

ENGENHARIAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NI-CU/NB₂O₅ PARA APLICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE H₂ A PARTIR DE LA REACCIÓN DE REFORMA DE BIOCOMBUSTIBLES DERIVADOS DE BIOMASA

CORTAZZO, Ana

Estudiante del curso de Ingeniería de Energías Renovables - ILATIT - UNILA

E-mail: ana.dorado@aluno.unila.edu.br

FURTADO, Andréia Cristina

Docente/Investigador del curso de Ingeniería de Energías Renovables - ILATIT - UNILA

E-mail: andreia.furtado@unila.edu.br

1 Introducción

En el contexto mundial actual, donde la demanda por energía crece, así como la preocupación por la destrucción del medio ambiente y la necesidad de disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero, la búsqueda de nuevas fuentes de energía limpia se transforma en un imperativo. El hidrógeno, como vector energético, se presenta como una interesante alternativa gracias a su aplicación en las células de combustible, dispositivos altamente eficientes de transformación de energía. En la actualidad, más del 95% del H₂ es producido a partir de la reforma de combustibles de origen fósil, lo que torna necesario las investigaciones que permitan revertir esta situación, es decir, encontrar formas de producción de hidrógeno eficientes y limpias. Los biocombustibles derivados de la biomasa son fuentes de energía limpia, ya que se considera que presentan cero emisiones de CO₂ durante su ciclo, y a su vez son un recurso renovable. De esta forma, la producción de H₂ a partir de derivados de la biomasa es una excelente alternativa.

En ese contexto, el objetivo de esta investigación es la síntesis y caracterización de catalizadores heterogéneos de Ni y Cu soportados en Nb₂O₅ (calcinado a diferentes temperaturas) y en La₂O₃, para ser utilizados en la producción de hidrógeno a partir de reacciones de reforma de biocombustibles derivados de la biomasa.

2 Metodología

2.1 Síntesis de los catalizadores

Catalizadores bimetalicos 1%Cu-10%Ni soportados en óxido de Niobio (Nb_2O_5) y en óxido de Lantano (La_2O_3) fueron sintetizados por impregnación húmeda a partir de las soluciones de las sales precursoras $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El Nb_2O_5 fue obtenido de la calcinación del ácido nióbico (HY-340, CBMM) en un horno mufla a 200°C y 800°C , mientras que el La_2O_3 fue utilizado sin calcinación. La solución fue mantenida en agitación constante de 30rpm durante 3h, en un rotoevaporador, seguido de la evaporación a vacío, durante 3h. Finalmente fueron secados en horno a 100°C durante 12h. Los catalizadores ya secos fueron prensados en prensa manual y finalmente calcinados en horno mufla a 550°C durante 3h, molidos y tamizados, dando lugar a partículas con un diámetro medio entre 0,4mm y 0,8mm.

Cuadro 1. Catalizadores sintetizados por impregnación húmeda.

1%Cu-10%Ni/ $\text{Nb}_2\text{O}_5(200)$	Nb_2O_5 previamente calcinado a 200°C
1%Cu-10%Ni/ $\text{Nb}_2\text{O}_5(800)$	Nb_2O_5 previamente calcinado a 800°C
1%Cu-10%Ni/ La_2O_3	La_2O_3 sin calcinar

2.2 Caracterización

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por DRX, TPR y TPD- NH_3 . Tanto los TPR como los TPD fueron realizados en las instalaciones del DEQ/UEM.

- 4 Difracción de Rayos-X (DRX): los espectros fueron obtenidos en un equipo *Anton Paar* disponible en UNILA, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ y escaneando ángulos 2θ entre 5° y 80° .
- 5 Reducción a Temperatura Programada (TPR): aproximadamente 100mg de muestras previamente calcinadas fueron sometidas a una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en presencia de una mezcla H_2/Ar (1,75% H_2 vol.) a un caudal de $30\text{cm}^3/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta 1000°C .
- 6 Desorción de NH_3 a Temperatura Programada (TPD- NH_3): los tests se realizaron en un equipo *Quantachrome ChemBET-3000*. En primer lugar, las muestras se trataron a 150°C bajo un caudal de $20\text{cm}^3/\text{min}$ de N_2 por 1h. A continuación, se redujeron en una mezcla de H_2/N_2 (5% H_2 vol.) a $500^\circ\text{C}/30\text{min}$. La adsorción de NH_3 se realizó a 100°C usando NH_3/N_2 (5% NH_3 vol.). La NH_3 fisisorbida se purgó durante 2h con un caudal de $20\text{cm}^3/\text{min}$ de N_2 . A continuación, la velocidad de calentamiento se ajustó a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, desde 100°C a 700°C para realizar la desorción de la NH_3 quimisorbida.

3 Fundamentación teórica

Los catalizadores bimetalicos Ni-Cu han recibido especial atención en las investigaciones, ya que presentan buenos resultados para la selectividad del hidrógeno y conversión del etanol en las reacciones de reforma, y son materiales de bajo costo (HOU et al., 2015). Uno de los principales problemas de los catalizadores de Ni es su rápida desactivación debida a la deposición de coque en su superficie activa. En el caso de los catalizadores bimetalicos de Ni-Cu la selectividad para el hidrógeno respecto a los catalizadores de Ni es mayor, así como una mayor estabilidad, que puede ser atribuida a una menor formación de coque debida a una modificación en la afinidad de las partículas de Ni con el carbono, causada por la adición del cobre que promueve los ciclos redox del níquel lo que es favorable para la conversión del etanol y de las especies intermediarias (HOU et. al, 2015).

ALONSO et al. (2009) estudiaron la producción de hidrógeno a partir de etanol sobre catalizadores de Cu/Nb₂O₅ promovidos con Pd y Ru. La adición de cobre causa una disminución en el área BET así como en la acidez del soporte, lo que conlleva en la formación de nuevos sitios activos, mejorando así la actividad catalítica y la selectividad del hidrógeno. En el caso de catalizadores bimetalicos Ni-Cu, adicionar Nb₂O₅ como soporte aumenta la selectividad del hidrógeno, así como prolonga la vida útil de los mismos (LI et al., 2004).

El soporte La₂O₃ se presenta como un buen candidato para las reacciones de reforma de etanol debido a su característica básica y su capacidad redox (HOU et al., 2015).

4 Resultados

En la Figura 1.a se muestran los resultados de los análisis de DRX de los catalizadores. El catalizador 1%Cu-10%Ni/Nb₂O₅(800) presenta picos referentes a Nb₂O₅, Nb_{1,33}Ni_{0,67}O₄, Cu₂O₁, Ni₁O_{0,96} y Ni_{0,96}O₁, conforme tablas ICSD 98-000-1840, 98-003-7213, 98-005-3322, 98-016-6131 y 98-016-6107 respectivamente. El catalizador 1%Cu-10%Ni/Nb₂O₅(200) presenta Nb₂O₅, Nb_{1,33}Ni_{0,67}O₄, Cu₂O₁ y Nb₂NiO₆, conforme tablas ICSD 98-000-1840, 98-003-7213, 98-005-3322 y 98-003-7212 respectivamente. Ambos catalizadores presentan una estructura cristalina.

En la Figura 1.b se puede observar las curvas de consumo de H₂ en función de la temperatura para ambos catalizadores. Los resultados del TPR para el catalizador 1%Cu-10%Ni/Nb₂O₅(800) indican que el mayor consumo de H₂ se da a una temperatura de 371°C, presentando a su vez picos de consumo a 252°C, asociado a la reducción de CuO, 697 y 905°C. Ya el TPR para el catalizador de 1%Cu-10%Ni/Nb₂O₅(200) muestra que el mayor

consumo de H₂ se da a una temperatura de 772°C, valor asociado a la reducción de NiO en sus diferentes fases (FURTADO et al., 2011) presentando también un pico a 907°C. El último pico en ambos catalizadores se debe a la reducción del soporte, resultado en concordancia con lo observado por ALONSO et al. (2009) y FURTADO et al. (2011).

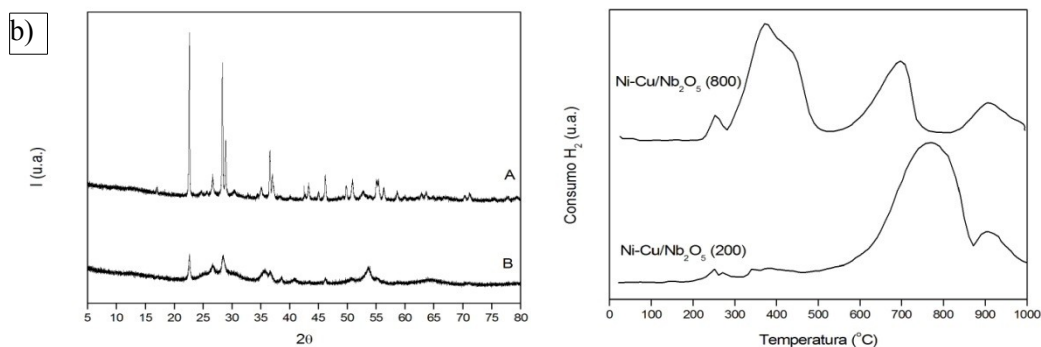


Figura 1. a) DRX de los catalizadores Ni-Cu/Nb₂O₅ calcinados a 800°C (A) y a 200°C (B); \diamond Nb₂O₅, Δ Nb_{1,33}Ni_{0,67}O₄, Θ Cu₂O, \times NiO, $*$ Nb₂NiO₆. b) Resultados del TPR para ambos catalizadores.

Los resultados referentes a la caracterización por TPD, así como los del catalizador Ni-Cu/La₂O₃ se encuentran en fase de análisis.

5 Conclusiones

Fueron sintetizados tres catalizadores de Ni-Cu en diferentes soportes. La caracterización de los mismos permitió analizar el efecto de la temperatura de calcinación del soporte sobre las propiedades de los catalizadores. El catalizador con Nb₂O₅ calcinado a 800°C presenta una estructura cristalina definida, con picos de reducción de CuO y NiO a menores temperaturas que el catalizador con Nb₂O₅ calcinado a 200°C.

6 Principales referencias bibliográficas

ALONSO, C. G., et al. Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. *Int. J. of Hydrogen Energy*. Vol. 24, p. 3333-3341, 2008.

HOU, T., et al. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 44, p. 132–148, 2014.

LI, J., et al. Active Nb₂O₅ -supported nickel and nickel–copper catalysts for methane decomposition to hydrogen and filamentous carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 221, p. 105–112, 2004.

FURTADO, A. C., et al. Support influence on Ni-Cu catalysts behavior under ethanol oxidative reforming reaction. *Int. J. of Hydrogen Energy*. Vol. 36, p. 9653-9662, 2011.