



**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VÍA DESCOMPOSICIÓN DE METANO MEDIANTE CATALIZADORES DE Ni-Mn/Ce-ZrO<sub>2</sub>**

C. Díaz<sup>1</sup>, M. L. Hernández-Pichardo<sup>1,\*</sup>, M. A. Valenzuela<sup>1</sup>, P. del Angel<sup>2</sup>, J. A. Montoya de la Fuente<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE. Lab. de Catálisis y Materiales. Zacatenco, 07738, México, D. F.

<sup>2</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, Dirección de Investigación y Posgrado, México, D. F.

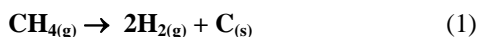
\*Tel: (55) 5729-6000 ext 55392, [mail: mhernandezp@ipn.mx](mailto:mhernandezp@ipn.mx)

**RESUMEN**

La descomposición catalítica de metano permite la obtención de hidrógeno libre de CO y CO<sub>2</sub>, lo cual es una característica deseable para su aplicación en celdas de combustible. Además, por esta ruta, simultáneamente se obtienen diversas nanoestructuras de carbono con una gran variedad de aplicaciones. En este trabajo se prepararon catalizadores con diferentes contenidos de Ni soportados en óxidos mixtos Ce-Zr y se doparon con manganeso como promotor de actividad. Los soportes se sintetizaron por coprecipitación asistida por surfactante y el depósito del Ni y del Mn se efectuó por impregnación convencional para su evaluación en la descomposición catalítica de metano a 500 °C. Se observó que mediante la incorporación de 1% de Mn a la fase activa de Ni<sup>0</sup> aumenta la conversión de metano hacia la producción de hidrógeno y nanoestructuras de carbón. Los resultados de la reducción a temperatura programada indican que la adición de Mn permite la formación de diferentes especies de NiO<sub>x</sub>, aumentando la dispersión y grado de reducción hacia Ni<sup>0</sup>. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión muestran la formación de distintas especies de carbono como nanotubos, nanofibras, y estructuras concéntricas tipo cebollas, así como una formación importante de partículas de Ni<sup>0</sup> encapsuladas.

### 1.- Introducción

El siglo XXI será escenario de una demanda creciente de hidrógeno en la refinación del petróleo, la industria alimentaria, componentes electrónicos, procesos metalúrgicos y muchas otras, sin embargo el mayor impacto lo tendrá en las pilas de combustible<sup>1</sup>. El uso del hidrógeno en celdas de combustible para generación de electricidad tiene un enorme potencial ya que estos sistemas ofrecen eficiencia y muchos beneficios ambientales y operacionales sobre las tecnologías convencionales<sup>2</sup>. Los procesos convencionales de producción de hidrógeno se basan en la reformación con vapor de gas natural y de naftas, gasificación de hidrocarburos pesados y la electrólisis del agua. En la última década se han desarrollado y/o investigado otros procesos tales como, oxidación parcial, reformación autotérmica y descomposición catalítica de metano<sup>1</sup>. Por éste último, se obtiene hidrógeno puro libre de CO y CO<sub>2</sub>, siendo además uno de los métodos sintéticos más factibles para producir nanotubos de carbón (ec. 1):



Además, las especies de carbono producidas en esta reacción como nanotubos, nanofibras, etc, tienen otras aplicaciones potenciales como componentes electrónicos, nanosensores, soportes para catalizadores y como soportes electrocatalíticos para celdas de combustible<sup>2,3</sup>.

Se ha reportado que se pueden obtener altas conversiones de metano para producir hidrógeno mediante reacciones de oxidación parcial de metano empleando catalizadores de Ni soportado en el óxido mixto de ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, aunque la desactivación por depósito de carbón en la superficie continua siendo un problema en la estabilidad de estos catalizadores, a pesar de la alta resistencia al depósito de coque de estos materiales<sup>4</sup>. Sin embargo, algunas investigaciones han mostrado que dopando al níquel con un segundo componente como el Fe, Cu ó Mn, mejora la actividad y estabilidad de los catalizadores de Ni en óxidos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> ó ZrO<sub>2</sub><sup>5-8</sup>. Sin embargo, aún no se ha estudiado el efecto de la incorporación de dopantes en catalizadores de Ni soportados en el óxido mixto ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

Por otro lado, aunque los soportes de ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> presentan buenas propiedades de reducibilidad, su superficie específica es muy baja lo cual limita la dispersión metálica en la superficie<sup>9</sup>. Por todo lo anterior, en este trabajo se sintetizaron materiales de ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> mediante el método de coprecipitación asistida por surfactante, para mejorar las propiedades texturales de estos materiales, y se emplearon como soportes para el Ni. Además, estos catalizadores se doparon con manganeso con el objeto de mejorar las propiedades redox de estos sólidos, ya que a pesar de que el Mn se ha empleado como dopante en sistemas como Ni-Mn/ZrO<sub>2</sub><sup>6</sup> y MnO<sub>x</sub>/NiO/TiO<sub>2</sub><sup>10</sup>, y se ha encontrado que estos sistemas presentan alta actividad para la producción de hidrógeno y la formación de nanotubos, aun no se ha establecido cual es el efecto de la adición de este ion al

sistema Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> y su funcionamiento catalítico en la reacción de descomposición de metano para la producción de H<sub>2</sub> a temperaturas relativamente bajas.

## 2.- Condiciones experimentales

### 2.1 Síntesis de catalizadores

Los óxidos mixtos de ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (80 wt.% ZrO<sub>2</sub>-20 wt.% CeO<sub>2</sub>) que se emplearon como soportes se prepararon por coprecipitación asistida por surfactante. Estos materiales se prepararon a partir de cloruro de circonilo ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O y nitrato de cerio (III) hexahidratado Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. El surfactante empleado fue una solución acuosa 0.4 M de bromuro de cetil-trimetil amonio (CTAB). Las soluciones acuosas de cloruro de circonilo y nitrato de cerio se mezclaron en concentraciones adecuadas con la solución de surfactante para obtener una relación molar surfactante-circonia igual a 2 y la mezcla se mantuvo en agitación por 2 h a 60 °C. Posteriormente se llevó a cabo la coprecipitación empleando NH<sub>4</sub>OH a pH 11. El precipitado se lavó en repetidas ocasiones empleando agua destilada y se secó a 110 °C por 16 h. Finalmente los polvos obtenidos se calcinaron en aire estático a 800 °C por 4 h.

Los catalizadores se prepararon impregnando estos soportes con Ni a diferentes composiciones (15 y 45 wt.%) y se preparó también una serie alterna con estas composiciones y 1wt.% de Mn, empleando nitrato de níquel (II) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y nitrato de manganeso (II) Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O mediante impregnación convencional. Finalmente estos sólidos se secaron a 110 °C por 16 h y se calcinaron a 400 °C por 4 h, también en aire estático. Todos los reactivos fueron suministrados por Aldrich. La descripción de los catalizadores sintetizados, así como la nomenclatura empleada para los catalizadores se muestra en la Tabla I.

**Tabla I.** Composición y nomenclatura de los catalizadores sintetizados

Catalizador	% Ni	% Mn
15Ni/ZC	15	0
45Ni/ZC	45	0
15Ni-1Mn/ZC	15	1
45Ni-1Mn/ZC	45	1



### 2.2 Caracterización

Los catalizadores de  $\text{Ni/ZrO}_2\text{-CeO}_2$  y aquellos dopados con Mn ( $\text{Ni-Mn/ZrO}_2\text{-CeO}_2$ ) se caracterizaron empleando diversas técnicas. Para la caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX) se empleó un equipo Bruker-Axs D8 Discover equipado con un detector bidimensional GADDS (General Area Detector Diffraction Systems), usando la radiación  $\text{Cu-K}_\alpha$  (40 kV, 40 mA), para la medición como para la evaluación de los patrones de difracción. El tamaño promedio de cristalito de las diferentes fases se calculo por DRX usando la ecuación de Scherrer a partir del el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra (FWHM) de la difracción principal corregido por la contribución instrumental. Las imágenes de alta resolución y la composición elemental por espectroscopía de energía dispersiva se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de transmisión Tecnai 20, a 200 kV. Las imágenes se obtuvieron con una cámara CCD, y se analizaron con el software Digital Micrograph de GATAN. En la composición elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), se utilizó un espectrómetro EDAX acoplado al microscopio electrónico de transmisión. Finalmente los análisis de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo Micromeritics TPD/TPR con un detector de conductividad térmica. La reducción se llevó a cabo en 50 mg de muestra desde 30 a 900 °C (10 °C/min) empleando una mezcla 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ .

### 2.3 Evaluación catalítica

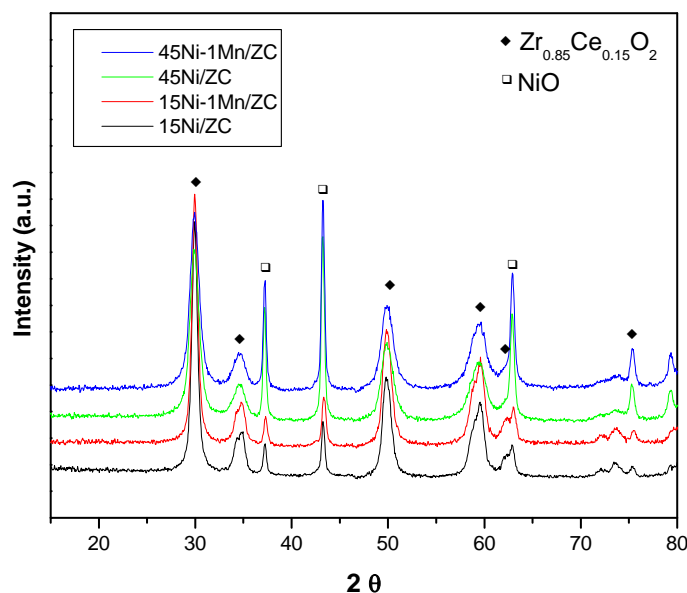
La descomposición catalítica del metano se llevó a cabo en un equipo de reacción (Advanced Scientific Designs, RXM-100), el cual consiste de un microreactor de acero inoxidable en forma de U. El suministro de la mezcla gaseosa ( $\text{CH}_4\text{-Ar}$ ) se realizo mediante controladores de flujo másico. La reacción se evaluó a 500°C y presión atmosférica a partir de una mezcla de 10%  $\text{CH}_4$  -90% Ar en volumen. El hidrógeno producido y el metano remanente se analizaron mediante un cromatógrafo en línea (Agilent 6890) equipado con una columna capilar Molosieve (Perkin Elmer), un detector de conductividad térmica ( $\text{H}_2$ ) y un detector de

ionización de flama ( $\text{CH}_4$ ) acoplados en serie. Se utilizaron 100 mg de catalizador en todas las pruebas, y previamente se redujo *in situ* a 500 °C por 1 h empleando hidrógeno puro con un flujo de 20 mL min<sup>-1</sup>.

### 3.- Resultados y discusión

#### 3.1 Identificación de compuestos

Los resultados de la caracterización de las propiedades cristalinas de los catalizadores se muestran en la Figura 1. La identificación de las fases cristalinas indica que este método de síntesis por coprecipitación asistida por surfactante permite la formación del óxido mixto  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_2$  en fase cúbica con las difracciones principales en  $2\theta = 30, 35, 50$  y  $60$ , sin reflexiones correspondientes a la ceria o a la circonia, indicando la formación de una solución sólida ya que no hay segregación de estos óxidos simples en estos materiales. De la comparación de los patrones con diferentes contenidos de Ni se observa el crecimiento esperado de las reflexiones correspondientes al NiO en  $2\theta = 37, 43$  y  $63$ , con el aumento en el contenido de níquel. Se observa que estas reflexiones son muy delgadas indicando que mediante este método de síntesis se obtuvo un tamaño de partícula de NiO muy grande en estos materiales. Las mediciones del tamaño de cristalito calculadas con la ecuación de Scherrer indican que se obtuvo un tamaño promedio de aproximadamente 26 nm, excepto para el catalizador 15Ni-1Mn/ZC por el cual se obtuvo un tamaño menor de 21 nm (Tabla II).



**Figura 1.** Patrones de difracción e identificación de las fases cristalinas de los catalizadores de Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> y Ni-Mn/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> con diferentes contenidos de Ni y Mn.

**Tabla II.** Tamaño promedio de cristalito determinado a partir de los patrones de DRX mediante la ecuación de Scherrer

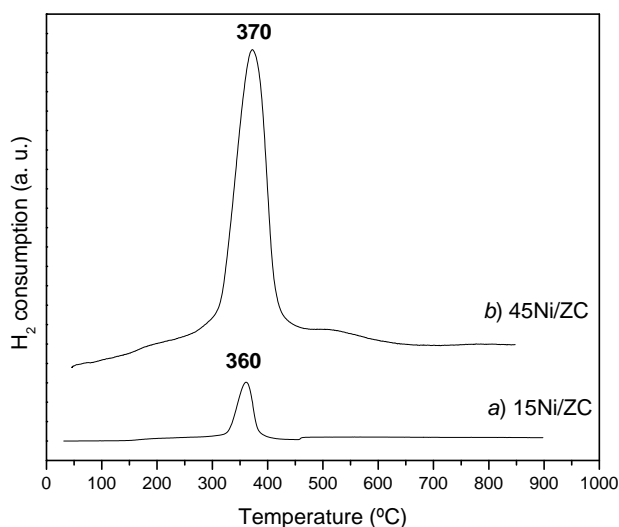
Catalizador	$d_{\text{NiO}}$ (nm)	$d_{\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2}$ (nm)
15Ni/ZC	25.97	13.85
15Ni-1Mn/ZC	20.73	12.81
45Ni/ZC	25.97	8.23
45Ni-1Mn/ZC	25.97	8.56

Asimismo se observa un ligero ensanchamiento de los picos del soporte con el aumento del Ni al 45%, lo cual sugiere una leve reducción de la cristalinidad y el tamaño de partícula del óxido mixto, lo cual se confirma con la medición del tamaño de partícula de Scherrer (Tabla II). Es importante destacar que estos análisis fueron obtenidos en un equipo combinatorial bajo condiciones idénticas, por lo que las difracciones pueden compararse directamente en posición e intensidad. Finalmente de la comparación de los difractogramas con y sin manganeso no se observaron diferencias estructurales con la incorporación de este ion a la fase activa.

### 3.2. Reducción de las especies precursoras de níquel metálico

Por otro lado, la reducibilidad de los catalizadores se estudio por TPR. En la Figura 2 se muestran los perfiles de consumo de hidrógeno de los catalizadores con 15 y 45% de Ni. Se observa que la curva de reducción del catalizador con 15% Ni presenta una pequeña banda a 360 °C asociada a la reducción del Ni ( $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^0$ ), mientras que para el catalizador con 45% Ni se aumenta considerablemente el consumo de hidrógeno para la reducción del NiO y su reducción inicia desde los 300 hasta los 460 °C aproximadamente.

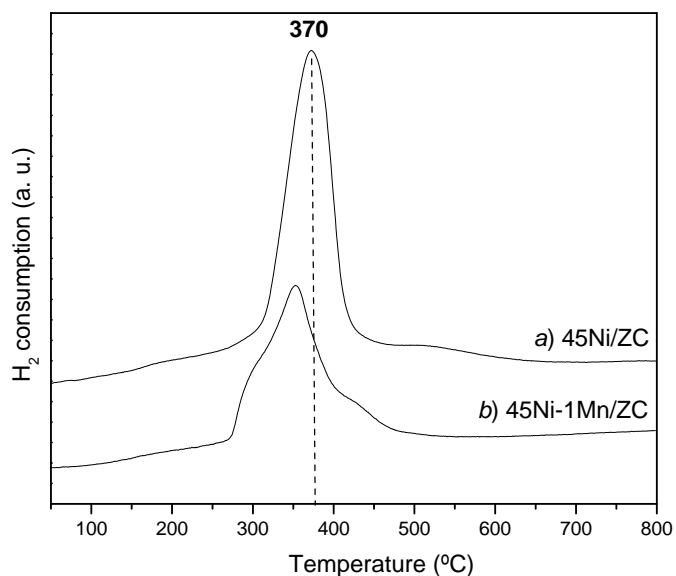
El óxido de níquel puro se reduce entre 330 y 430 °C<sup>11</sup>, por lo que este resultado indica que el soportarlo sobre el óxido mixto  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_2$  genera una débil interacción con el soporte, facilitando la dispersión y reducibilidad del NiO soportado.



**Figura 2.** Perfiles TPR de reducción de los catalizadores 15%Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> y 45Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

El efecto de la incorporación del Mn en la reducibilidad de estos catalizadores se muestra en la Figura 3. Se observa que ambos catalizadores con el mismo contenido de Ni (45%) presentan perfiles de reducción similares, sin embargo la incorporación del Mn presenta una disminución en el consumo de hidrógeno con un ensanchamiento de la banda de reducción y con un máximo en aproximadamente 350 °C, lo cual sugiere que el manganeso facilita la reducción del NiO. Además se observa que el perfil de reducción del catalizador con Mn presenta dos hombros a los costados del máximo que ensanchan el intervalo de reducción del catalizador, lo que podría indicar que la adición de este ion genera una mayor variedad de sitios NiO<sub>x</sub>, los cuales interactúan en diferente grado con el soporte. Estas diferentes regiones de consumo de H<sub>2</sub> pueden deberse entonces a la reducción del Ni<sup>2+</sup> superficial y las de mayor temperatura a las especies del Ni con una mayor interacción con el soporte.

Por otro lado, el hombro a 300 °C puede atribuirse también a la reducción de las especies de manganeso, particularmente al Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se ha encontrado que se reduce a esta temperatura<sup>12</sup> y que de acuerdo a las condiciones de síntesis (calcinación a 800 °C) es el óxido que podría encontrarse mayoritariamente en estos catalizadores.



**Figura 3.** Efecto de la incorporación del manganeso en la reducibilidad del catalizador 45%Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

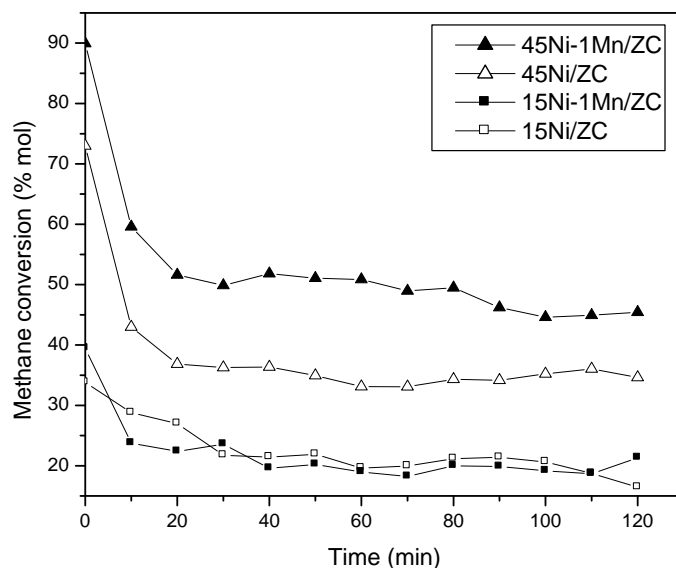
### 3.3. Actividad catalítica

Los resultados de la evaluación de la actividad catalítica de estos materiales en la reacción de descomposición catalítica de metano hacia la formación de hidrógeno y carbón (ec. 1) a 500 °C se muestran en la Figura 4. Como se esperaba, el incremento en el contenido de níquel genera un aumento en la actividad de estos materiales, los cuales presentan una alta actividad inicial. En esta gráfica puede observarse también que la incorporación del Mn produce una mayor conversión inicial en catalizadores con 15% de níquel y un aumento de 12% en la conversión de metano en catalizadores con 45% Ni.

La comparación en estado estable de estos catalizadores indica que la incorporación de solamente un 1% de manganeso genera un aumento en la actividad de catalizadores con un mayor contenido de níquel, este comportamiento puede atribuirse a la mayor dispersión de las especies de Ni superficial generadas con la incorporación de este ion como se observó en la Figura 3, que generan una mayor reducibilidad de estos materiales, incluso a menor temperatura. Esta reducibilidad mejorada a baja temperatura genera una alta actividad en estos catalizadores, sintetizados además por un método sencillo y económico. En este sentido, es posible también que la síntesis empleando surfactante genere una mayor superficie específica así como una mayor porosidad en las muestras que permitan una mejor difusión de los reactantes en el catalizador. Probablemente el papel del Mn pueda ser el de modificar el tamaño de partícula del Ni ya sea por un efecto



geométrico de decoración de la partícula, o modificar la interacción del Ni con el soporte al sustituirse preferencialmente en la red del óxido mixto  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ .



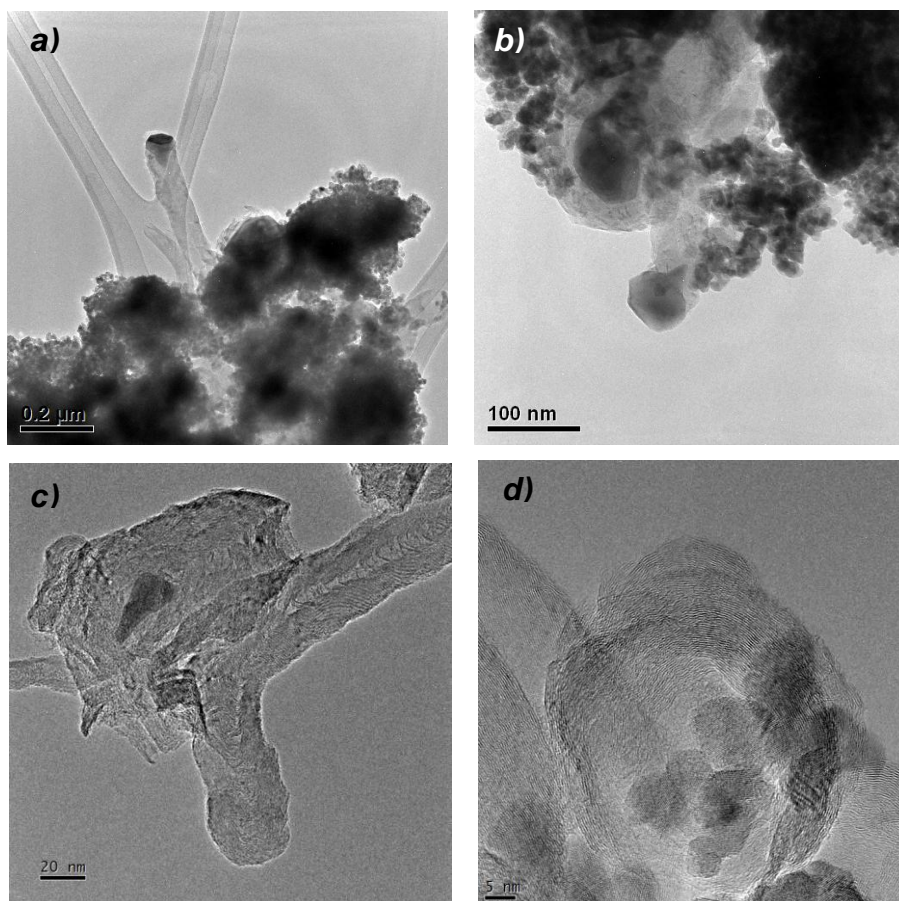
**Figura 4.** Actividad catalítica de las muestras de  $\text{Ni/ZrO}_2\text{-CeO}_2$  en la DCM a 500 °C con diferentes contenidos de Ni y Mn.

En todos los casos los catalizadores se desactivan rápidamente hasta alcanzar aproximadamente la mitad del valor de la conversión inicial obtenida, logrando estabilizarse en aproximadamente 30 min de reacción. La principal razón por la que presentan desactivación este tipo de catalizadores es la deposición del coque sobre la fase activa. Sin embargo los catalizadores con Mn presentan perfiles de desactivación semejantes a aquellos sin este ion, por lo que se infiere que la incorporación de este metal a los catalizadores no influye en el proceso de desactivación.

### 3.4 Tipo de carbón formado

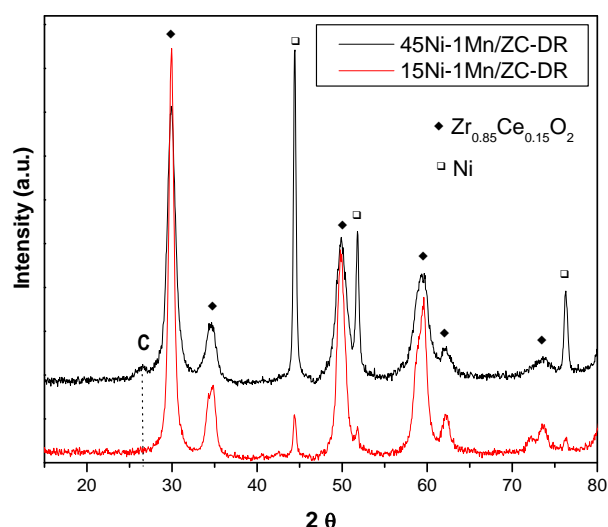
El tipo de carbón formado en estos materiales tras la reacción de DCM se estudió por MET, los resultados se muestran en la Figura 5. Se puede observar que después de la reacción por 2 h se forman diversas estructuras de carbón, tanto amorfas como cristalinas, que van desde la formación de nanotubos y nanofibras (Figuras 5a y 5b) hasta la obtención de estructuras concéntricas tipo cebolla (5c y 5d). Asimismo se observa una alta concentración de partículas de Ni encapsuladas con carbón en todos los casos. Se ha encontrado que el tipo de

especies de carbón formado depende de diversos factores como el tipo de soporte<sup>8</sup>, el método de síntesis<sup>10</sup>, las condiciones de operación de la reacción<sup>13</sup> e incluso del contenido de níquel en catalizadores semejantes<sup>14</sup>. La actividad de estos catalizadores cambia debido al mecanismo de formación de carbón, de acuerdo a los resultados de este trabajo es probable que la incorporación del Mn modifique el tamaño de partícula del Ni así como la interacción de éstas con el soporte; esto permite la formación de diversas especies de carbón que modifican el funcionamiento catalítico de estos materiales. Por lo que el uso de este promotor puede afectar las propiedades redox de la superficie o la capacidad de almacenamiento de oxígeno del catalizador permitiendo que los procesos de reducción se lleven a cabo a menor temperatura, como se ha visto con otros promotores<sup>8,15</sup>.



**Figura 5.** Imágenes típicas de microscopía electrónica de las muestras de  $\text{Ni/ZrO}_2\text{-CeO}_2$  después de la reacción en la DCM a 500 °C: a) y b) imágenes de baja amplificación; c) y d) imágenes de HRTEM.

Finalmente, se observa que empleando catalizadores con alto contenido de Ni se observa la formación de carbón cristalino el cual fue identificado por DRX (Figura 6) con la formación de la difracción en  $2\theta = 26$ , la cual corresponde al pico principal del grafito con planos [0 0 2], lo que confirma una mayor formación de material grafitizado en catalizadores con un mayor contenido de Ni. El tamaño de partícula de los cristales de níquel se determinó empleando la ecuación de Scherrer usando la reflexión [1 1 1] a  $2\theta = 44.4$  de los patrones de difracción de los catalizadores después de reacción. Estos análisis mostraron que ocurre una ligera disminución en el tamaño de partícula del  $\text{Ni}^0$  con la adición del manganeso en el caso del catalizador con 45% Ni (de 30 a 27 nm), lo cual soporta la conclusión de que el Mn genera una mejor dispersión del Ni en la superficie, modificando la reducibilidad del  $\text{NiO}$  y mejorando la actividad de estos catalizadores.



**Figura 6.** Patrones de difracción de los catalizadores de Ni-1Mn/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  después de 2 h de reacción (DR) en la DCM a 500 °C.

#### 4.- Conclusiones

Se estudio el efecto de la incorporación del Mn a la fase activa de catalizadores de Ni soportados en óxidos mixtos de  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  sintetizados por coprecipitación asistida por surfactante y su influencia en la actividad de estos catalizadores en la descomposición catalítica de metano. Se encontró que la incorporación de este metal aumenta la reducibilidad de estos catalizadores probablemente mediante la formación de diferentes especies de  $\text{NiO}_x$  que interactúan de diferente manera con el soporte. Estos resultados indican que estas diferencias entre las interacciones metal-soporte determinan la formación de diferentes tipos de carbón.



Por otra parte se encontró que la síntesis de estos materiales catalíticos empleando surfactante genera un efecto positivo en la actividad de los mismos, probablemente debido a un aumento en la superficie específica de los sólidos y a una mayor porosidad que permita una mayor difusión de los reactantes en el catalizador.

### 5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de este trabajo. Asimismo agradecen las facilidades recibidas de los Laboratorios de Microscopía Electrónica y Difracción de rayos-X del Instituto Mexicano del Petróleo.

### 6.- Referencias

- <sup>1</sup> P. K. Cheekatamarla and C.M. Finnerty, *J. Power Sources* 160 (2006) 490.
- <sup>2</sup> D. Sebastian, I. Suelves, M.J. Lazaro, and R. Molinera, *J. Power Sources* 192 (2009) 51.
- <sup>3</sup> I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lazaro, and R. Moliner, *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 432.
- <sup>4</sup> W. Dong, K. Jun, H. Roh, Z. Liu, and S. Park, *Catal. Lett.* 78 (2002) 215.
- <sup>5</sup> J. Chen, Y. Qiao, and Y. Li, *Appl. Catal. A* 337 (2008) 148.
- <sup>6</sup> S. Kurasawa, S. Iwamoto, and M. Inoue, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 387 (2002) 123.
- <sup>7</sup> T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, Z. R. Ismagilov, A. L. Chuvilin, and V. A. Ushakov, *Appl. Catal. A* 247 (2003) 51.
- <sup>8</sup> A. Trovarelli, *Catal. Rev.* 38 (1996) 439.
- <sup>9</sup> V. B. Mortola, J. A. C. Ruiz, L. V. Mattos, and F. B. Noronha, C. E. Hori, *Catal. Today* 133 (2008) 906.
- <sup>10</sup> S. H. S. Zein, A. R. Mohamed, and P. S. T. Sai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 4864.
- <sup>11</sup> R. Brown, M.E. Cooper, and D.A. Whan, *Appl. Catal* 3 (1982) 177.
- <sup>12</sup> E.R. Stobbe, B.A. de Boer, and J.W. Geus, *Catal. Today* 47 (1999) 161.
- <sup>13</sup> Y. Zhang and K.J. Smith, *Catal. Today* 77 (2002) 257.
- <sup>14</sup> C.N. He, N.Q. Zhao, X.W. Du, C.S. Shi, J.J. Li, and F. He, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 479 (2008) 248.
- <sup>15</sup> F. Arena, G. Trunfio, J. Negro and L. Spadaro, *Mat. Res. Bull.* 43 (2008) 539.