

HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOETANOL SOBRE CATALIZADORES DE Pt/HIDROTALCITA ESTABILIZADOS CON WO_x

M.A. Ortiz¹, J. L. Contreras¹, G.A. Fuentes², R.Luna¹, J.Salmones³, B. Zeifert.³ y A. Vázquez⁴

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

²Depto. de IPH, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F., México

³ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Prof. ALM, México, D. F., 07738, México

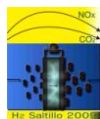
⁴Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, México, D.F., México.

Tel: 53189065 ext. 116, Fax 53947378, e-mail: jlcl@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

Para la producción de H₂ se estudió la síntesis, caracterización y reacción de catalizadores de Pt intercambiados con hidrotalcita, a partir de bioetanol. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron por: área BET, difracción de rayos X, espectroscopias: Raman, Infrarrojo y UV-vis. La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo usando una relación agua/etanol de 4 a 450°C, se estudio el efecto del contenido de W desde 0.5 hasta 3% en peso. Conforme aumentó el contenido de W se encontró por difracción de rayos X un aumento de la cristalinidad de la hidrotalcita. Poros en forma de placas paralelas y una distribución mesoporosa (bimodal) con áreas entre 151-257 m²/g fueron encontradas por adsorción de N₂. Vibraciones de OH, H₂O, Al-OH, Mg-OH, W-O y CO₃²⁻ y enlaces superficiales del tipo W-O-W⁻. Fueron observados por espectroscopía infrarrojo y Raman. Se encontraron grupos de óxidos de tungsteno por espectroscopia UV-vis. El catalizador con mayor selectividad y estabilidad se encuentra entre 0.5 y 1% de W, y con una estabilidad alta después de 7 h de reacción. En esta serie de Pt, la reacción que más consume etanol es aquella que produce CH₄ y CO₂. La conversión total aumentó en función del contenido de W entre 0.5 a 3%. El W estabilizó al catalizador de Pt/Hidrotalcita siendo 0.5%W la concentración óptima. Para este catalizador de Pt, se encontró la menor cantidad de producción del C₂H₄ y no se encontró CO.

Palabras clave: Hidrógeno, catalizador, óxido de tungsteno, platino, Hidrotalcita, Bioetanol



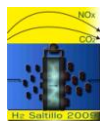
1.-Introducción

Para la producción de hidrógeno y su uso potencial en celdas de combustible se ha propuesto que el etanol puede ser usado como material de partida por medio del reformado catalítico con vapor de agua. El etanol tiene las ventajas sobre los hidrocarburos fósiles de que es una fuente renovable y natural, es menos tóxico y puede ser fácilmente almacenado, puede obtenerse en grandes cantidades a partir de la biomasa en comparación con el metanol o la gasolina. La reacción del etanol con el vapor de agua es fuertemente endotérmica donde solo produce H_2 y CO_2 en las mejores condiciones. Sin embargo otros productos indeseables como CO y CH_4 se forman durante la reacción^[1]. Otras reacciones ocurren tales como la deshidrogenación de etanol a CH_3CHO , deshidratación a $CH_2=CH_2$, descomposición a CO y CH_4 o también CO_2 , CH_4 e H_2 . El CH_3CHO y el $CH_2=CH_2$ son productos intermediarios que pueden ser formados durante la reacción a temperaturas relativamente bajas ante la formación de H_2 y CO_2 y finalmente la formación de carbón en la superficie del catalizador.

Para esta reacción algunos autores han demostrado que un aumento en la temperatura conduce a un aumento en la concentración de H_2 y CO y una disminución del CH_4 en el equilibrio^{2, 3, 4}. Estos autores examinaron el equilibrio termodinámico de este sistema y sugirieron operar a temperaturas mas altas que 650K, presión atmosférica y una relación molar de etanol/vapor de agua de 10 en la alimentación para maximizar la producción de H_2 , minimizando la formación de CO y CH_4 y evitando el depósito de carbón sobre el catalizador. Otros autores han llevado a cabo también análisis termodinámico del sistema y demostraron que un incremento en la presión total conduce a una disminución de H_2 y de CO mientras que la composición del CH_4 en el equilibrio aumenta. Sin embargo el sistema de producción de H_2 y su purificación ha sido operado a baja presión cuando el nivel de CO es reducido y el gas H_2 es rico usando una membrana metálica de Pd ¹.

Algunos autores llevaron a cabo un análisis termodinámico del sistema etanol-agua como es aplicado a una celda combustible y sugirieron que a una alta relación agua-etanol en la alimentación, se reduce el rendimiento de productos indeseables tales como CO , CH_4 y carbón ⁵. Los procesos catalíticos han sido estudiados desarrollando catalizadores donde diferentes metales tales como: Rh , Pt , Ni , Co , Zn , Fe , Cu , Au , Pd y Ru han sido estudiados con diversos soportes de óxidos metálicos tales como Al_2O_3 , CeO_2 , MgO , ZnO , SiO_2 , Sm_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , La_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 entre otros y algunos promotores alcalinos como K , Na y Li ;^{6,7,8,9,101112 y13}.

A partir de muchas investigaciones se puede deducir que la actividad y la distribución de productos dependen del tipo y concentración de metal usado, del soporte y del método de preparación. El interés más grande es



encontrar catalizadores que inhiban la formación de carbón y especialmente el CO que es dañino para las celdas de combustible¹⁴.

Las hidrotalcitas constituyen una clase de material de amplio uso en catálisis debido a que contienen una alta área específica y porque tienen la posibilidad de modificar sus características superficiales y en consecuencia sus propiedades catalíticas, también estos soportes no son comúnmente usados para la producción de H₂ y tienen sitios básicos que son importantes para prevenir la formación de CH₂=CH₂. En este trabajo nosotros combinamos por primera vez, las propiedades catalíticas del Pt estabilizando el catalizador con óxidos de tungsteno (WO_x) para estabilizar térmicamente el catalizador usando como soporte una hidrotalcita^{15y16}.

2.- Condiciones Experimentales

Los catalizadores fueron hechos por coprecipitación usando dos mezclas de sales en una solución con agitación. Una solución consistió en nitrato de magnesio y aluminio en una relación molar de 2 mientras que en otra solución se preparó hidróxido y carbonato de sodio. Las soluciones se adicionaron simultáneamente en agua desionizada por medio de goteo (50-60 gotas por minuto) a 60°C con agitación constante y pH entre 9-10. Durante la coprecipitación se adiciona a la solución ácido hexacloroplatinico para obtener el 0.35% Pt en peso del material, así mismo se adicionó metatungstato de amonio en concentraciones de 0, 0.5, 1, 2, 3% peso. Una vez terminada la adición, se dejó a temperatura y agitación constante durante 24 h, se lavó 3 veces con agua desionizada, se secó a 120°C por 24 horas, y se calcinó a 450°C por 5 horas. El material sólido se caracterizó por difracción de Rayos X (Phillips X' Pert Instrument), fisisorción de N₂ (Micromeritics 2000), espectroscopia infrarroja (Perkin Elmer Spectrum-RX), Raman (Thermo Nicolet Mod. Almega) y UV-Vis (Varian (Cary 5E)). La evaluación catalítica se realizó en un microrreactor de lecho fijo de acero inoxidable donde se colocaron 500 mg de catalizador. La alimentación de etanol y vapor de agua se llevó a cabo haciendo pasar nitrógeno por dos saturadores conteniendo los dos reactivos en forma líquida. La relación molar vapor de agua-etanol fue de 4. Las tuberías de ambos saturadores fueron calentadas hasta 92°C para evitar la condensación de agua. Los productos de reacción fueron analizados por dos cromatografos, uno de conductividad térmica (Gow-Mac serie 550) con una columna de sílica gel grado 12 (60/80) que permitió la separación de H₂, CO, CH₄ y CO₂. El otro fue un cromatógrafo de ionización de flama (Varian CP-3380) con una columna VF-1ms que permitió separar alcoholes, acetonas, acetaldehído y formaldehído.

3.- Resultados y Discusión

3.1.- Caracterización de los materiales

El contenido de tungsteno nominal de los catalizadores se muestra en la Tabla I así como el área BET obtenida por fisisorción de N_2 . Se encontraron isothermas asociadas a un tipo IV (Figura 1) y su ciclo de histéresis corresponde a un tipo H3, propio de una estructura de placas paralelas, típico de las hidrotalcitas. El catalizador sin platino (HT0.5W) muestra una isoterma de tipo V con una histéresis de tipo H_2 , conforme aumenta el contenido de tungsteno la isoterma va adquiriendo la morfología del tipo IV característica de las hidrotalcitas. Cuando aumenta el contenido de tungsteno la histéresis se va cerrando y en las muestras HTP2W y HTP3W se resalta mas el cierre de la histéresis debido a la morfología que podría estar relacionada a la presencia del tungsteno donde están disminuyendo las distancias entre las laminas.

Tabla I. Área y diámetro de poro de los catalizadores de Pt (0.35%Pt) con WOX-Hidrotalcita

Catalizador	W (% peso)	Área BET (m^2/g)	Volumen Poro (cm^3/g)	Diámetro de Poro (\AA)
HT05W	0.5	257	1.1	175
HTP05W	0.5	227	1.0	187
HTP1W	1	242	1.1	187
HTP2W	2	229	0.7	122
HTP3W	3	151	0.7	191

Por difracción de rayos X, se encontraron picos característicos de la estructura laminar (Figura 2) los cuales son: la presencia de picos intensos para valores de 2θ menores a (003), (006), (110) y (113) y para ángulos mayores fueron picos menos intensos y generalmente asimétricos en (012), (015) y (018)¹⁷.

Conforme aumenta el contenido de tungsteno mejoro la cristalinidad de la estructura de la hidrotalcita. La presencia del Pt no modificó los patrones de difracción de las muestras ya que la muestra sin Pt (HT0.5W) es igual a la que contiene (HTP0.5W).

Parece ser que los iones de platino no afectan la estructura por el bajo contenido y pueden estar incorporados a la estructura laminar. En el caso del tungsteno, éste podría estar sustituyendo a los iones de Mg^{2+} , debido a que la intensidad del pico en el plano 003, aumenta conforme va aumentando su concentración y también de esta forma la cristalinidad del catalizador.

Por espectroscopia infrarrojo se encontró en la muestra HTP0.5W el espectro característico de una hidrotalcita (Figura 3). La vibración de estiramiento adscrito a los grupos hidroxilos coordinados con magnesio y aluminio se encuentra en el pico de 3410 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

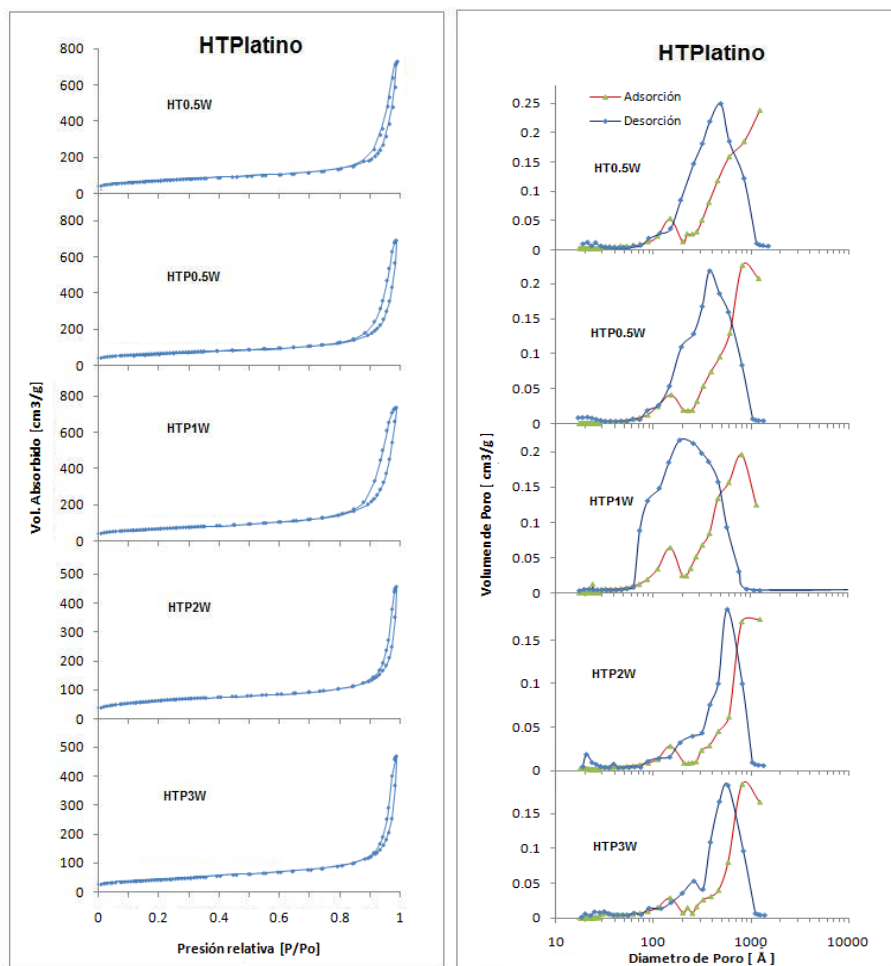


Figura 1. *Isotermas de adsorción con N_2 y distribución de poros de la serie de platino.*

intervalo de $3650\text{--}3590\text{ cm}^{-1}$ ¹⁷. La identificación de los grupos característicos de la hidrotalcita se realizó mediante el análisis de las bandas en la región $3750\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$, debida a las vibraciones $\text{OH}\cdots\text{OH}_2$ y $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}_2$.

También se muestra una banda en la posición de 1029 cm^{-1} , que se debe a vibraciones de enlaces de tungsteno del tipo $\text{W}=\text{O}$ con lo cual podemos confirmar que también existe tungsteno en la superficie del catalizador ¹⁸.

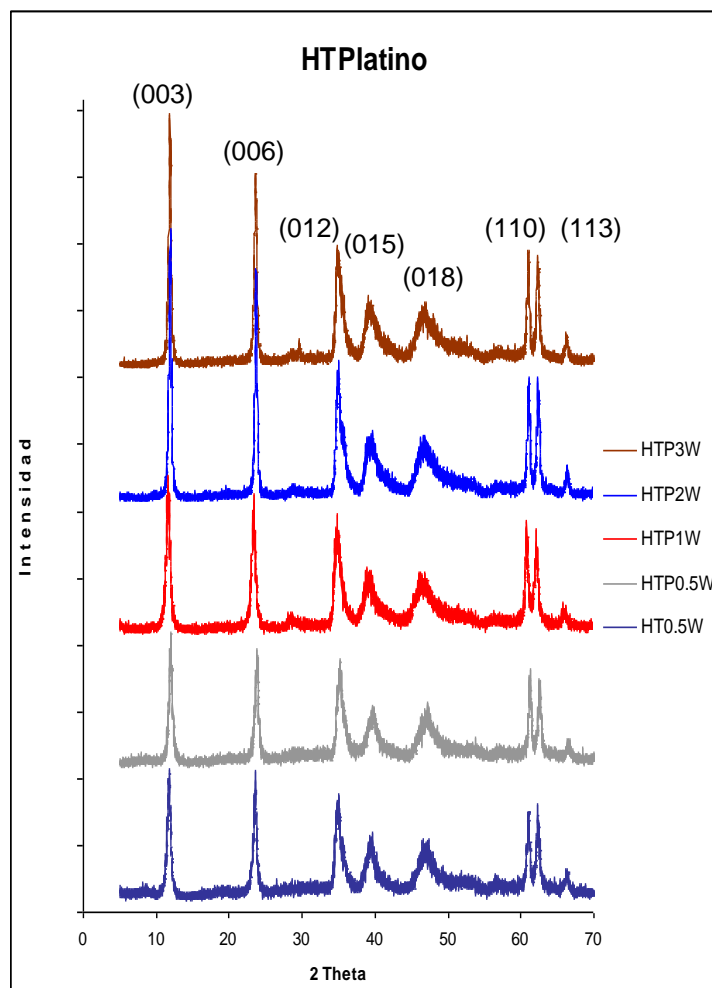


Figura 2. Difractograma de rayos X de la serie de catalizadores de platino y WO_x -Hidrotalcita

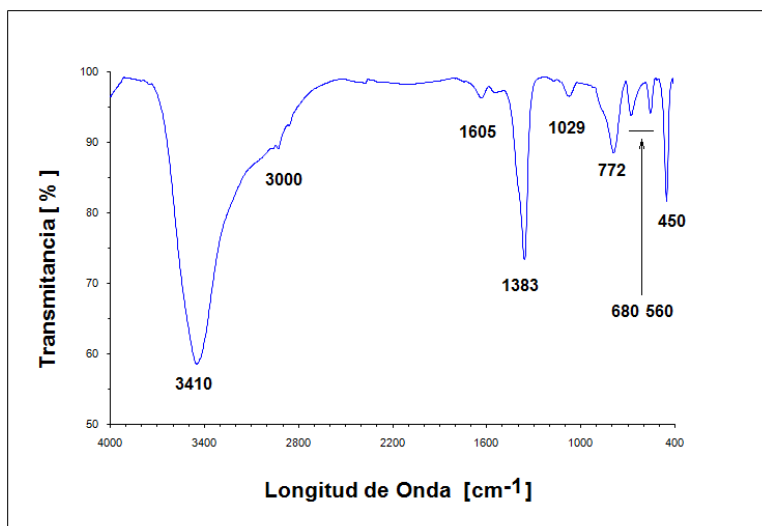


Figura 3. Espectro de absorción de infrarrojo de una hidrotalcita, de la muestra HTP0.5W.

Por espectroscopía Raman se encontró una banda en la posición de 490 cm^{-1} , que esta asociada a la formación de enlaces de tipo O-W-O con el soporte ¹⁹. Realizando una comparación con la difracción de rayos X, se muestra que la adición de tungsteno mejora la cristalinidad del soporte, aunque el aumento en los catalizadores no se ve reflejado en la banda cercana a 950 y 1050 cm^{-1} asignada a estructuras octaédricas de WOx en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{19y20}.

Utilizando la espectroscopia UV-vis, se ha deducido la existencia de grupos WOx enlazados por la presencia de la banda en 230 nm , atribuida a una banda de transferencia de carga (LMCT) de un ligando simple del tipo W=O (el W^{6+} es un catión d^0) por espectroscopia UV-Vis (Figura 5) el cual generalmente aumenta cuando la concentración de tungsteno aumenta en catalizadores soportados en Al_2O_3 y que ha sido también atribuido a una coordinación tetrahédrica ^{21, 22 y 23}.

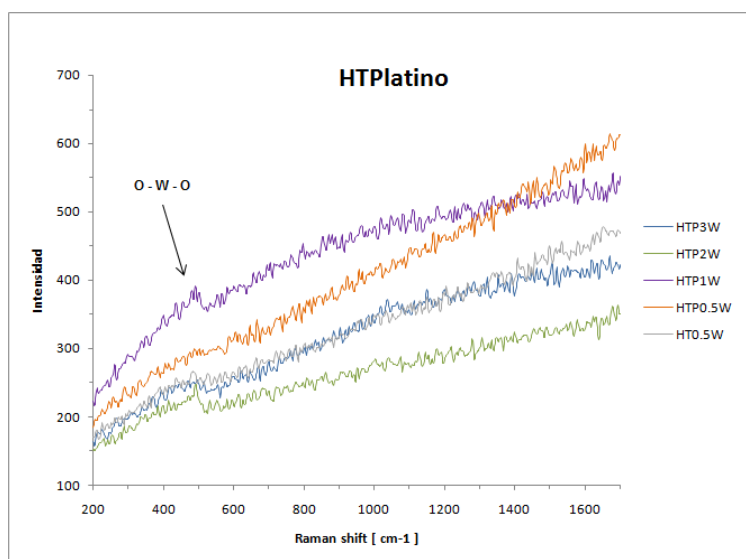


Figura 4. Espectroscopia Raman de la serie de catalizadores de platino.

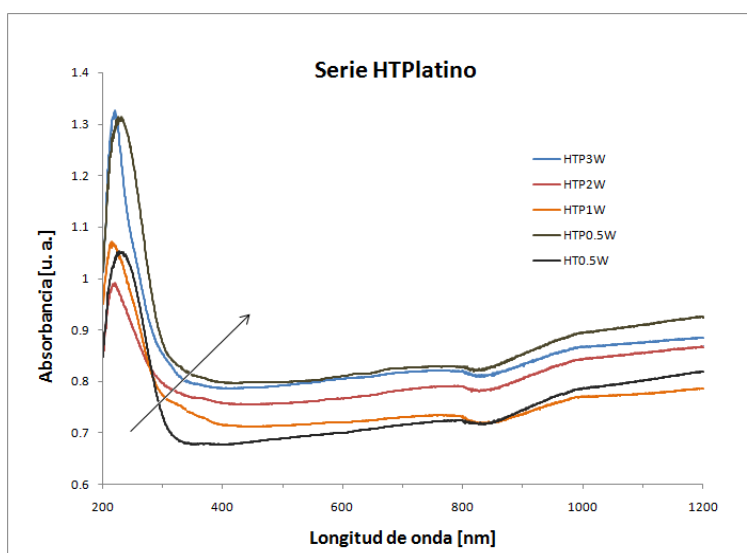


Figura 5. Espectros UV-vis de los catalizadores de Pt/WOx/Hidrotalcita.

3.2.- Evaluación catalítica

En términos de conversión, se encontró un efecto promotor del contenido de tungsteno en la hidrotalcita en presencia de Pt (Figura 6) cuando la reacción se llevó a cabo a 450°C. La presencia del tungsteno en la hidrotalcita modificó sus propiedades como soporte en presencia de partículas de platino que se forman después del proceso de reducción con hidrógeno. El aumento de la cristalinidad que el tungsteno le da a los catalizadores mejora la reactividad. La mayor selectividad hacia el H₂ fue del 55% y correspondió al catalizador con 1% de W (Figura 7) así mismo se observó un aumento en la producción de CO₂. Este catalizador mostró la mayor área específica de los que contuvieron Pt y mostró la menor selectividad hacia el C₂H₄, sugiriendo que se tuvo la menor concentración de sitios ácidos de Lewis así mismo se observó un aumento en la producción de CH₃CHO, conforme aumentó el contenido de tungsteno ²⁴.

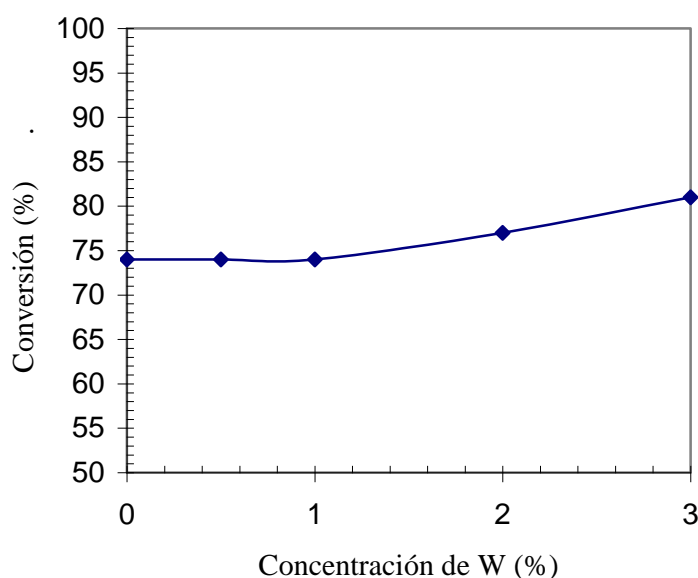
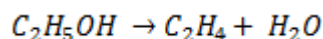
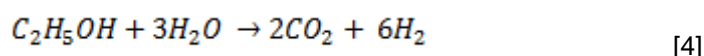
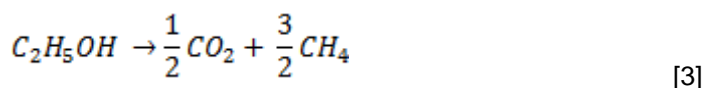
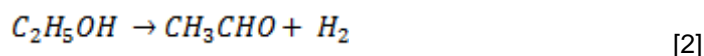


Figura 6. Efecto promotor del tungsteno en la conversión de reformado de etanol para la producción de hidrógeno a 450°C.

La producción hacia el CH₄ se mantiene casi constante en 10 % y no se encontró una relación con el contenido de tungsteno. Las reacciones principales que se llevaron a cabo en estos catalizadores pueden deducirse en función de los productos principales y las cuales fueron:



[1]



Del estudio de desactivación, se observó (Figura 8) que el catalizador con 0.5 %W mostró la mayor estabilidad durante 7 h de reacción a 450°C, este efecto fue muy notorio respecto de los demás catalizadores y es parecido al caso de Pt, WOx/Al₂O₃¹⁶. En este caso se ha observado que óxidos de tungsteno a concentraciones menores a la monocapa, se enlazan fuertemente al soporte y se lleva a cabo un proceso de estabilización térmica sobre el soporte, en el sentido de que el proceso de sinterización de partículas de Pt se ve frenado y el catalizador es más activo durante mayor tiempo. En este caso la adición del tungsteno no solo convierte al catalizador en un sólido mas activo en mayor tiempo de reacción sino que también aumenta la selectividad a H₂ y CO₂ así como también la conversión. En varios aspectos la adición del tungsteno es benéfica al catalizador de Pt/Hidrotalcita posiblemente a través de obtener una hidrotalcita más cristalina y térmicamente más resistente.

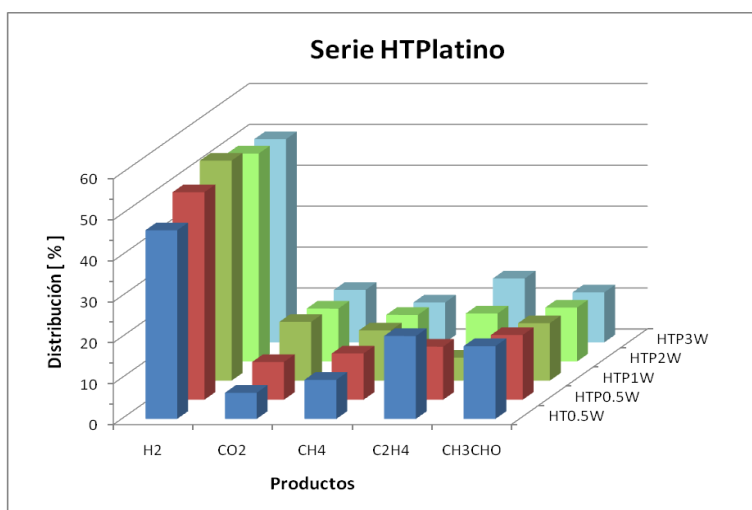


Figura 7. Selectividades de productos de la reacción de reformado con vapor de etanol para la serie de catalizadores de Pt sobre WOx-Hidrotalcita a 450°C después de 7 h de reacción.

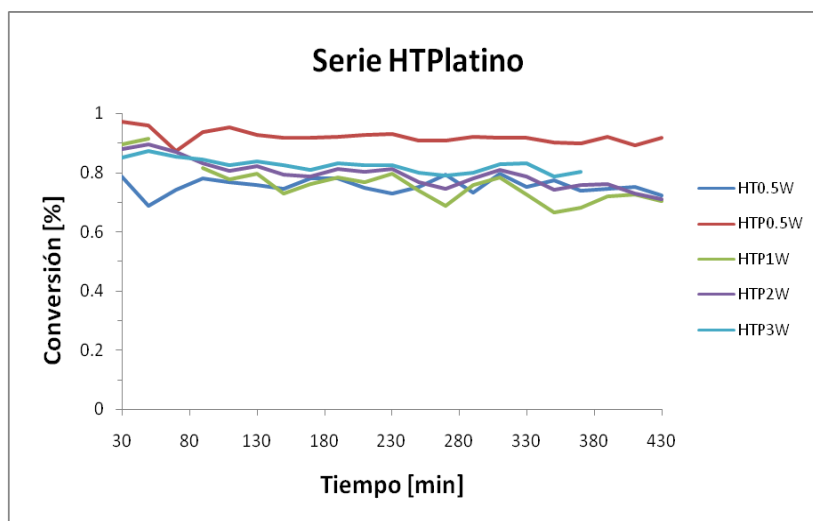


Figura 8. Desactivación de los catalizadores de Pt sobre WO_x-Hidrotalcita a 450°C en la reacción de reformado de etanol para la producción de hidrógeno.

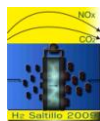
Una de las características únicas de estos catalizadores es que el soporte hidrotalcita es un material básico y el metal activo ya sea Pt o Co se encuentran ya sea sobre la superficie o dentro de la estructura laminar y que la distribución de sitios básicos es fundamental para evitar la formación de compuestos olefínicos como el C₂H₄²⁵. En este estudio fue importante observar la ausencia del CO.

4.- Conclusiones

Se encontró un efecto promotor de los óxidos de tungsteno en la actividad catalítica de reformado de etanol a hidrógeno de catalizadores de Pt e hidrotalcitas. La concentración óptima para la mayor selectividad por el H₂ y CO₂ correspondió a 1 % peso de W. Se encontró la presencia de grupos W-O-W. En toda la serie no se encontró la formación de CO. El tungsteno le confirió a los catalizadores no solamente mayor estabilidad en la prueba de desactivación sino también mayor conversión y selectividad a H₂, siendo el catalizador con 0.5% de W el más estable. Estas propiedades mejoradas de actividad catalítica podrían estar relacionadas a una mayor cristalinidad y resistencia térmica que confieren los óxidos de tungsteno a la estructura de la hidrotalcita.

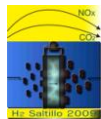
5.- Agradecimientos.

Se agradece el apoyo financiero de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Iztapalapa y al Instituto Mexicano del Petróleo.



6.- Referencias

- ¹ F. Aupretre, C.Descorme, D.Duprez, D.Casanave.D. Uzio, *J. Catal.* 233 (2005) 464.
- ² E.Y. García, M. A. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* 16,(5), (1991) 307.
- ³ K. Vasudeva, N. Mitra,P., S. Umasankar, C.Dhingra, *Int. J. Hydr.Energy*, 21,(1),(1996)13.
- ⁴ I. Fishtik,R. Alexander, R. Datta, R.,D. Geana, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000) 31.
- ⁵ S.Freni, G. Maggio, S. Cavallaro, *J. Power Sources*, 62, (1996) 67.
- ⁶ J.P.Breen, R.Burch, , H.M. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 65.
- ⁷ N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat. *Appl. Catal. B: Environ* 669 (2006) 29.
- ⁸ F. Frusteri, S. Freni, V.Spadaro, Chiodo, G. Boura, S. Donato, S. Carvallo, *Catal.Comm.* (5) (2004) 611.
- ⁹ N. Homs, J. Llorca, P.Ramírez de la Piscina, *Catal. Today* xxx (2006) xxx-xxx .
- ¹⁰ J. Llorca, N. Homs, J. Salts, P.Ramírez de la Piscina, *J. of Catal.* 209, (2002)306.
- ¹¹ J. Sun, P. Xin- W Q. Feng., *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 437.
- ¹² C.Diagne, H.Idriss, K.Pearson, M.A.Gómez-García *Comptes l', Académie Rendus gives Sciences* 7 (2004) 617-622.
- ¹³ C. L. Hernández and V. Kafarov. *Proceedings of Simposio Iberoamericano de Catálisis Anais do XXSICAT, FISOCAT*, Gramado Brazil 17-22 Sept.(2006) p1-8.
- ¹⁴ V Mas, M. L.Dieuzeide, R.Tejada, M. Jobbagy, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde, *Proceedings of Simposio Iberoamericano de Catálisis. Anais do XX SICAT –FISOCAT*, Gramado, Brazil, Sept. (2006)17-22
- ¹⁵ J.L.Contreras, G.A.Fuentes, J.Salmones, B. Zeifert, *Stabilization of supported platinum nanoparticles on γ -Al₂O₃ catalysts by addition of tungsten*, *J. of Alloys and Compounds* (2008)doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.144 (article in press).
- ¹⁶ J. L. Contreras, G.A. Fuentes. J. Salmones, B. Zeifert. *Effect of the reduction temperature of Pt/WOx-Al₂O₃ catalysts upon n-heptane hydroconversion*, *Enviado a Catalysis Today*, (2009).
- ¹⁷ María de los Ángeles Ocaña Zarceño, *Síntesis de Hidrotalcitas y Materiales Derivados: Aplicaciones en Catálisis Básica*. Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid (2005).
- ¹⁸ E. Iglesia, , *Structure and catalytic function of oxide nanostructures*, University of California at Berkeley. XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, (2004), Mérida Yucatán, México.
- ¹⁹ J.M. Stencel, *Raman Spectroscopy for Catalysis*, Van Nostrand Reinhold, New York (1990) 82-85.
- ²⁰ L. Salvati Jr., L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown, and D.M. Hercules, *J.Phys. Chem.*, 65 (1981) 3700-3707.
- ²¹ A. Bartecki and Dembicka, D., *J. of Inorg. and Nuclear Chem.*V.29,I.12(1967)2907-2916.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ²² J.L.Contreras and G.A.Fuentes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 101 Edit. B.Delmon and J.T. Yates, Elsevier (1996) 1195-1204.
- ²³ Iannibello, A., Villa L. And Marengo, S., *Gazzetta Chimica Italiana*, 109 (1979)521.
- ²⁴ J.P. Breen, R.Burch, H.M. Coleman, *Appl.Catal. B.*, Environmental 39(2002)65-74
- ²⁵ J.L.Contreras, J.Salmones, L.A. García, A. Ponce, B. Zeifert and G.A. Fuentes, *J. of New Materials for Electrochemical Systems* 11, (2008) 109-117.