



---

## Estrategias de diseño de catalizadores basados en Ni que minimicen la formación de carbón en la reacción de reformado de etanol

**Nuñez Meireles, Mónica. \* Cadús, Luis E. Agüero, Fabiola N.**

*Almirante Brown 1455. Grupo de catálisis / INTEQUI, Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Ejército de los Andes, 955, 5700, San Luis, Argentina. [monikmeireles@gmail.com](mailto:monikmeireles@gmail.com).*

**Palabras Claves: Hidrógeno, espinelas, composite**

---

### Resumen

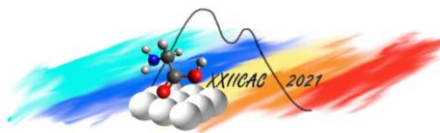
En este trabajo se sintetizaron, por el método del citrato, dos familias de catalizadores tipo espinelas,  $Ni_{1-x}Mg_xAl_2O_4$  ( $x = 0,01/0,05/0,1$ ) y  $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $x = 0,05/0,1/0,2$ ) con el fin de generar partículas de Ni sobre un soporte con características básicas. Por otro lado, se sintetizó el catalizador Ni/MgO- $Al_2O_3$  utilizando un composite como soporte de la fase activa preparado por impregnación húmeda. Dichos catalizadores fueron caracterizados por diversas técnicas como difracción de rayos X (DRX), análisis de superficie específica por el método de BET ( $S_{BET}$ ), reducción a temperatura programada (RTP), Desorción de  $CO_2$  a temperatura programada (DTP- $CO_2$ ) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). Los catalizadores más activos, la espinela  $Ni_{0,99}Mg_{0,01}O_4$  y Ni/MgO- $Al_2O_3$ , presentaron una selectividad a  $H_2$  alrededor de 65 %, con conversión completa de etanol, y bajas selectividades  $CH_4$  y CO. Estos catalizadores presentaron los mayores valores de área superficial, la mejor reducibilidad y por ende la mayor contribución de  $Ni^0$  superficial. Después de los test catalíticos, se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) a través de los cuales se determinó la presencia de C.

---

### Abstract

In this work, two spinels type catalysts families  $Ni_{1-x}Mg_xAl_2O_4$  ( $x = 0,01/0,05/0,1$ ) and  $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $x = 0,05/0,1/0,2$ ) were synthesized by the citrate method with the aim of generating basic Ni metal particles over the support. On the other hand, a catalyst, Ni-MgO/ $Al_2O_3$ , was synthesized by wet impregnation using a composite as support of the active phase. These catalysts were characterized by different techniques such as X-ray diffraction (XRD), specific surface analysis by BET ( $S_{BET}$ ), thermal programmed reduction (TPR), thermal programmed desorption of  $CO_2$  (TPD- $CO_2$ ) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The most active catalysts,  $Ni_{0,99}Mg_{0,01}O_4$  and Ni/MgO- $Al_2O_3$ , showed around 65 % of  $H_2$  selectivities with total ethanol conversion and low selectivities to  $CH_4$  and CO. These catalysts presented the highest surface area values, also the best reducibility and, therefore, the highest  $Ni^0$  contribution at the surface. After catalytic test, SEM studies were carry out and carbon presence was confirmed.

---



## Introducción

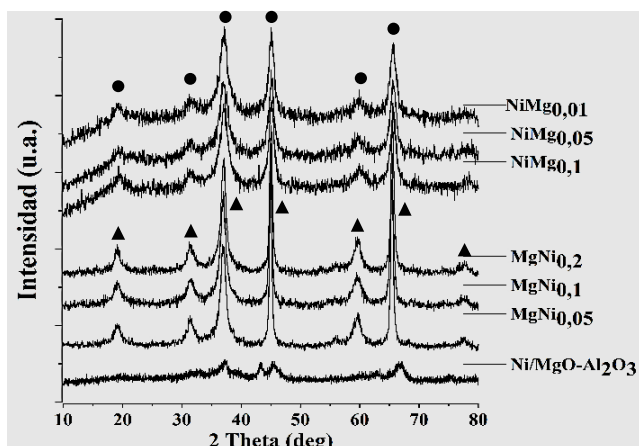
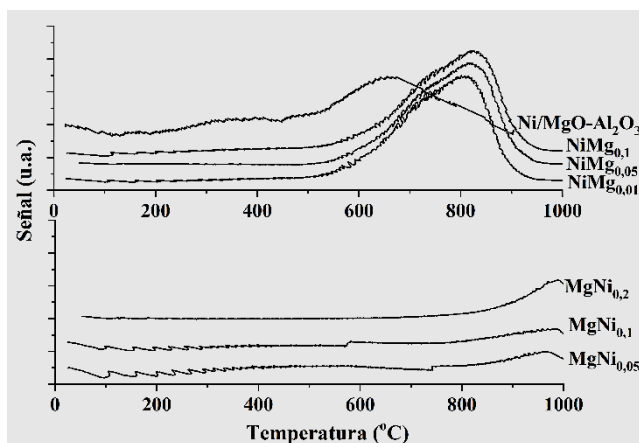
Los catalizadores utilizados para el reformado de etanol con vapor de agua (ESR, por sus siglas en inglés) aún en la actualidad tienen el desafío de maximizar la selectividad a hidrógeno e inhibir la formación de coque y la producción de CO. Los catalizadores más utilizados en esta reacción, son los basados en Ni, ya que no tienen precios tan elevados como el caso de los metales preciosos y a su vez tienen una alta capacidad para romper el enlace C-C [1]. Sin embargo, estos catalizadores tienden a desactivarse debido al sinterizado de las partículas de Ni y la formación de C [2]. La reacción de reformado ocurre en general en paralelo a otras reacciones a través de las cuales se obtienen compuestos no deseados. Debido a los problemas planteados anteriormente surge la necesidad de realizar un diseño de los catalizadores con el fin de que estos sean activos, selectivos a la formación de H<sub>2</sub> y estables en la reacción. Para esto, el soporte juega un papel fundamental, uno de los más utilizados es Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la cual provee resistencia química y mecánica, así como también una elevada área superficial para favorecer la dispersión de la fase activa del catalizador. Es sabido que los soportes ácidos pueden promover la deshidratación del etanol a etileno que es una de las fuentes fundamentales de formación de coque [3]. Se ha sugerido la adición de elementos alcalinos (K, Mg, Ca) que neutralizan los sitios ácidos y reducen la formación de carbono al suprimir las reacciones de craqueo y polimerización, mejorando la estabilidad del catalizador [3]. Uno de los soportes básicos usados es el MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que tiene además una elevada estabilidad térmica [4, 5]. Las estructuras espinelas han sido ampliamente usadas en general como soportes, pero han sido muy poco usadas como catalizadores en este tipo de reacción debido a la baja reducibilidad.

En este trabajo se plantea estudiar diferentes estrategias de síntesis de manera de generar partículas con una gran interacción con el soporte que además contenga sitios básicos que eviten la formación de carbón. Para esto se estudiarán dos sistemas: uno en el que el Mg se encuentra impregnado en la superficie de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formando el composite de soporte y luego es anclada la fase activa Ni. Otro en el que el Mg se encuentra dentro de las estructuras espinelas Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0,01/0,05/0,1) y Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0,05/0,1/0,2).

## Experimental

Se sintetizaron los catalizadores tipo espinelas Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0,01/0,05/0,1, NiMg<sub>0,01</sub>, NiMg<sub>0,05</sub> y NiMg<sub>0,1</sub> respectivamente) y Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0,05/0,1/0,2, MgNi<sub>0,05</sub>, MgNi<sub>0,1</sub> y MgNi<sub>0,2</sub> respectivamente) por el método del citrato [6]. También se sintetizó el composite Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a través de la impregnación húmeda de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, seguido de hidroxilación con NH<sub>4</sub>OH a pH = 11,9 y finalmente la impregnación de dicho material con Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [7]. Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas como son: DRX, RTP, S<sub>BET</sub>, DTP-CO<sub>2</sub>, XPS y SEM. Los ensayos catalíticos se realizaron a 600 °C con una reducción previa de dichos catalizadores a 500 °C, con 50 ml/min de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> al 5 % durante 1 h. La relación molar agua:etanol utilizada fue de (5:1) con una WHSV de 10<sup>-3</sup> mliq/(mgcatmin) utilizando 0,05 mlmin<sup>-1</sup> de la mezcla reactiva en corriente de Ar. Las selectividades de los productos principales como H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub> se calcularon a través de la ecuación:  $S_i = \frac{n_i}{n_j} * 100$  donde n<sub>i</sub> es el número de moles del compuesto “i” producidos y n<sub>j</sub> es el número total de moles de los productos y la conversión de etanol se calculó por %Conv EtOH =  $\frac{(X_i - X_j)}{X_i} * 100$  donde X<sub>i</sub> son los moles iniciales de etanol y X<sub>j</sub> son los moles de etanol en productos.

## Resultados y discusión


**Figura 1:** Patrones de difracción de los catalizadores

**Figura 2:** Perfiles de reducción de los catalizadores NiM<sub>x</sub> el composite y MgNi<sub>x</sub>

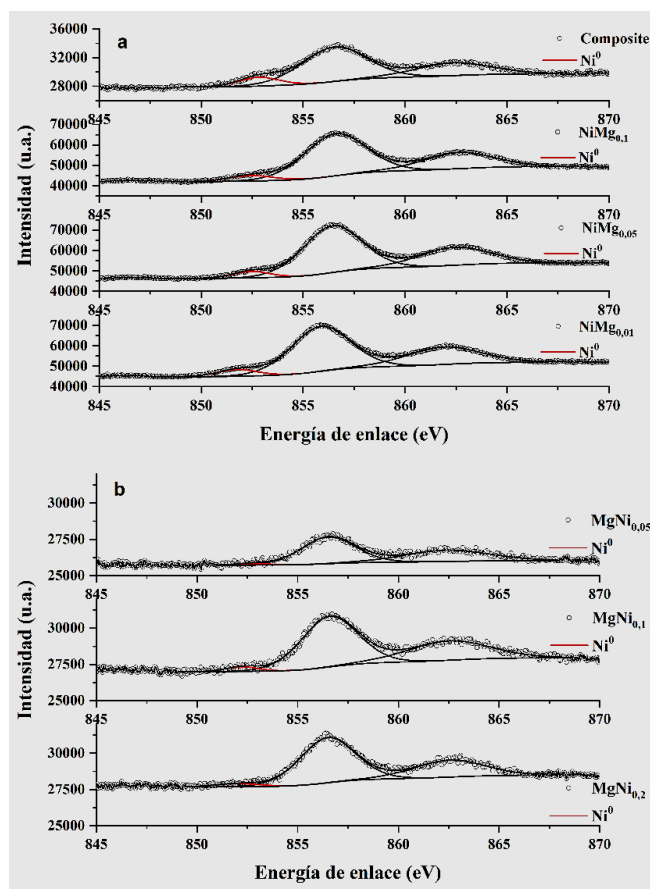
En este trabajo se utilizaron diferentes catalizadores, todos basados en Ni para asegurar una gran interacción de las partículas de Ni con el soporte, evitar el sinterizado de dichas partículas y a la vez facilitar una mayor dispersión metálica. En unos materiales las partículas de Ni son generadas in situ a partir de una estructura definida tipo espinela con diferentes grados de sustituciones de los elementos Ni y Mg. En este tipo de estructuras luego de la etapa de activación, las partículas de Ni migran hacia la superficie logrando un catalizador con una gran interacción de las partículas de Ni con el soporte [8]. Por otro lado, en el composite Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las partículas de Ni podrían ser ancladas mediante impregnación sobre un óxido mixto MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hidroxilado. El método de síntesis elegido para la obtención de las espinelas fue el método del citrato el cual se caracteriza por ser un precursor de materiales de elevada pureza y con superficies específicas adecuadas para ser utilizadas como catalizadores. La pureza de los materiales fue comprobada por estudios de DRX, figura 1. En cada caso solo se evidenció la presencia de las fases: (●) NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (96-900-1439) para NiMg<sub>x</sub> y (▲) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (96-900-5810) para MgNi<sub>x</sub>. En el caso de la espinela NiMg<sub>0,1</sub>, se observó además una señal correspondiente a MgO (96-900-6748)  $2\theta = 42,97$  y  $62,37^\circ$ . Las espinelas MgNi<sub>x</sub>

presentaron difractogramas con menor ruido lo cual es característico de sólidos con un mayor tamaño de cristalita como se observa en la tabla 1. Los tamaños fueron determinados utilizando la ecuación de Scherrer. Por otra parte, en el composite, se evidenció la presencia de las fases NiO (96-900-8694) con  $2\theta = 37,37, 43,42, 63,08$  y  $75,67^\circ$ , MgO (96-901-3247) con  $2\theta = 37,25, 43,28, 62,87$  y  $75,40^\circ$  y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pdf 100425) con  $2\theta = 37,6, 45,9$  y  $67,1^\circ$ .

**Tabla 1:** Composición de los catalizadores.

Catalizador	Tamaño cristalita (Å)	Área S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Contribución de la componente Ni <sup>0</sup> (%)	(% área)		
				Rango 110 - 120 °C	Rango 150 - 185 °C	Rango 225 - 275 °C
NiMg <sub>0,01</sub>	84	87	6.44	49.06	50.94	-
NiMg <sub>0,05</sub>	82	82	5.60	62.33	37.67	-
NiMg <sub>0,1</sub>	87	75	6.10	63.36	36.64	-
MgNi <sub>0,05</sub>	183	44	3.70	54.68	26.6	18.72
MgNi <sub>0,1</sub>	201	26	3.21	45.60	38.19	16.13
MgNi <sub>0,2</sub>	239	26	2.31	40.68	35.42	23.9
Composite	29	85	10.11	47.20	32.17	20.63

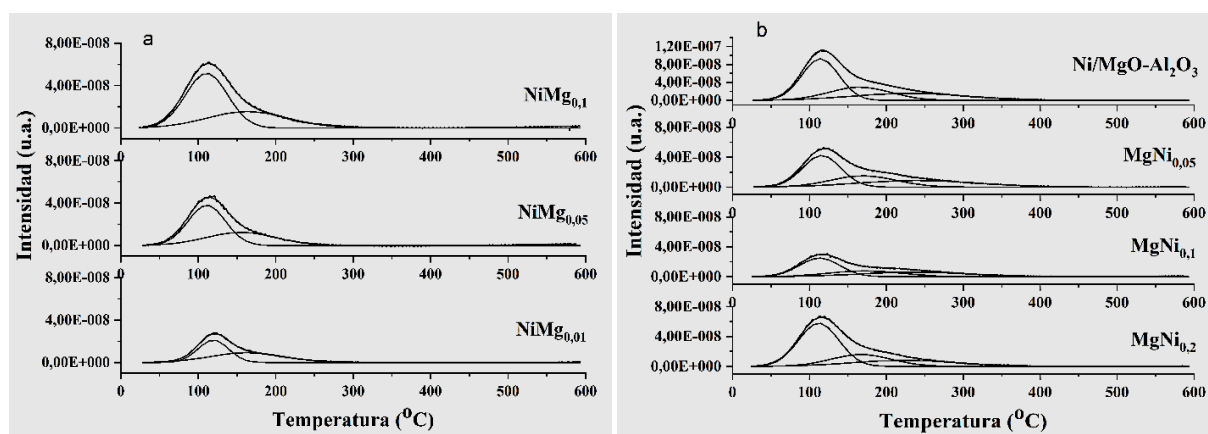
NiMg<sub>0,01</sub>, NiMg<sub>0,05</sub> y NiMg<sub>0,1</sub> presentaron mayores áreas superficiales con valores entre los 75 y 87 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, tabla 1. Las espinelas con mayores cantidades de Mg, MgNi<sub>x</sub>, presentaron valores de áreas entre



**Figura 3:** Deconvolución de la señal Ni2p3/2 de los catalizadores (a) NiMg<sub>x</sub> y el composite y (b) MgNi<sub>x</sub>

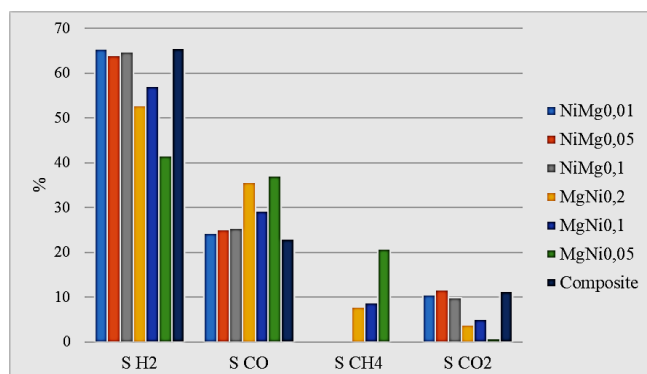
26 y 44 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Además, dentro de la familia de catalizadores NiMg<sub>x</sub>, se observó la misma tendencia a disminuir el área a medida que aumenta el contenido de Mg en los materiales. El composite presentó un valor relativamente alto de 85 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> lo que era esperable ya que fue sintetizado a partir de la impregnación de la fase activa sobre una gamma alúmina. Analizando la reducción de los materiales se puede corroborar también la pureza de estos compuestos, así como la posible generación de Ni metálico luego de este proceso. Los perfiles de reducción de todos los materiales se muestran en la figura 2. Todas las espinelas tuvieron una señal principal de reducción, la cual correspondería a la reducción de Ni que se encuentra dentro de las estructuras [9]. La señal aparece alrededor de los 800 y 840 °C en el caso de NiMg<sub>x</sub>. Estas señales presentan además hombros los cuales podrían estar indicando la presencia de Ni fuera de la estructura espinela, pero a su vez con una elevada interacción con el soporte. Para las espinelas que tienen como estructura base MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgNi<sub>x</sub>, se dificulta en gran medida la reducción ocurriendo casi a los 1000 °C. De forma general, en los RTP, la temperatura del máximo de reducción aumenta ligeramente con el aumento del contenido de Mg. De esta

forma se demuestra cómo a medida que aumenta la presencia de Mg en las estructuras estas se hacen más estables. En el composite se observó un pico con máximo de reducción a los 655 °C superior a lo esperado para catalizadores similares Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~ 450 °C) [10], lo que evidencia una fuerte interacción

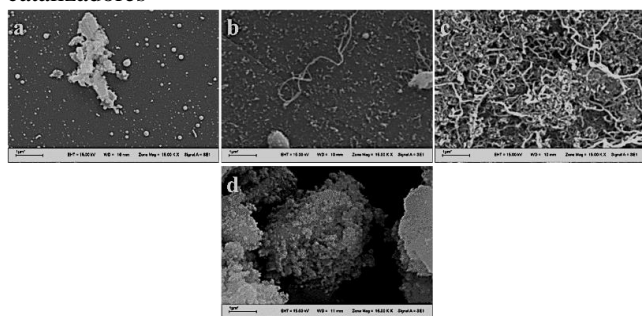


**Figura 4:** Perfiles de DTP-CO<sub>2</sub> (a) NiMg<sub>x</sub> y (b) MgNi<sub>x</sub> y el composite

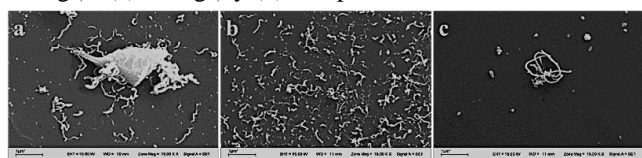
entre el metal y el soporte. La figura 3 a y b muestran los espectros correspondientes al Ni2p3/2 de los materiales, previamente reducidos a 500 °C por 1 h en mezcla de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> al 5 %, donde se determinó la contribución de tres componentes. Alrededor de los 856 eV, encontramos la señal principal que se atribuye al Ni como parte de la espinela o especies de NiO y alrededor de los 861 eV encontramos el



**Figura 5:** Resultados de los test catalíticos de los catalizadores

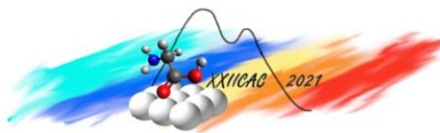


**Figura 6:** SEM de los catalizadores (a) NiMg<sub>0,01</sub> (b) NiMg<sub>0,05</sub> (c) NiMg<sub>0,1</sub> y (d) composite



**Figura 7:** SEM de los catalizadores (a) MgNi<sub>0,2</sub> (b) MgNi<sub>0,1</sub> y (c) MgNi<sub>0,05</sub>

pico satélite del Ni. El composite, NiMg<sub>0,01</sub>, NiMg<sub>0,05</sub> y NiMg<sub>0,1</sub> muestran claramente la presencia de Ni<sup>0</sup> superficial con la formación de un pico a los 852 eV [11, 12]. Para los catalizadores MgNi<sub>x</sub> dicha señal es menos intensa, pero si se puede notar un pequeño hombro a esta energía de enlace. La contribución de Ni<sup>0</sup> en la señal de Ni2p<sub>3/2</sub> se presenta en la tabla 1. Se puede ver que la mayor contribución de Ni<sup>0</sup> la tiene el composite, seguido por las espinelas NiMg<sub>x</sub> y finalmente con un valor muy bajo se encuentran las espinelas MgNi<sub>x</sub>. Estos resultados indican una menor reducibilidad de las especies de Ni en los catalizadores MgNi<sub>0,05</sub>, MgNi<sub>0,01</sub> y MgNi<sub>0,2</sub> como se observó por RTP, lo cual podría afectar la eficiencia en esta reacción. Uno de los precursores del carbón es el etileno que se produce por la presencia de los sitios ácidos sobre el catalizador. Por esto se decidió estudiar la incorporación de un catión básico, el Mg, en los diferentes sólidos sintetizados. La basicidad de los materiales se determinó por DTP-CO<sub>2</sub>, figuras 4a y 4b. Las señales de desorción de las espinelas NiMg<sub>x</sub> se pudieron deconvolucionar en dos picos los cuales presentan máximos de desorción en los rangos de temperatura de 110 - 120 °C y 150 - 185 °C correspondientes a sitios básicos débiles y moderados, respectivamente. MgNi<sub>x</sub> y el composite presentan además de estas señales, la contribución de otro máximo en el rango de temperaturas de 225 - 275 °C demostrando la existencia de fuertes sitios básicos en sus superficies [13]. La tabla 1 muestra el % en área que representa la contribución de la señal de cada rango de temperaturas a la señal general de cada compuesto. De forma general es evidente que a medida que se aumenta el contenido de Mg en los compuestos, estos aumentan sus propiedades básicas. Luego de estudiar todos los catalizadores se analizaron sus desempeños catalíticos. La figura 5 muestra los resultados de los test catalíticos realizados sobre los catalizadores. Con estos test se determinó para las espinelas NiMg<sub>0,01</sub>, NiMg<sub>0,05</sub> y NiMg<sub>0,1</sub> una selectividad a H<sub>2</sub> de 65,33, 63,87 y 64,66 % respectivamente. Estas selectividades a H<sub>2</sub> son mayores que las determinadas para las espinelas MgNi<sub>0,05</sub>, MgNi<sub>0,1</sub> y MgNi<sub>0,2</sub> que presentaron valores de 52,73, 57,06 y 41,56 % respectivamente. Como se puede ver, aunque el composite contiene la misma cantidad de Ni que la espinela MgNi<sub>0,2</sub>, tuvo una selectividad a H<sub>2</sub> levemente superior a las espinelas de mejores resultados, 65,6 %. Esto se debe a la disposición del Ni en dichos materiales para garantizar su reducción. La mayor contribución de Ni<sup>0</sup> superficial del composite sobre MgNi<sub>0,2</sub> (10,11 % > 2,31 %) es un indicativo de esto. MgNi<sub>0,05</sub>, MgNi<sub>0,1</sub> y MgNi<sub>0,2</sub> resultaron tener mayor selectividad a los compuestos no deseados como son CO y CH<sub>4</sub>. Dentro de la familia de espinelas NiMg<sub>0,01</sub>, NiMg<sub>0,05</sub> y NiMg<sub>0,1</sub>, la selectividad a CO se ve ligeramente favorecida con el aumento del contenido de Mg en las estructuras (24,24, 25,05 y 25,44 % respectivamente). NiMg<sub>0,01</sub>, NiMg<sub>0,05</sub> y NiMg<sub>0,1</sub> presentaron una selectividad a CH<sub>4</sub> prácticamente nula al igual que el composite. Cabe señalar también, que en el caso del material MgNi<sub>0,05</sub> no se obtuvo una conversión completa de etanol como si sucedió con los demás catalizadores. También se detectó, en este caso, la presencia de acetaldehído como producto. La formación de C durante el proceso catalítico se determinó



a través de estudios pos test de SEM y semi-cuantitativos EDS. La figura 6 muestra las micrográficas obtenidas para NiMg<sub>0,01</sub>, NiMg<sub>0,05</sub> y NiMg<sub>0,1</sub> (a, b y c respectivamente). Para NiMg<sub>0,01</sub> la superficie es bastante limpia, con pequeños puntos y aglomerados. Según los resultados del análisis semi-cuantitativo fue detectada la presencia de Ni, O y Al. Además, se evidenció por esta técnica la presencia de C en este catalizador. Para el catalizador NiMg<sub>0,05</sub> figura 6b, se evidencia la presencia de C tipo filamentos lo cual se corresponde con lo determinado por EDS, la superficie se observó con mayor cantidad de filamentos que en el caso anterior. En el material NiMg<sub>0,1</sub> se puede ver una mayor presencia de C en comparación a las anteriores teniendo como referencia las imágenes obtenidas, figura 6c, dicha presencia se determinó también por EDS. Para el composite, figura 6d, no se observó la presencia de C. Se evidenció por EDS la presencia de Ni, Mg, Al, O y C, este último en pequeño porcentaje. En las imágenes obtenidas por SEM para MgNi<sub>0,2</sub>, MgNi<sub>0,1</sub> y MgNi<sub>0,05</sub> (figura 7 a, b y c respectivamente) se evidencia, la presencia de C tipo filamentos. Los estudios de EDS realizados a estas espinelas también demuestran la presencia de C. Las imágenes obtenidas para MgNi<sub>0,05</sub>, figura 7c muestran menor cantidad de C (de acuerdo a las imágenes analizadas). Como se pudo ver, en todos los casos se evidenció la presencia de C. Según las imágenes obtenidas por SEM y los resultados semicuantitativos se determinó, aunque no es concluyente, la menor presencia de C para los catalizadores NiMg<sub>0,01</sub> y el composite.

## Conclusiones

Las estrategias de síntesis propuestas para lograr una buena selectividad y baja formación de carbón resultaron adecuadas ya que se logró obtener dos buenos catalizadores por dos estrategias diferentes. Una, preparando un composite e impregnando el Ni sobre él y otra incluyendo el Mg en la estructura del óxido mixto donde está alojado el Ni. En el primer caso la mayor área superficial, mayor cantidad de sitios básicos y mayor disponibilidad de Ni fueron los responsables de la muy buena actividad catalítica, mientras que, en el segundo caso, la fuerte interacción de las partículas de Ni generadas in situ resultó beneficioso para lograr una buena disponibilidad de las partículas generadas sobre un soporte con una buena cantidad de sitios de basicidad media.

## Agradecimientos

Se agradece a la UNSL, CONICET y ANPCyT.

## Referencias

- [1] A. Morales-Marín, et al.; Appl. Catal. B: Environmental 244 (2019) 931-945.
- [2] T. Liang, et al.; Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017) 28233-28246.
- [3] A. Vizcaíno, et al.; Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008) 3489-3492.
- [4] N. Habibi, et al.; Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017) 24159-24168.
- [5] N. Habibi, et al.; Adv. Powder Technol. 28 (2017) 1249-1257.
- [6] P. Courty, et al.; Powder Technol. 7 (1973) 21-38.
- [7] F.N. Aguero, et al.; Catal. Today 133-135 (2008) 493-501.
- [8] M.M.V.M. Souza, et al.; Appl. Catal. A: General 272 (2004) 133-139.
- [9] M.L. Dieuzeide, et al.; Int. J. Hydrogen Energy 41 (2016) 157-166.
- [10] L. Wang, et al.; Appl. Catal. A: General 392 (2011) 248-255.
- [11] A.B. Mandale, et al.; J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 33 (1984) 61-72.
- [12] Z. Shang, et al.; Appl. Catal. B: Environmental 201 (2017) 302-309.
- [13] N. Hadian, et al.; J. Nat. Gas Chem. 21 (2012) 200-206.