

## Síntesis de óxidos mixtos sobre la base de MgNiAl: Aplicación al reformado de metano

### Synthesis of mixed oxides based on MgNiAl: Application to methane reforming

JUAN ÁLVAREZ, STEFANIE LANDAETA, JHOANNA MOLINA, EGLE PIETRI,  
MIREYA R. GOLDWASSER \*

Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Escuela de Química, Facultad de Ciencias,  
Universidad Central de Venezuela. Caracas 1040, Venezuela.

\*[mireya.goldwasser@ciens.ucv.ve](mailto:mireya.goldwasser@ciens.ucv.ve)

#### RESUMEN

Se estudió la síntesis de catalizadores nanoestructurados sobre la base de una serie de óxidos mixtos tipo hidrotalcita HTNiMgAl, HTNiMgAlX (X= Ru, Rh, Pt) y espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y su aplicación al reformado seco de metano con CO<sub>2</sub> para producir gas de síntesis a 973K y presión atmosférica, en un sistema de flujo continuo. Los sólidos se sintetizaron por el método de co-precipitación con urea usando los óxidos mixtos como precursores catalíticos con la finalidad de favorecer la formación de nanopartículas para optimizar la actividad catalítica y reducir la desactivación del catalizador por formación de carbón. Los sólidos sintetizados se caracterizaron mediante técnicas físico-químicas tales como análisis químico (AES-ICP), análisis térmico (TGA-DSC), difracción de rayos X (DRX) y área específica BET. En las condiciones de reacción utilizadas, los sólidos HTNiMgAlRu y la espinela promovida con 1% de Ru mostraron el mejor desempeño catalítico, con baja formación de carbón.

**Palabras Claves:** Espinelas, gas de síntesis, hidrotalcitas, reformado de metano.

#### ABSTRACT

The Synthesis of a series of nano-structured catalysts was studied based on the use of hydrotalcite type mixed oxides HTNiMgAl, HTNiMgAlX (X = Ru, Rh, Pt) and NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel and its performance in the dry reforming of methane with CO<sub>2</sub> to produce synthesis gas at 973K and atmospheric pressure in a continuous flow system. The solids were synthesized by the co-precipitation method with urea using the mixed oxides as catalyst precursors in order to favor formation of nanoparticles to optimize catalytic activity and reduce catalyst deactivation by carbon formation. Physicochemical techniques such as chemical analysis (ICP-AES), thermogravimetric analysis (DSC-TGA), X-ray diffraction (XRD) and BET specific surface area were used to characterize the solids. Under the reaction conditions used, the catalysts HTNiMgAlRu and the 1% Ru promoted spinel showed the best performance, with low carbon formation.

**Keywords:** Hydrotalcites, methane reforming, spinels, syngas.

#### INTRODUCCIÓN

El gas natural es una de las fuentes de energía no renovables más importantes, su composición varía según su procedencia, siendo el metano su componente mayoritario (70-90%). Se considera como uno de los combustibles más limpios ya que su uso produce menos CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> que otras fuentes fósiles; adicionalmente, posee el más bajo contenido de C/H limitando así, los efectos negativos sobre el medio ambiente. Debido a sus grandes reservas, bajo costo (técnico y financiero), compatibilidad medioambiental y alto contenido de metano, el gas natural es la materia prima más eficiente para la producción alternativa de energía y para la obtención, directa o indirecta, de productos finales de alto valor agregado.

© Sociedad Venezolana de Catálisis. Todos los derechos reservados. Para permiso, envíe un correo electrónico a: [sociedadvenezolanacatalisis@gmail.com](mailto:sociedadvenezolanacatalisis@gmail.com)

Dentro de las reacciones actualmente más estudiadas para la obtención de gas de síntesis, la reacción de reformado de metano con  $\text{CO}_2$  es una de las principales ya que no solo a través de ella se obtiene gas de síntesis con una relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  adecuada para la síntesis de productos de mayor valor agregado, sino que además, contribuye a la disminución de las concentraciones de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, lo cual repercute directamente sobre la contaminación y calidad del aire (1-3).

En esta investigación se llevó a cabo la síntesis de óxidos mixtos tipo hidrotalcita, se estudiaron los efectos de la sustitución parcial de Ni por Mg y la incorporación de metales de metales nobles en la estructura, para ser utilizados como precursores catalizadores en el reformado seco del metano. Los sólidos se sintetizaron por el método de co-precipitación con urea, generándose estructuras cristalinas en la cual están la fase activa que al colapsar la estructura con la finalidad de favorecer la formación de nanopartículas para optimizar la dispersión metálica, la actividad catalítica y reducir la desactivación del catalizador por formación de carbón.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Preparación de los catalizadores.** Los precursores catalíticos se sintetizaron mediante el método de co-precipitación con urea (4). Se prepararon soluciones mixtas con los nitratos, de los precursores según el sólido a sintetizar. Para las hidrotalcitas (HT), se utilizaron las siguientes relaciones:  $\text{Al}/(\text{Mg}+\text{Ni}+\text{Al})=0,25$ ,  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ni})=0,5$  y  $\text{Urea}/(\text{Mg}+\text{Ni}+\text{Al})=4$ . Además, el 1% de Ni dentro de la estructura HTNiMgAl se sustituyó por metales nobles tales como Rh, Ru y Pt. Para las espinelas  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , la relación de nitratos se eligió de manera de mantener las relaciones  $\text{Al}/\text{Ni}=1,2,4$ ,  $\text{Urea}/(\text{Ni}+\text{Al})=4$ , y  $\text{agua/etilenglicol}=1/4$ . Adicionalmente, se preparó una espinela con 1% de Ru y relación  $\text{Al}/(\text{Ni}+\text{Ru})=4$ . Estas soluciones se llevaron a reflujo a 363K durante 48 horas y posteriormente se realizó el filtrado y lavado. El gel resultante se secó a 393K por 12 h y se calcinó por 6 horas, las HT a 1073K y las espinelas a 1173K. Los catalizadores soportados se sintetizados mediante el método de impregnación por humedad incipiente, disolviendo la cantidad de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  apropiada y dicha solución fue adicionada gota a gota sobre la espinela correspondiente. El sólido obtenido se secó en estufa durante 12 horas a 120° C y se calcinó a 500 °C por 5 horas en atmósfera de aire en una mufla.

**Actividad catalítica.** El reformado de metano con  $\text{CO}_2$  se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable a 973K y 1 atm, bajo régimen de flujo continuo utilizando una relación de  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 1:1:8$ . Todos los sólidos se redujeron *in situ* bajo en flujo de  $\text{H}_2$  (25 ml/min, 5 h.) antes de llevar a cabo la reacción de reformado. Los productos de reacción y los reactivos excedentes se analizaron en línea haciendo uso de un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Klarus 500, provisto de una columna carbosieve II, para el análisis de gases permanentes.

**Caracterización de los catalizadores.** Los sólidos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas fisicoquímicas, mediante difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro marca PANalytical Xpert Pro con las siguientes condiciones: ánodo de Cu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) operado a 45 kV-40 ms, con un tamaño de paso  $0,02^\circ$ , tiempo de paso de 40s, en un rango de  $5^\circ$ - $90^\circ$  en  $2\theta$ . Los tamaños de partículas se calcularon a partir de la ecuación de Scherrer utilizando la reflexión en  $2\theta= 44,5^\circ$  del Ni (111) para la ampliación de la línea de mediciones, el área específica BET (mediante adsorción de  $\text{N}_2$  en un equipo Micromeritics

Tristar; para el análisis de la cantidad de carbón formado después de reacción se realizaron análisis termogravimétrico (ATG), empleando un equipo marca TA Instruments SDT 2960 DSC-TGA. El análisis se realizó en atmósfera de aire.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio por DRX mostró que los sólidos tipo espinela presentan fases cristalinas bien definidas, de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  con estructura cúbica y de  $\text{NiO}$ , sugiriendo la presencia de un material homogéneo de alta cristalinidad. Los sólidos tipo HT mostraron un patrón de difracción constituido esencialmente por una mezcla de óxidos de  $\text{MgNiO}_2$  y  $\text{NiO}$ . No se observaron picos de difracción correspondientes al óxido de metal noble, atribuido a que este se encuentra formando partículas muy pequeñas debido a su bajo contenido (1%). Todos los sólidos mostraron la fase  $\text{NiO}$  independientemente de la relación Al/Ni utilizada, y la intensidad de las señales de DRX correspondientes disminuye al aumentar la relación Al/Ni (Figura 1).

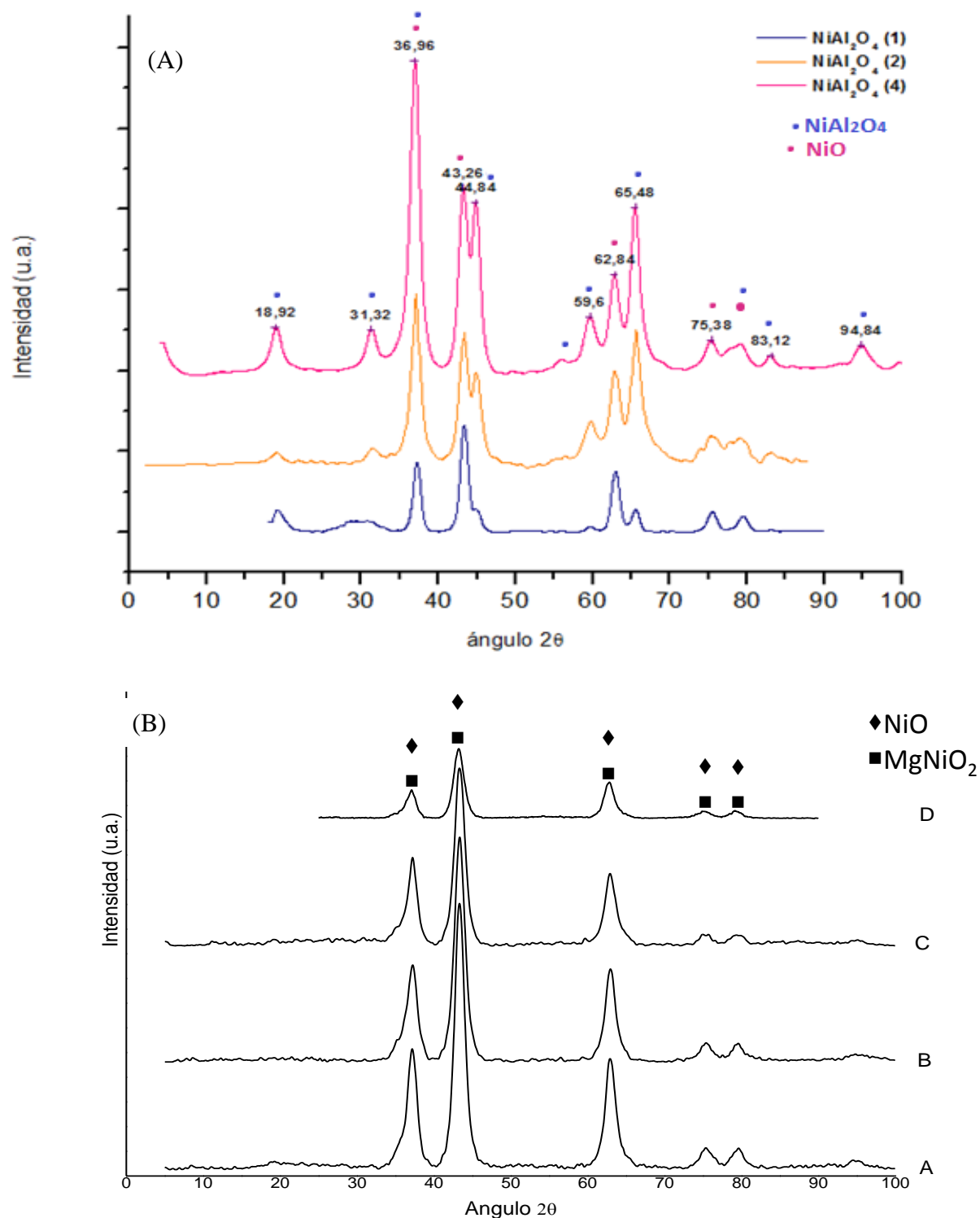
El método de co-precipitación con urea produjo sólidos mesoporosos con isothermas de adsorción-desorción tipo IV típicas de estos sólidos (no mostradas). Los resultados de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), fases presentes y tamaño de partículas para los sólidos calcinados se resumen en la tabla 1. Los sólidos tipo HT presentaron altas áreas específicas, similares a las reportadas por Vaccari y col (5), mientras que el área específica de las espinelas, se incrementa al aumentar la relación Al/Ni, en concordancia con lo reportado por Almanza y col. (6). No se observan diferencias significativas en los valores de tamaño de partícula obtenidos para los diferentes sólidos. Las HT modificadas, no presentan diferencias en el tamaño obtenido con respecto a la estructura original, lo cual se podría atribuir a la coincidencia de sus fases principales una vez calcinadas, como se observó por DRX. El diámetro de partícula de las espinelas muestra una ligera tendencia a disminuir al aumentar la relación Al/Ni, asociado a un menor grado de sinterización durante la calcinación, debido a la menor disponibilidad de  $\text{NiO}$  dentro de los sólidos.

**Tabla 1.** Difracción de rayos X, Área superficial y tamaño de partícula de los sólidos sintetizados.

Precursor Catalítico	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	DRX (Fases)	Dp (nm)
HT-NiMgAl	122	$\text{MgNiO}_2$ , $\text{NiO}$ , $\text{NiAl}_2\text{O}_4$	7
HT-NiMgAlRh	133	$\text{MgNiO}_2$ , $\text{NiO}$ , $\text{NiAl}_2\text{O}_4$	7
HT-NiMgAlRu	141	$\text{MgNiO}_2$ , $\text{NiO}$ , $\text{NiAl}_2\text{O}_4$	7
HT-NiMgAlPt	123	$\text{MgNiO}_2$ , $\text{NiO}$ , $\text{NiAl}_2\text{O}_4$	6
$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ (1)*	57	$\text{NiO}$ , $\text{NiAl}_2\text{O}_4$	9
$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ (2)*	91	$\text{NiO}$ , $\text{NiAl}_2\text{O}_4$	8
$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ (4)*	93	$\text{NiO}$ , $\text{NiAl}_2\text{O}_4$	6
$\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ (4)*	96	$\text{NiO}$ , $\text{NiAl}_2\text{O}_4$	5
$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ (4)* imp. 5% Ni	77	$\text{NiO}$ , $\text{NiAl}_2\text{O}_4$	5

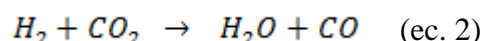
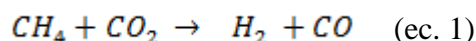
\*El número entre paréntesis se refiere a la relación Al/Ni

Los resultados de las pruebas catalíticas obtenidos en el reformado seco de  $\text{CH}_4$  con  $\text{CO}_2$  después de 12 h de reacción, se muestran en la tabla 2. Se observa que todos los sólidos mostraron conversiones casi constantes en el tiempo, con poca desactivación durante la reacción.



**Figura 1.** Difractograma de los sólidos calcinados: (A) tipo espinelas, (B) Hidrotalcitas: (A) HTNiMgAlPt Cal., (B) HTNiMgAlRu Cal., (C) HTNiMgAlRh Cal., (D) HTNiMgAl Cal.

Todos los sólidos estudiados muestran conversiones de CO<sub>2</sub> mayores que la conversión de CH<sub>4</sub>, y una relación H<sub>2</sub>/CO <1, indicando que además de la reacción de reformado (ec. 1) parcialmente está ocurriendo la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (ec. 2).



La introducción de metales nobles en las HT aumenta la actividad catalítica, siendo mayor para el catalizador con Pt, mientras que el catalizador con Ru presentó menor deposición de carbón después de la reacción.

**Tabla 2.** Actividad Catalítica de los sólidos sintetizados.

Precursor Catalítico	Conversión (%)		Relaciones molares		Cantidad de carbón (mgC/mgCat)
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	
HT-NiMgAl	63	73	0,74	0,84	0,62
HT-NiMgAlRh	63	72	0,76	0,88	0,61
HT-NiMgAlRu	65	76	0,76	0,86	0,36
HT-NiMgAlPt	81	85	0,80	0,95	0,53
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	54	67	0,71	0,81	0,43
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2)	50	60	0,78	0,87	0,31
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (4)	51	61	0,70	0,81	0,24
NiRuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (4)	54	62	0,79	0,87	0,22
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (4) imp. 5% Ni	61	66	0,76	0,93	0,31

$m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ ,  $T_{\text{reac.}} = 973\text{K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 1:1:8$ ,  $\text{VE} = 480 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ; tiempo = 12 h,

Para la serie de las HT el catalizador que generó menor cantidad de carbón después de reacción en relación a la estructura original (42% menor cantidad de carbón) es aquel donde se sustituyó el 1% de Ni por Ru. El resultado encontrado sobre cantidad de carbón, pareciera estar acorde con los resultados obtenidos en el análisis químico, sobre la cantidad de metal noble encontrada en cada HT. Según estos análisis el orden de metal noble intercambiado en la estructura es: Ru > Pt > Rh, el cual sigue un orden inverso a la cantidad de carbón generada sobre los catalizadores: Rh > Pt > Ru. Este hecho indica que el introducir un metal noble dentro de la estructura de la HT no solamente favorece la reducción del Ni de una manera más rápida y eficiente a través del efecto spillover, sino además lo mantiene reducido durante la reacción.

En el caso de las espinelas se observó que al aumentar la relación Al/Ni disminuye la actividad catalítica, así como la cantidad de carbón producido, este comportamiento es esperable por estar relacionado con la disponibilidad de centro activos en el catalizador. Al impregnar la espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con Ni se observa un ligero aumento en la actividad catalítica, sin embargo, la mayor presencia de Ni extra estructura origina un incremento en la formación de carbón. Finalmente, al sustituir en la espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1% de Ni por Ru se logra mejorar la actividad y disminuir la cantidad de carbón. La tendencia a formar carbón no solo depende de la cinética de la reacción, de las condiciones de operación y del diseño del reformador (7), sino que siendo la formación de carbón una reacción de polimerización, se ve afectada por el tamaño de partícula, como se evidencia para el sólido NiRuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (4).

## CONCLUSIONES

El uso del método de co-precipitación con urea permite la obtención de hidrotalcitas y espinelas con altas áreas específicas, diámetros de partículas pequeños, y con buen desempeño catalítico en la reacción de reformado de metano con CO<sub>2</sub>. Para las series de las hidrotalcitas el sólido HTNiMgAlRu mostró el mejor desempeño catalítico, mientras que para los sólidos tipo espinela fue el sólido NiRuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (4).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del Proyecto de Ley Orgánica de Ciencia y Tecnología (LOCTI), a través del proyecto LOCTI P 18, 2008-2010.

## REFERENCIAS

1. M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, A. Griboval-Constant, G. Leclercq. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 228 (2005) 325-331.
2. I. Rivas, J. Álvarez, E. Pietri, M.J. Pérez Zurita, M.R. Goldwasser. *Cat. Today* 149 (2010) 388-393.
3. G. Valderrama, C. Urbina de Navarro, M.R. Goldwasser. *J. Power Sourc.* 234 (2013) 31- 37.
4. M. Adachi-Pagano, C. Forano, J.P. Besse. *J. Mater. Chem.* 13 (2013) 1988-1993.
5. F. Cavanni, F. Trifiró, A. Vaccari. *Appl. Catal.* 11 (1991) 173-301.
6. A. Almanza, J.S. Valencia. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 43 (2004) 613-619.
7. H. Oudghiri-Hassani, S. Rakass, N. Abatzoglou, P. Rowntree. *J. Power Sourc.* 171 (2007) 850-855.