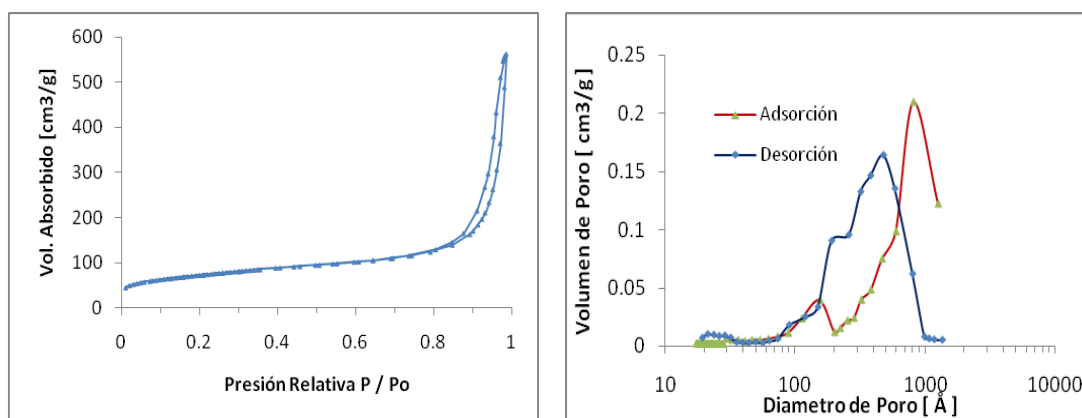
Se encontró una isoterma de tipo IV y una histéresis de tipo H3 en todos los catalizadores lo que indica que existe un material con una estructura de placas paralelas, característicos de los materiales tipo hidrotalcitas. El contenido de tungsteno nominal de los catalizadores de Co y Ni se muestran en las Tabla 1 y 2 así como el área BET obtenida por fisisorción de  $N_2$ . Esta área disminuye con el incremento de tungsteno. Las isotermas presentaron una adsorción a presiones relativamente bajas, las cuales muestran la presencia de una gran cantidad de microporos (Figura 1) en la superficie y una mayor cantidad de mesoporos <sup>6</sup>.

**Tabla 1.** Contenido nominal de W y área BET de la serie de catalizadores de Co-WO<sub>x</sub>/Hidrotalcita.

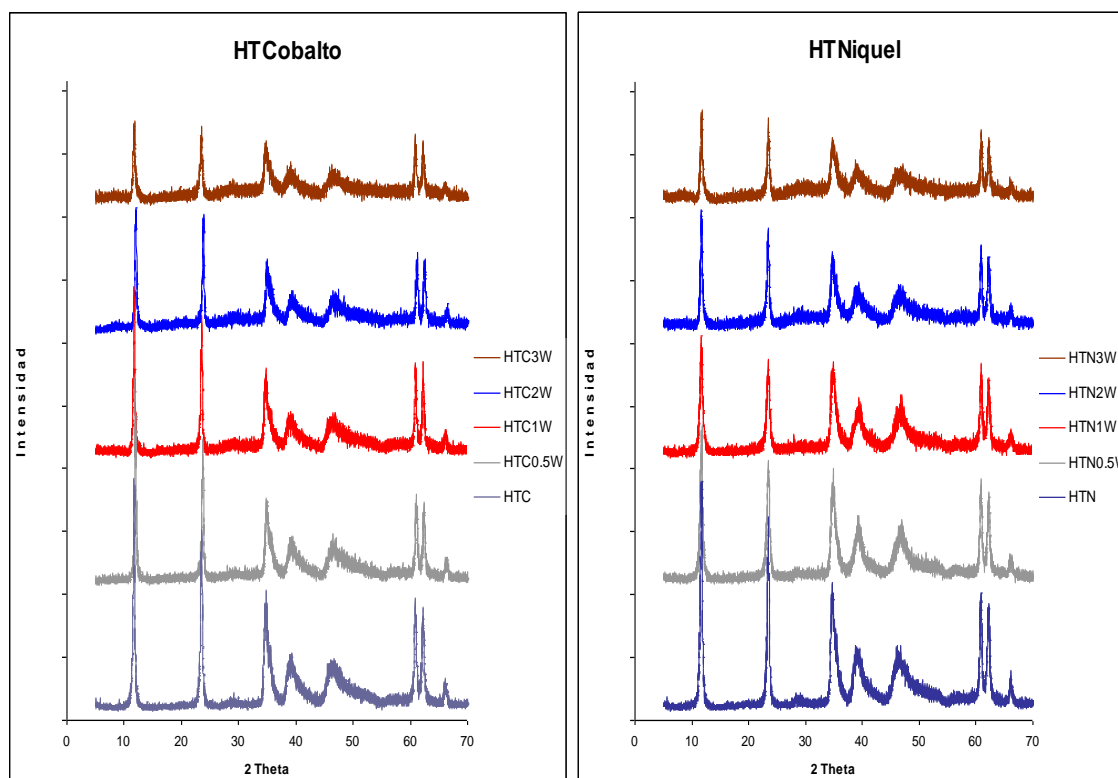
Catalizador	W (% wt)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de Poro (Å)
HTC	0	258	0.86	134
HTC05W	0.5	202	0.68	134
HTC1W	1	173	0.47	109
HTC2W	2	187	0.53	114
HTC3W	3	161	0.69	172

**Tabla 2.** Contenido nominal de W y área BET de la serie de catalizadores de Ni-WOx/Hidrotalcita

Catalizador	W (% wt)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de Poro (Å)
HTN	0	226	1.02	181
HTN05W	0.5	197	0.80	163
HTN1W	1	223	1.00	179
HTN2W	2	195	0.71	146
HTN3W	3	159	0.66	166

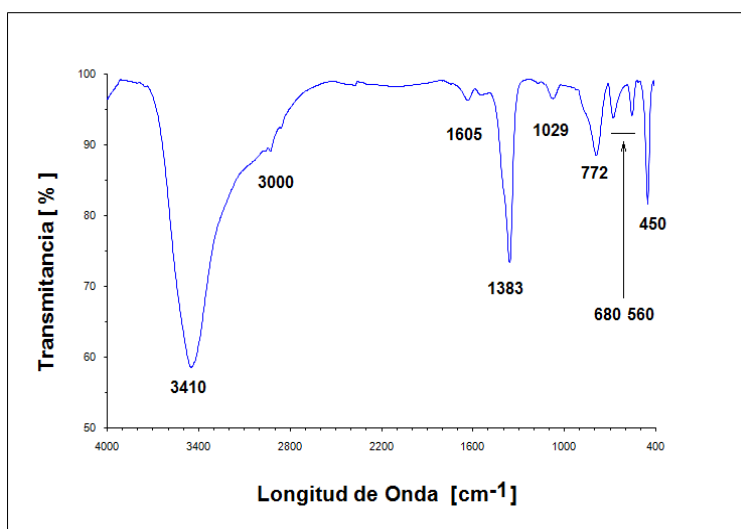

**Figura 1.** Fisisorción y distribución de poros para la estructura hidrotalcita que se repite en las muestras.

Los análisis de difracción de rayos-X se muestran en la Figura 2, se encontraron los picos característicos de la estructura tipo hidrotalcita, para las dos series muestra que conforme aumenta el contenido de tungsteno en el material la cristalinidad va disminuyendo, debido a que este metal y sus óxidos se están enlazando con las estructuras responsables de la forma cristalina <sup>6, 10 y 13</sup>.

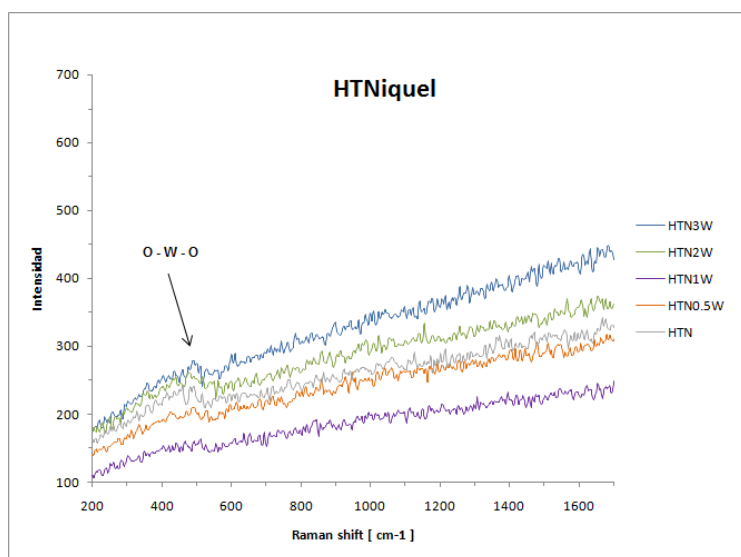


**Figura 2.** Difracción de rayos W de las series de catalizadores de cobalto y níquel/Hidrotalcita.

La espectroscopia infrarrojo y Raman, en este trabajo se utilizaron para mostrar las vibraciones de los grupos funcionales en el material y para mostrar la presencia de tungsteno en el catalizador. En la figura 3 se muestra el espectro infrarrojo de los materiales con tungsteno el cual muestra una banda en  $1029\text{ cm}^{-1}$ , que se reporta como una vibración de  $\text{W=O}$  <sup>1, 6, 13 y 14</sup>. La vibración de estiramiento adscrito a los grupos hidroxilos coordinados con magnesio y aluminio se encuentra en el pico de  $3410\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la vibración del mismo grupo cuando este se encuentra asociado con grupos de agua por puentes de hidrógeno se convierte en una banda ancha en el intervalo de  $3650\text{-}3590\text{ cm}^{-1}$  <sup>17</sup>.



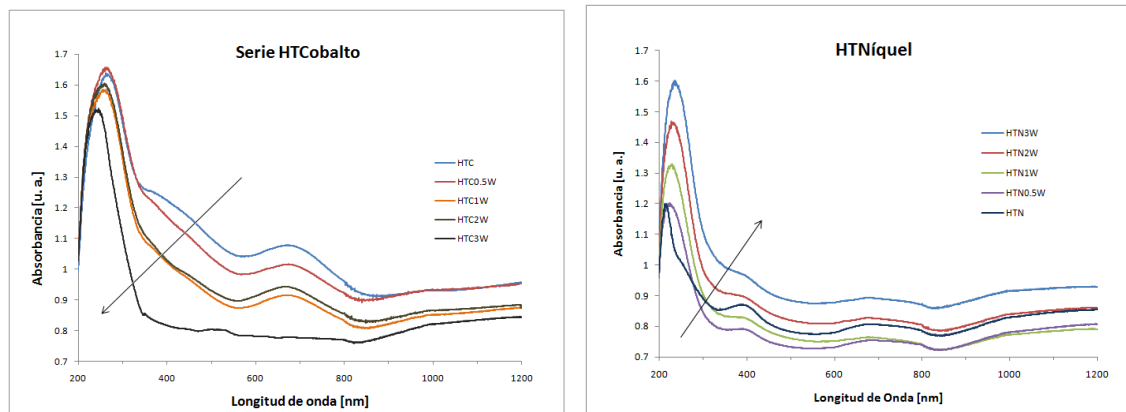
**Figura 3.** Espectro infrarrojo de una muestra típica de HTW



**Figura 4.** Espectro Raman de la serie de catalizadores de Niquel(WOx/Hidrotalcita

La espectroscopia Raman solo muestra una vibración ( $490\text{ cm}^{-1}$ ) de tres vibraciones con respecto al W debido a una especie del tipo O-W-O, el tungsteno está en estado oxidado en estado +6.

Por espectroscopia UV-vis para la serie de cobalto (Figura 5a) se presenta una banda angosta, en la posición de 274 nm, la cual disminuye conforme aumenta el contenido de W que esta relacionada a bandas de transferencia de carga del grupo W=O (catalizador HTC3W). También se muestra una banda más estrecha en la posición de 690 nm que mantiene su intensidad y que es debida a transiciones d-d.

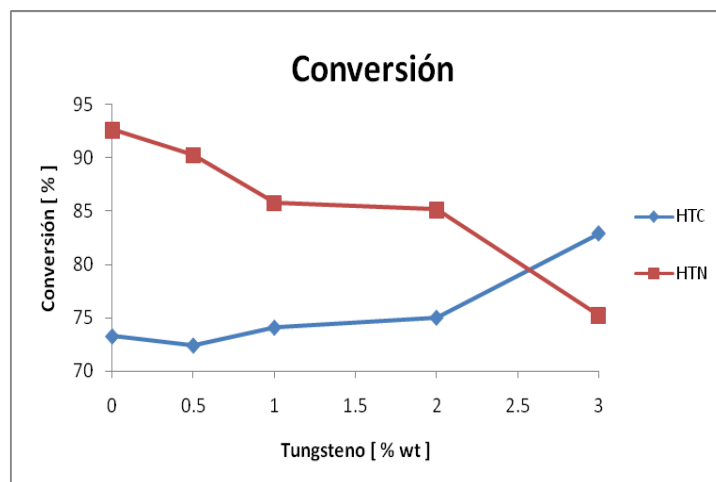


**Figura 5a.** Espectros UV-Vis de las series de cobalto. **Figura 5b.** Espectros UV-vis de la serie de níquel

En las serie de níquel se muestra una banda angosta (Figura 5b) para todas las muestras, el máximo, se encuentra en la posición de 245 nm, que va aumentando su intensidad conforme va aumentando el contenido de tungsteno, contrario a lo que ocurre en la serie de cobalto, pero de acuerdo con muestras de WOx soportadas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También se observan otras dos bandas de menor intensidad con un máxima de 408 y 706 nm, que disminuyen conforme aumenta el contenido de tungsteno. Posiblemente estas bandas estén relacionadas con alguna interacción entre los óxidos de tungsteno y los óxidos de níquel.

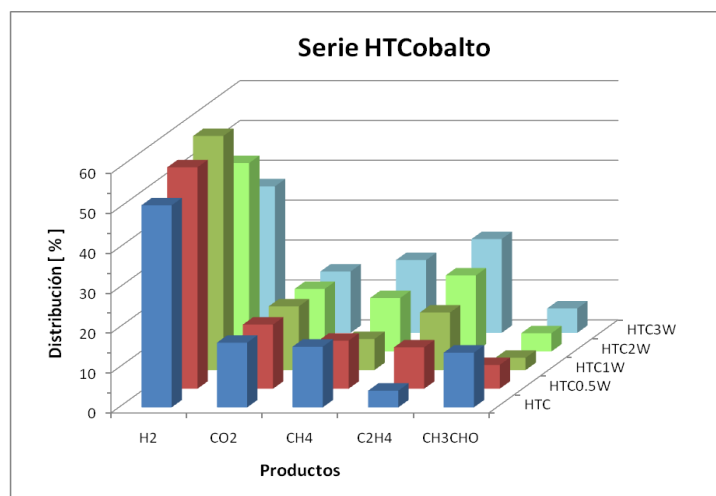
### 3.2.-Evaluación catalítica

La actividad catalítica para las muestras con cobalto aumentó conforme se adicionó los óxidos de tungsteno, (Figura 6) mientras que sucedió lo contrario con las muestras de níquel. Es evidente que la acción del Ni como metal hidrogenolizante que rompe enlaces C-C es inhibida por los óxidos de tungsteno. En el caso del Cobalto el tipo de enlace con los óxidos de tungsteno no se da tan fuerte como con el caso de los óxidos de níquel, es decir que el cobalto es capaz de catalizar la reacción de reformado de etanol.



**Figura 6.** Conversión para cada una de las series de cobalto y platino.

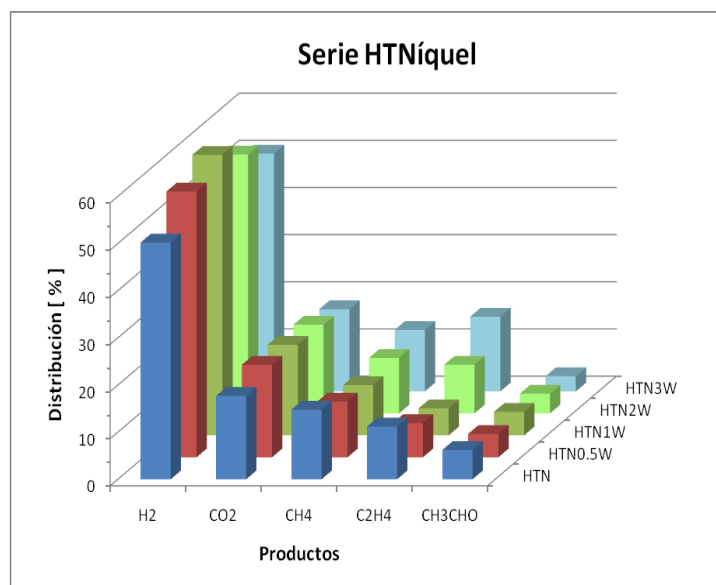
En la figura 7 se muestra la distribución de productos resultantes y se observa una gran selectividad para el hidrógeno, además de la presencia de otros compuestos como el etileno, el acetileno, debido a la deshidrogenación del etanol, además del metano y dióxido de carbono. El catalizador de 1 % de W fue el más selectivo al hidrógeno.



**Figura 7.** Selectividades de productos de reacción para la serie de cobalto-WOx/Hidrotalcita a 450°C



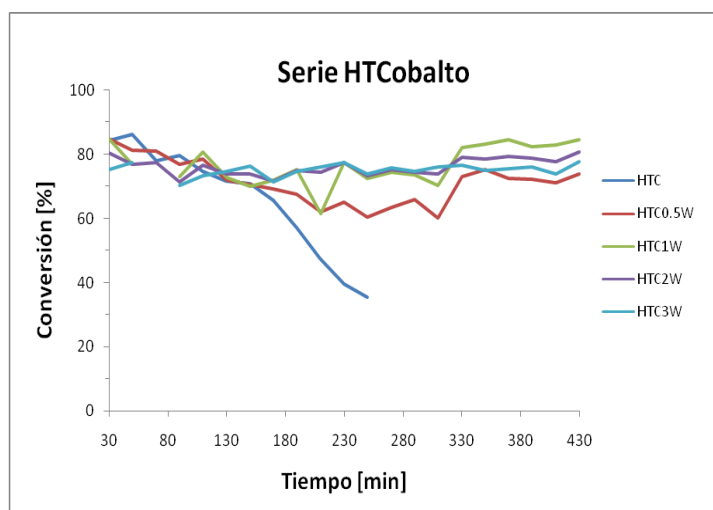
En la figura 8 se muestra también una gran selectividad para el hidrógeno, además de la presencia de otros compuestos como el etileno, el acetileno, el metano y dióxido de carbono se observa una gran selectividad a hidrógeno del catalizador de 1% de W.



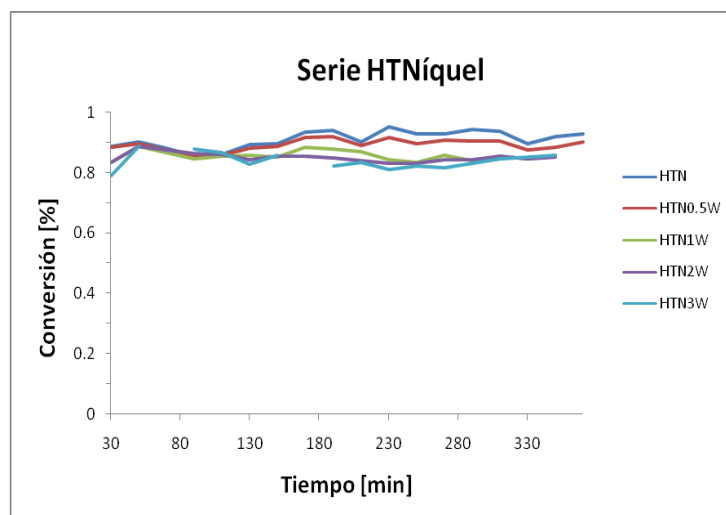
**Figura 8.** Selectividades de productos de reacción para la serie de Níquel -WOx/Hidrotalcita a 450°C

Los resultados de desactivación catalítica mostraron que en el caso del cobalto sin tungsteno se desactivó después de 230 min, todos los otros catalizadores con W fueron estables (Figura 9). Es evidente que el W está actuando tanto estructuralmente como en la exposición de sitios metálicos de Co responsables de las reacciones de rompimiento de C-C. El mejor catalizador fue el de 1 %W. (HTC1W).

En el caso de la serie de catalizadores de níquel (Figura 10) se observa una gran estabilidad en función del tiempo. Casi podría parecer que no requiere de la presencia del W para mantener su actividad después de 7 h. Es decir en este caso el W no promueve la actividad. De hecho el mejor catalizador de esta serie es el que no tiene W (HTN).



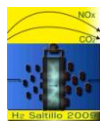
**Figura 9.** Desactivación de la serie de Co- WOx/Hidrotalcita a 450°C



**Figura 10.** Desactivación de la serie de Ni- WOx/Hidrotalcita a 450°C

#### 4.- Conclusiones

El efecto de la adición de óxidos de tungsteno a la serie de catalizadores con cobalto mostro que la cristalinidad disminuía así mismo el área decaee. Por espectroscopias infrarrojo y Raman se observo la presencia de grupos O-W-O y vibraciones de estiramiento debidos a los grupos hidroxilos coordinados con



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

magnesio y aluminio. Por espectroscopia ultravioleta, se observó una banda de transferencia de carga y otra tipo d-d relacionadas al grupo W=O. En la serie de níquel el efecto del tungsteno disminuyó el área de la misma manera que en la serie de cobalto. La cristalinidad también disminuyó al aumentar el tungsteno y por espectroscopia ultravioleta se observó que la banda de transferencia de carga aumenta con la carga de tungsteno.

La evaluación catalítica mostró que se obtienen conversiones por arriba del 75%, para la serie de cobalto la adición de tungsteno promueve la conversión, caso contrario en el níquel el tungsteno no lo promueve. En la distribución de productos los catalizadores mostraron una gran selectividad por el hidrógeno y una baja producción de otros productos no deseados como el etileno, acetaldehído y el CO.

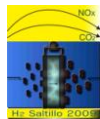
Todos los catalizadores mostraron una gran estabilidad catalítica por más de 430 minutos y en el caso del cobalto el tungsteno lo promueve pero en el caso del níquel no lo promueve.

### 5.- Agradecimientos

Se agradece tanto a la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco e Iztapalapa y al Instituto Mexicano del Petróleo por el soporte económico

### 6.- Referencias

- <sup>1</sup> Mestres Rosa Sensar, *Perspectiva Ambiental 27: Hidrógeno solar*. 2003, Lali Roca y C. González Bello.
- <sup>2</sup> A. González García-Conde, *Hacia la economía del Hidrógeno* 2004.
- <sup>3</sup> Ahmed Aboudheor, Abayomi Akande, Raphael Idem, Idem Dalai, *J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 752.
- <sup>4</sup> Umot S. Ozkan Advisor y Kurt Koelling, *Fuel Cell Grade Hydrogen Production from the Steam Reforming of Bio-Ethanol Over Co-based catalysts: An Investigation of Reaction Networks and Active Sites*. Tesis, The Ohio State University. 2005. Tesis de Doctorado, The Ohio State University.
- <sup>5</sup> G.A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, *J. Sciences* 303 (2004) 993.
- <sup>6</sup> María de los Ángeles Ocaña Zarceño, *Síntesis de Hidrotalcitas y Materiales Derivados: Aplicaciones en Catálisis Básica*. 2005, Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid.
- <sup>7</sup> Hugo Liandro Reza Garibay, *Síntesis y caracterización fisicoquímica de catalizadores sólidos básicos tipo hidrotalcita de cobalto y níquel*. 2003, Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.
- <sup>8</sup> Esteban López-Salinas y Francisco Pedraza Archila, *Hidrotalcitas: Precursores de materiales adsorbentes de SOx*. 2000.
- <sup>9</sup> José L. Contreras y Gustavo A. Fuentes, *Stabilization of Supported Platinum/Gama-Alumina Catalysts by Addition of Tungsten*, (2008)doi:10.1016/j.jallcom.2008.08. 144 (article in press).



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

---

- <sup>10</sup> J. L. Contreras, J. Salmones, L.A. García y A. Ponce, *Hydrogen production by ethanol steam reforming over Co-hydrotalcites basic sites*. 2007. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco.
- <sup>11</sup> N. Laosiripojana y S. Assabumrungrat, *Applied Catalysis B: Environmental* 66 (2006) 29-39.
- <sup>12</sup> A. Kaddouri y C. Mazzochia, *Catalysis Communications* 5 (2004) 339-345.
- <sup>13</sup> Ubaldo Gil Cruz, *Estudio textural de hidrotalcitas prístinas e impregnadas con niobio y su evaluación catalítica para la reacción de des hidrogenación de n-propano*. 2005, Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.
- <sup>14</sup> K. Takehira y T. Shishido, *J Catalysis Surveys from Asia* 11 (2007) 9016.
- <sup>15</sup> Adriana P. y José Luis C., *Evaluación catalítica de hidrotalcitas para obtener hidrógeno por reformación de etanol*, 2007, tesis de licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco.
- <sup>16</sup> E. Iglesia, *Structure and catalytic function of oxide nanostructures*, 2004 University of California at Berkeley. XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, 2004, Mérida Yucatán, México.
- <sup>17</sup> Martha L. Hernández, Ascensión Montoya y Isaias H. Perez, *Aplicación de catálisis combinatoria al estudio de materiales nanoestructurados de Mn-WOx-ZrO2 para la isomerización de n-alcanos.*, 2006 Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco.