

Rev. Colomb. Quím., 2011, 40(1):105-123

SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE Ni/ZnO/Al₂O₃ PARA LA REACCIÓN WGS A TRAVÉS DEL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y CATALÍTICAS DE Ni/ZnO Y Ni/Al₂O₃

SYNTHESIS OF Ni/ZnO/Al₂O₃ CATALYSTS FOR THE WGS REACTION FROM THE STUDY OF STRUCTURAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF Ni/ZnO AND Ni/Al₂O₃

SÍNTESE DE CATALISADORES DE Ni/ZnO/Al₂O₃ PARA A REACÇÃO WGS MEDIANTE O ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CATALÍTICAS DE Ni/ZnO E Ni/Al₂O₃

Edgardo Meza Fuentes^{1,2}, Maria do Carmo Rangel¹

Recibido: 29/11/10 – Aceptado: 29/04/11

RESUMEN

El uso del hidrógeno para la generación de energía ha renovado el interés por la reacción WGS. Los catalizadores usados para acelerar esta reacción requieren condiciones especiales de reducción, lo que dificulta su aplicación en celdas combustibles para la producción de energía. En este trabajo se sintetizaron catalizadores de níquel soportado en óxido de cinc o aluminio usando un diseño factorial 3² en el caso de los materiales con cinc. Los resultados obtenidos se emplearon en la síntesis de sólidos trimetálicos de níquel, cinc y aluminio en las condiciones más propicias para garantizar mejor actividad y selectividad. Los sólidos fueron caracterizados por EDX, DRX, TPR y evaluados en la reacción WGS a 260 °C. Se observó la incorporación de los cationes

Zn²⁺ y Al³⁺ en la red del NiO, lo que disminuye su reducibilidad con hidrógeno. Los materiales que contenían cinc fueron 100 % selectivos para la reacción WGS. En la evaluación de los catalizadores con níquel y aluminio hubo formación de metano; sin embargo, este compuesto no fue observado durante la evaluación catalítica de los sólidos trimetálicos. Los catalizadores más activos fueron aquellos calcinados en temperaturas más bajas y con las menores cantidades de cinc.

Palabras clave: hidrógeno, níquel, WGS, selectividad.

ABSTRACT

The use of hydrogen for power generation has again awaken the interest in the WGS reaction. The catalysts used to ac-

1 Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. Campus Universitário de Ondina, Federação, 40 170-280, Salvador, Bahia, Brasil.

2 Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Cartagena, Colombia. edmeza76@gmail.com

celerate this reaction need special conditions of reduction. This limits their application in fuel cells for energy production. In this work, nickel catalysts-supported in zinc oxide or aluminum oxide were synthesized by using a 3^2 factorial design with materials containing zinc. The results were used for the synthesis of trimetallic solid containing nickel, zinc and aluminum, in the most favorable conditions to ensure high activity and selectivity. The solids were characterized by EDX, XRD, TPR and evaluated in the WGS reaction at 260 °C. The incorporation of Zn^{2+} and Al^{3+} cations was observed in the lattice of NiO. This phenomenon affects the reducibility of these materials with hydrogen. The materials containing zinc were of 100 per cent selectivity for the reaction under study. In the case of nickel and aluminum catalysts, methane formation was observed, but this species was not detected in the trimetallic catalysts. The catalytic activity of trimetallic materials is consistent with the trends in bimetallic nickel-zinc or nickel-aluminum materials. The most active catalysts were those calcined at the lowest temperatures with the smallest amounts of zinc.

Key words: Hydrogen, nickel, WGS, selectivity.

RESUMO

O uso do hidrogênio para a geração de energia tem renovado o interesse pela reação WGS. Os catalisadores usados para acelerar esta reação requerem condições especiais de redução. Isso dificulta a sua aplicação em células combustíveis para a geração de energia. Neste trabalho se sintetizaram catalisadores baseados em

níquel suportado em óxido de zinco ou alumínio, usando um desenho fatorial 3^2 no caso dos materiais contendo zinco. Os resultados obtidos foram usados para a síntese de sólidos tri-metálicos contendo níquel, zinco e alumínio nas condições ótimas para aumentar a atividade e seletividade dos materiais. Os sólidos foram caracterizados pelas técnicas EDX, DRX, TPR e avaliados na reação WGS a 260 °C. Observou-se a incorporação dos cátions Zn^{2+} e Al^{3+} na rede do NiO, o que diminui a redução dos sólidos com hidrogênio. Os sólidos contendo zinco foram 100% seletivos para a reação em estudo. Na avaliação dos catalisadores contendo níquel e alumínio ocorreu a formação de metano, no entanto esta espécie não foi observada na avaliação catalítica dos sólidos tri-metálicos. Os catalisadores mais ativos foram os calcinados nas temperaturas mais baixas e com menores quantidades de zinco.

Palavras-chave: hidrogênio, níquel, WGS, seletividade.

INTRODUCCIÓN

La reacción de desplazamiento del vapor de agua (WGS, *water gas shift*), usada industrialmente para la purificación del hidrógeno producido a través de la reforma de metano, ha recibido especial atención en los últimos años debido al uso del hidrógeno en las celdas combustibles (1-9). A escala industrial, la reacción WGS se acelera sobre catalizadores de hierro o de cobre; sin embargo, estos materiales presentan limitaciones fisicoquímicas que los restringen a ser usados en condiciones especiales de temperatura de forma que se garantice una elevada conversión y que se evite la sinterización de los cata-

lizadores. Estos materiales presentan el inconveniente de no poder usarse en dispositivos de pequeño porte como las celdas combustibles, debido a las condiciones especiales de reducción en que los precursores de los catalizadores industriales son comercializados, los cuales se encuentran en la forma de hematita/óxido de cromo ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$), en el caso de los materiales de hierro, en los que el óxido de cromo actúa como un promotor que disminuye la sinterización del óxido de hierro, y en la forma de óxido de cobre soportado en los óxidos de cinc y aluminio ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), en los que el óxido de cinc se desempeña como un agente que contribuye a la actividad catalítica y que ayuda a prevenir el envenenamiento con compuestos de azufre, mientras que el óxido de aluminio actúa como un soporte que le confiere a los sólidos mayor área superficial específica y resistencia térmica (1,2,10). Estas limitaciones han motivado la investigación de nuevos sólidos que puedan aplicarse en la reacción WGS, entre los que se destacan los catalizadores de hierro-cobre (3-5), oro, níquel y cerio (11-13). Entre estos catalizadores, apenas los sólidos a base de níquel pueden ser preparados en condiciones que no requieren cuidados especiales de síntesis y de reducción. Pueden obtenerse fácilmente a través de la reducción del óxido de níquel. Estas facilidades y su relativo bajo costo convierten este elemento en una de las alternativas más viables para catalizar la reacción WGS (1,13). En este trabajo se sintetizaron catalizadores a base de níquel que contienen en su composición óxido de cinc u óxido de aluminio, los dos más usados para mejorar la actividad y la resistencia de los catalizadores comerciales a base de cobre. El

efecto de la composición de los sólidos y la temperatura de calcinación fue observado a través de la metodología estadística de superficies de respuesta en el caso de los sólidos a base de níquel y cinc, la cual se usó para optimizar la síntesis de catalizadores trimetálicos que contienen níquel, cinc y aluminio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los catalizadores

Los precursores de los catalizadores fueron sintetizados a través de la coprecipitación simultánea de hidróxidos de níquel, cinc o aluminio a partir de los nitratos de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de cinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) con hidróxido de amonio. Durante este paso, se adicionaron simultáneamente soluciones individuales de los nitratos en un vaso de precipitado con 600 mL de agua destilada usando una bomba peristáltica, junto con el hidróxido de amonio, controlando el pH entre 9,2 y 9,5. La solución resultante fue calentada a 90 °C y mantenida en agitación hasta un pH de 8,2. Los materiales precipitados fueron filtrados y lavados con agua destilada; seguidamente fueron secados a 80 °C por 24 horas y calcinados a temperaturas de 300, 500 y 750 °C usando un flujo de aire de 100 mL/min. Para efectos de comparación en los resultados de difracción de rayos X con el óxido de níquel presente en los sólidos calcinados, se usó una muestra de referencia de NiO preparada a partir de la calcinación de hidróxido de níquel a 500 °C.

Se prepararon tres tipos de catalizadores. Los primeros conteniendo níquel y cinc, con relaciones molares de $\text{Ni}/\text{Zn} =$

0,5, 1,0 y 1,5, y calcinados a 300, 500 y 750 °C usando un diseño factorial 3^2 . La relación molar Ni/Zn y la temperatura de calcinación están en los tres niveles ya mencionados. También se prepararon tres sólidos que contienen níquel y aluminio con la relación molar Ni/Al = 0,5, calcinados a 300, 500 y 750 °C. Los resultados de actividad catalítica obtenidos del diseño factorial de los materiales con níquel y cinc, observados en la superficie de respuesta obtenida por el método de los mínimos cuadrados ponderados y la tendencia mostrada por los materiales con níquel y aluminio fueron usados para optimizar las condiciones de síntesis de materiales trimetálicos a base de níquel, cinc y aluminio. En el método de los mínimos cuadrados ponderados usado en este estudio se le asignó a cada punto una ponderación inversamente proporcional a la varianza correspondiente a cada uno de los datos (14) de forma que la superficie correspondiese a los datos reales. La técnica de superficie de respuesta también fue usada para observar la dependencia del tamaño de partícula con respecto a la relación molar Ni/Zn y la temperatura de calcinación del óxido de níquel (NiO) y del níquel metálico (Ni⁰) formados durante la calcinación y posterior reducción de los catalizadores que contienen níquel y cinc.

Caracterización de los catalizadores

Los sólidos calcinados fueron caracterizados por espectrometría de dispersión de rayos X (EDX), difracción de rayos X (DRX) y reducción termoprogramada (TPR); posteriormente, fueron evaluados en la reacción WGS a 260 °C.

Para la determinación de los metales en los catalizadores se empleó la técnica

de energía dispersiva de rayos X. Los análisis fueron realizados en un equipo marca Shimadzu modelo EDX-700HS usando las bandas de emisión Al K α (1,48 KeV), Ni K α (7,97 KeV) y Zn K α (9,57 KeV).

Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos en un equipo Shimadzu modelo XDR-600, en el intervalo 10-80 (2 θ) grados y paso de 0,02°, usando radiación Cu K α generada a 40 kV y 30 mA.

Los estudios por reducción termoprogramada fueron realizados en los catalizadores trimetálicos. Estos análisis se efectuaron en un equipo Micromeritics modelo TPD/TPR 2900 Analyser desde 30 hasta 800 °C, usando una mezcla reductora de 5% H₂/N₂ y rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Evaluación catalítica

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción WGS a 260 °C. Antes de la evaluación catalítica 0,1 g de catalizador, fueron reducidos a 420 °C usando un flujo de 100 mL/min de hidrógeno puro durante 1 h. Estas condiciones fueron establecidas después de realizar estudios previos de reducción en el intervalo de 380 a 500 °C en los sólidos de NiO/Al₂O₃, en los cuales se determinó que la temperatura más apropiada de reducción es 420 °C.

El gas usado durante la reacción WGS estaba constituido de una mezcla patrón de 3% de CO, 15% de CO₂, 22% de N₂ y 60% de H₂, concentraciones de gases iguales a las usadas industrialmente para la reacción WGS a bajas temperaturas. La relación vapor de agua/mezcla patrón fue 0,8 y el flujo de la mezcla fue 150

mL/min. Los productos de la reacción se cuantificaron con un cromatógrafo gaseoso marca TermoFinnigan modelo GC 2000, equipado con detectores TCD y FID. Las condiciones en que se ejecutó el test catalítico de los materiales de níquel fueron iguales a las de la evaluación catalítica de un catalizador comercial de cobre, reducido a 300 °C usando un flujo de 50 mL/min de H₂ durante 1 h. El resultado mostró una conversión de CO de $3,5 \times 10^{-4}$ moles/min·g. Durante los ensayos catalíticos, la concentración de la mezcla patrón fue verificada por cromatografía después de cada siete mediciones usando un bypass que permite seleccionar la dirección del flujo gaseoso entre el reactor catalítico y el cromatógrafo gaseoso. La relación del vapor de agua/mezcla patrón se controló mediante la temperatura de un saturador de agua en condiciones que permitieron el arrastre continuo del vapor de

agua por el paso de la mezcla gaseosa a través del saturador.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición química de los materiales constituidos por níquel, cinc o aluminio es mostrada en la Tabla 1. Los materiales presentaron valores próximos a los usados en las soluciones acuosas utilizadas para la síntesis de los materiales, a excepción de los materiales con relación molar Ni/Zn = 1,0, que mostraron valores 18% inferiores a los esperados.

Sólidos bimetálicos de níquel y cinc

Los difractogramas de rayos X de los materiales calcinados que contienen níquel y cinc se muestran en la Figura 1. Se observó la presencia de las fases óxido de níquel (JCPDS, 04-0835) y óxido de cinc (JCPDS, 05-0664) en todos los sólidos.

Tabla 1. Relaciones molares Ni/Zn y Ni/Al de las soluciones acuosas usadas para la síntesis de los precursores y valores encontrados en los sólidos después de calcinados, usando EDX

Muestra	Relación molar Ni/Zn (solución)	Relación molar Ni/Zn (sólido)	Relación molar Ni/Al (solución)	Relación molar Ni/Al (sólido)
Z05-300	0,5	0,53		--
Z05-500	0,5	0,53		--
Z05-750	0,5	0,51		--
Z10-300	1,0	0,81		--
Z10-500	1,0	0,82		--
Z10-750	1,0	0,83		--
Z15-300	1,5	1,6		--
Z15-500	1,5	1,6		--
Z15-750	1,5	1,6		--
A05-300		--	0,5	0,52
A05-500		--	0,5	0,49
A05-750		--	0,5	0,52

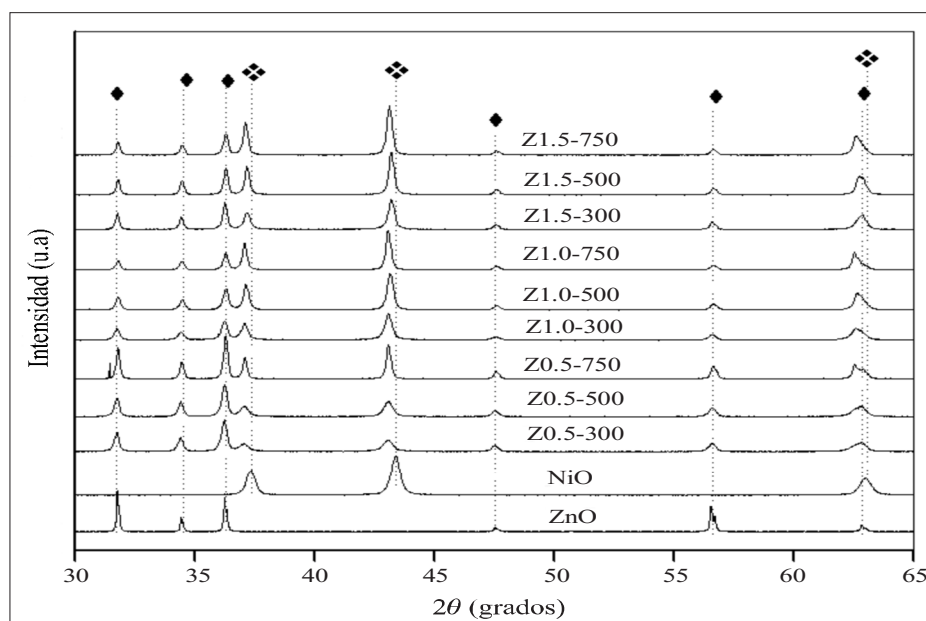


Figura 1. Difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados que contienen níquel y cinc. Los símbolos representan NiO (♦) y ZnO (✦), respectivamente. Los difractogramas de NiO y ZnO usados como referencia fueron sintetizados a partir de la calcinación de Ni(OH)_2 y Zn(OH)_2 a 500 °C en atmósfera de aire.

En todos los casos, los picos de difracción aparecen bien definidos, simétricos y estrechos, lo que indica el alto grado cristalino de las fases presentes (15). En el caso de los picos correspondientes al óxido de níquel (NiO), la intensidad de estos se incrementó frente a los del óxido de cinc (ZnO) a medida que aumentó el contenido de níquel.

La comparación del difractograma del sólido que contiene solo NiO con el resto de los materiales indica que los picos correspondientes al óxido de níquel presente en los sólidos con cinc se desplazan a menores valores de 2θ . Este fenómeno se observó con mayor intensidad en los sólidos con los contenidos más altos de cinc, calcinados a las temperaturas más elevadas, lo cual condujo al aumento del parámetro a de la celda cúbica del óxido de ní-

quel, como se observa en la Tabla 2. Este aumento en función del contenido de cinc sugiere la existencia de cationes Zn^{2+} en la celda cúbica del NiO. Este fenómeno se ha observado en trabajos reportados en la literatura, en los que se nota que la incorporación del Zn^{2+} en el retículo cristalino del NiO sigue un comportamiento lineal conforme a la ley de Vegard, con un incremento de los parámetros de red al aumentar el contenido de cinc (16,17). Esto se debe a que los cationes Zn^{2+} (0,74 Å) poseen un radio iónico ligeramente superior al radio iónico del Ni^{2+} (0,72 Å); además, los dos elementos tienen electronegatividades próximas y el mismo estado de oxidación. Estas propiedades, según las reglas de Hume-Rothery, posibilitan la incorporación parcial de la especie Zn^{2+} en los cristales de NiO.

Tabla 2. Parámetro de celda a , volumen de celda y diámetro de partícula de la fase óxido de níquel (NiO), calculadas a partir de los difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados que contienen níquel y cinc

Muestra	Parámetro a (Å)	Volumen de celda (Å ³)	Diámetro de partícula (nm)
NiO	4,17	72,5	----
Z0.5-300	4,20	74,0	19,3
Z0.5-500	4,20	74,0	21,8
Z0.5-750	4,20	74,0	42,3
Z1.0-300	4,19	73,6	26,6
Z1.0-500	4,19	73,6	32,7
Z1.0-750	4,20	74,0	40,6
Z1.5-300	4,18	73,1	31,7
Z1.5-500	4,18	73,1	38,0
Z1.5-750	4,19	73,6	38,0

En el caso de los picos correspondientes al ZnO no se observaron variaciones en los valores de los parámetros de celda de esta especie, lo cual indica que no se incorporan cationes Ni^{2+} en la red hexagonal del óxido de cinc.

El diámetro de partícula de los aglomerados de cristales de NiO en los sólidos mostrado en la Tabla 2 y en la Figura 2 se calculó usando el plano (2 0 0) que aparece en el valor de 2θ de aproximadamente $43,3^\circ$, y la Ecuación de Scherrer (Ecuación 1).

$$Dp = \frac{0,9\lambda}{\beta} \quad [1]$$

En la que λ corresponde a la longitud de onda usada en el análisis de difracción de rayos X ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ Å}$), β es el ancho en la altura media del pico y θ es el valor del ángulo en que aparece el pico usado para el cálculo.

Se observó que el diámetro de partícula aumentó con la temperatura, producto

de la sinterización térmica que ocasiona el crecimiento de las partículas de NiO. Las partículas más pequeñas, se observaron en los materiales con menor contenido de níquel y calcinados a 300 y 500 °C. En relación con los sólidos calcinados a 750 °C, no se observaron diferencias significativas en el diámetro de partícula.

La Figura 3 muestra los difractogramas de rayos X de los sólidos con níquel y cinc después del proceso de reducción. Los picos característicos del NiO se observan principalmente en los sólidos calcinados a 750 °C, lo cual indica que en estos materiales se formaron partículas más resistentes al proceso de reducción. Esto podría, relacionarse con la presencia de cinc en la estructura del NiO. En los materiales calcinados a temperaturas menores también se observan picos que indican la presencia de NiO; sin embargo, la intensidad de estos es menor al ser comparada con los materiales calcinados a 750 °C. En todos los materiales se com-

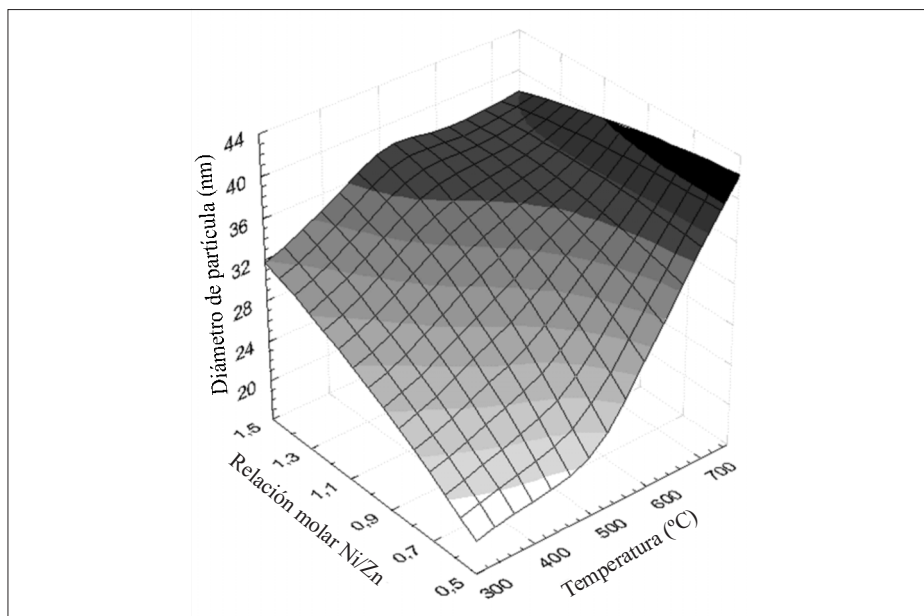


Figura 2. Superficie de respuesta del diámetro de partícula (nm) del óxido de níquel presente en los sólidos, en función de la relación molar Ni/Zn y de la temperatura de calcinación de los sólidos que contienen níquel y cinc.

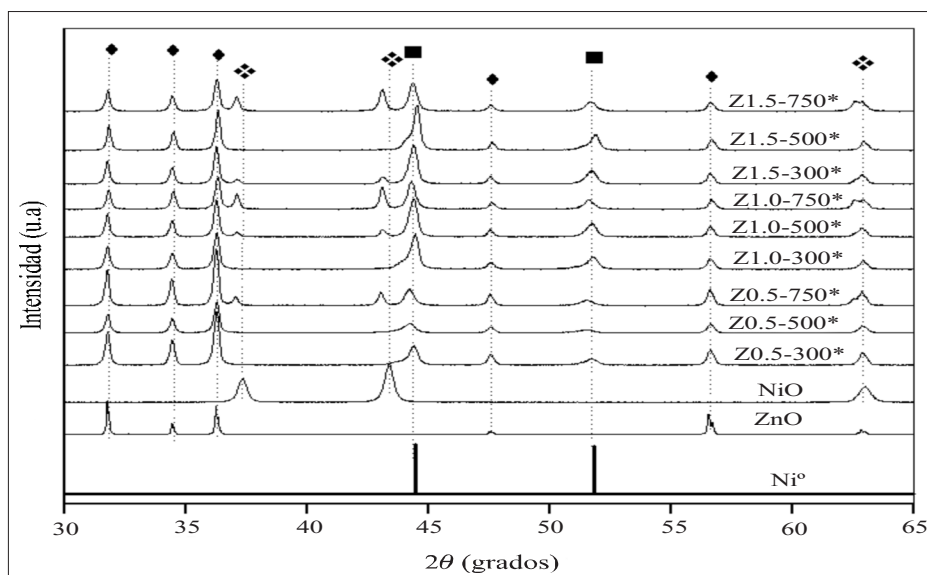


Figura 3. Difractogramas de rayos X de los sólidos que contienen níquel y cinc, después de la reducción previa a la evaluación catalítica (Los difractogramas con * corresponden a los materiales reducidos). Los símbolos representan Ni⁰ (■), NiO (●) y ZnO (◆), respectivamente. Las líneas de difracción de Ni⁰ fueron obtenidas a través del software WinPLOT/FullPro, usando los datos cristalográficos de la ficha JCPDS de la fase mencionada.

probó la presencia de níquel metálico (JCPDS, 04-0850), observándose que la intensidad de los picos de esta especie aumentan en relación con los del NiO en los sólidos calcinados a bajas temperaturas.

En la Figura 4 se observan los diámetros de partícula de níquel metálico presente en estos materiales, calculados usando la ecuación de Scherrer y el plano (2 0 0) del Ni⁰ (cúbico). No se observaron tendencias en relación con el diámetro de partícula en los sólidos calcinados a la misma temperatura; sin embargo, los sólidos calcinados a temperaturas más elevadas presentaron las mayores partículas de níquel metálico. Se observó también que los materiales que tienen contenido más alto de cinc presentaron las menores partículas de níquel metálico a 300 y 500 °C.

En la Figura 5 se observan los datos de la actividad catalítica de los sólidos con níquel y cinc en la reacción WGS. Durante la evaluación catalítica de estos materiales no se observó la formación de especies diferentes al dióxido de carbono, lo cual indica que estos catalizadores fueron 100 % selectivos para la reacción en estudio. Se verificó que los catalizadores con mayor contenido de cinc no presentaron actividad para la reacción WGS y que los catalizadores preparados a 300 y 500 °C fueron los más activos, sobre todo aquellos con menor contenido de cinc. Se evidenció que el aumento del contenido de cinc conduce a la disminución de la actividad y que el aumento de la temperatura de calcinación produce un efecto similar, lo que puede explicarse por el menor con-

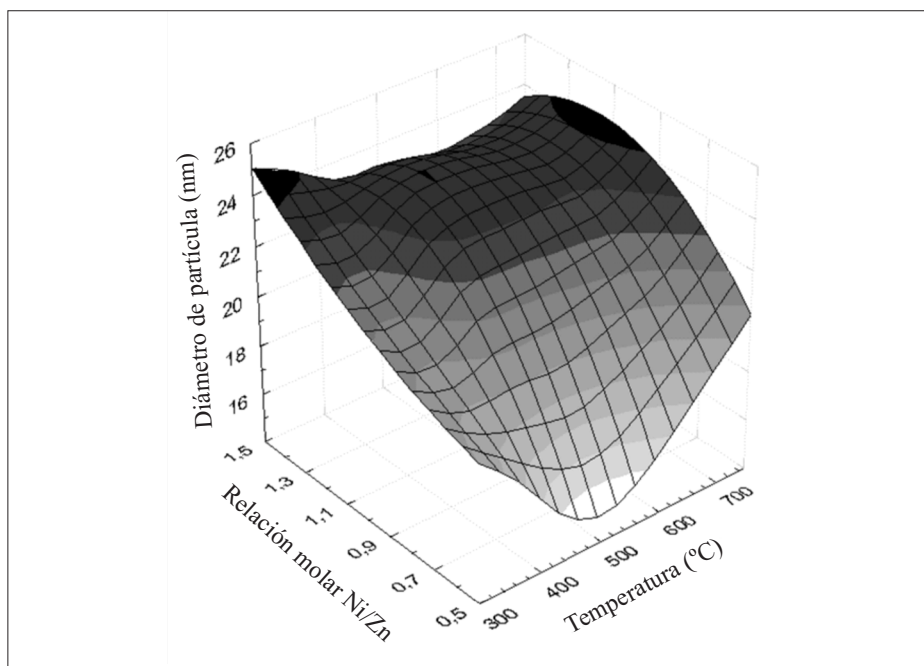


Figura 4. Superficie de respuesta del diámetro de partícula del níquel metálico presente en los sólidos después de la reducción previa a la evaluación catalítica.

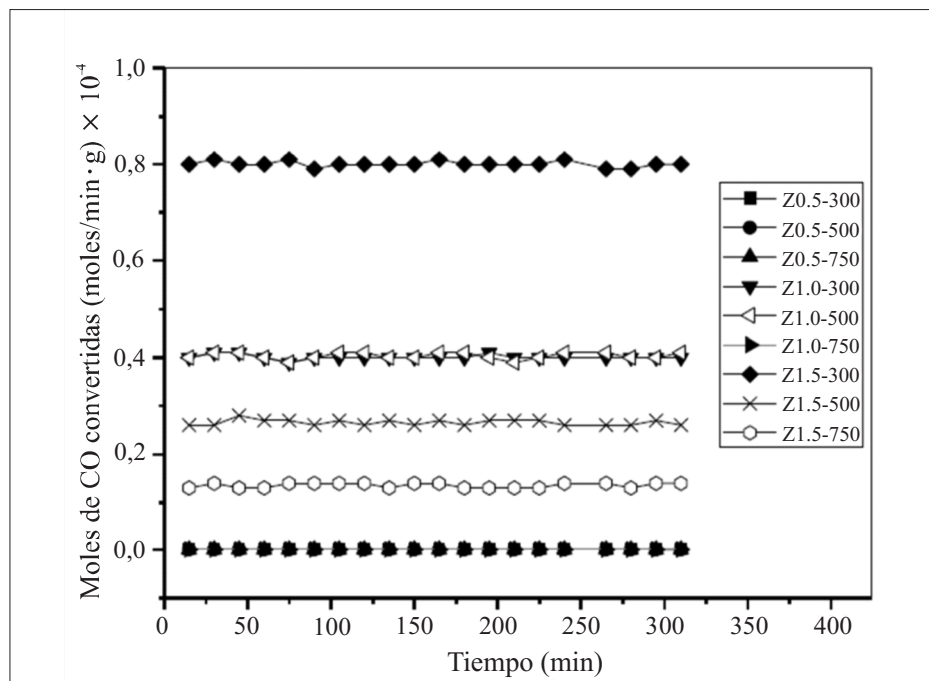


Figura 5. Actividad catalítica (moles de CO convertidos) de los sólidos que contienen níquel y cinc, en función del tiempo.

tenido de níquel y por el mayor diámetro de las partículas de este elemento.

Sólidos bimetálicos de níquel y aluminio

La Figura 6 muestra los difractogramas de los sólidos con níquel y aluminio antes de la reducción previa a la evaluación catalítica y después de esta. Los sólidos calcinados presentaron difractogramas que indican la presencia de NiO en todos los casos, así como la fase boehmita (JCPDS, 74-1895) en el material calcinado a 300 °C y la fase γ -Al₂O₃ (JCPDS, 10-0425) en los sólidos calcinados a 500 y 750 °C.

En la Tabla 3 se muestra el diámetro de partícula de los aglomerados de cristales de NiO presentes en los sólidos calcinados. Los materiales presentaron valores

próximos de este parámetro; sin embargo, las partículas de estos sólidos son menores que las observadas en los materiales constituidos por níquel y cinc, en los que el parámetro a de la celda cúbica del NiO presente en los sólidos es menor que el registrado por el NiO usado como referencia, principalmente en los materiales calcinados a 500 y 750 °C, lo cual se debe probablemente a la presencia de cationes Al³⁺ (0,53 Å) en la celda cúbica del NiO (18-20).

La presencia de níquel metálico fue observada en todos los sólidos reducidos. La fase boehmita observada en el material calcinado a 300 °C (A0.5-300) no fue detectada en este material después de la reducción, lo cual indica que esa fase desapareció durante ese proceso. Sin

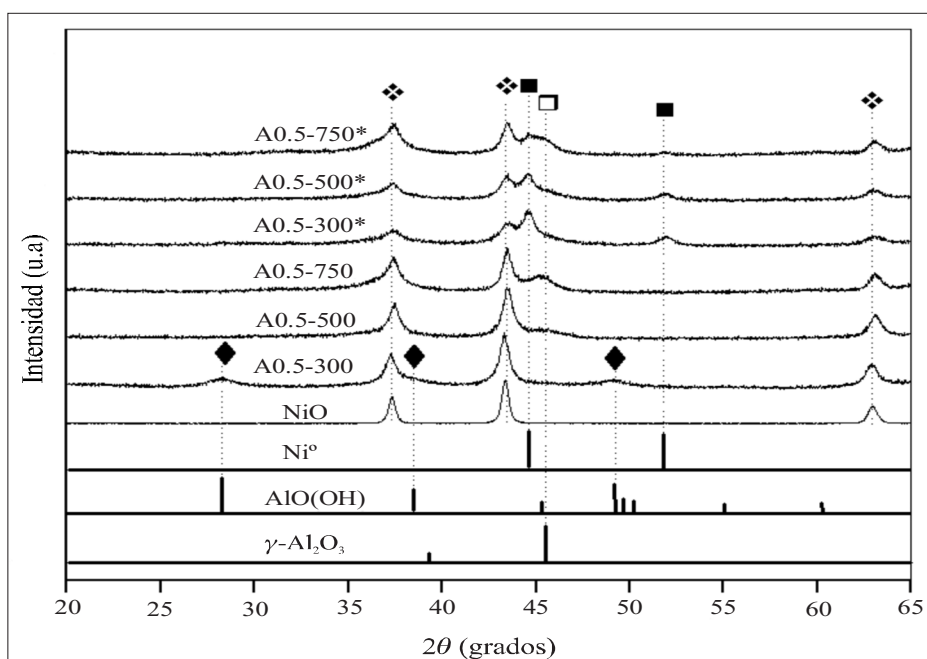


Figura 6. DRX de los sólidos calcinados y reducidos a 420 °C, que contienen níquel y aluminio (los DRX con * corresponden a los materiales reducidos). Los símbolos representan Ni^0 (■), NiO (◆), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (□) y boehmita (◆), respectivamente. Las líneas de difracción de Ni^0 , $\text{AlO}(\text{OH})$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron obtenidas a través del software WinPLOTR/FullPro, usando los datos cristalográficos de las fichas JCPDS de las fases mencionadas.

embargo, en este material se observó la presencia de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, producto de la transformación de la boehmita en esta nueva especie. En el caso del material A0.5-750, se dificultó la determinación del diámetro de partícula del níquel metálico por la poca intensidad de los picos, mientras que en el caso de los materiales

preparados a temperaturas menores: A0.5-300* (9,4 nm) y A0.5-500* (10,7 nm), las partículas de níquel metálico mostraron diámetros parecidos.

La Figura 7 muestra la conversión de monóxido de carbono sobre los catalizadores de níquel y aluminio. El catalizador

Tabla 3. Parámetro de celda a , volumen de celda y diámetro de partícula de la fase óxido de níquel (NiO), calculadas a partir de los difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados que contienen níquel y aluminio.

Muestra	Parámetro a (Å)	Volumen de celda (Å ³)	Diámetro de partícula (nm)
NiO	4,17	72,5	----
A0.5-300	4,17	72,0	14,0
A0.5-500	4,15	71,5	13,8
A0.5-750	4,16	72,0	14,4

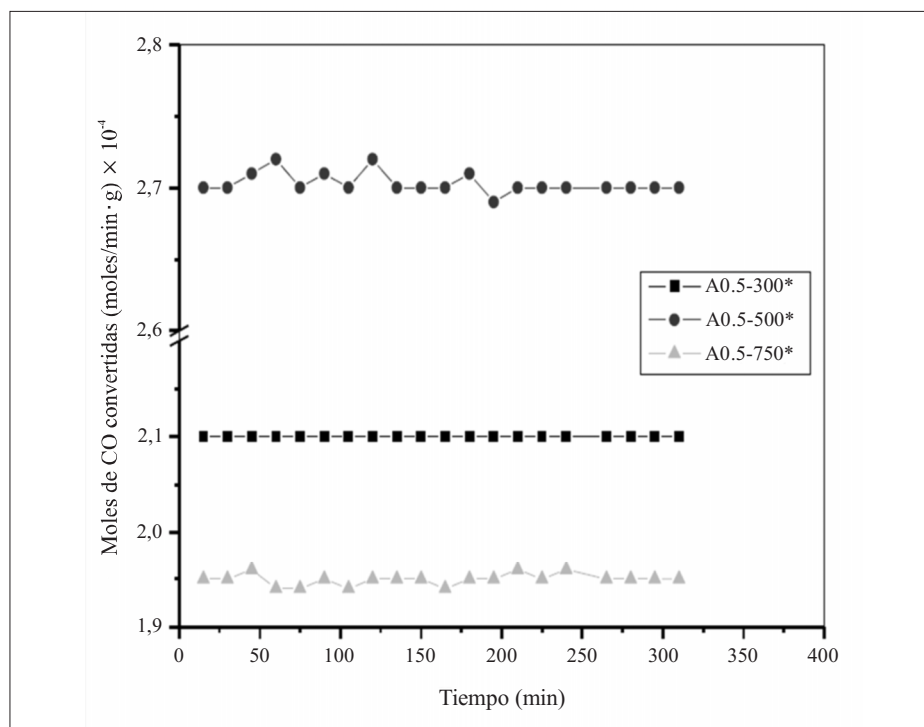


Figura 7. Actividad catalítica (moles de CO convertidos) de los sólidos que contienen níquel y aluminio, en función del tiempo.

calcinado a 500 °C fue el más activo, seguido del material preparado a 300 °C. Los materiales que contienen níquel y aluminio fueron más activos que los que contienen níquel y cinc; sin embargo, durante la evaluación catalítica de estos materiales se detectó la presencia de metano. Se calcula que aproximadamente el 5 % de monóxido de carbono fue convertido en esta sustancia, producto de la reacción del monóxido de carbono con parte del hidrógeno presente en el gas usado durante la evaluación catalítica.

El material calcinado a 500 °C solo mostró la transición de fase NiO a Ni⁰. No se observaron cambios de fases de las especies que contienen aluminio. Este hecho facilitó posiblemente la mayor pre-

sencia de partículas de Ni⁰ en la superficie de este sólido, lo cual ayudó a que este sólido fuera más activo que el material calcinado a 300 °C, en el que la formación de γ -Al₂O₃ a partir de la boehmita quizá cubrió parte de las partículas de NiO y de Ni⁰ debido a que, como se ha reportado en la literatura, la nucleación y el crecimiento de partículas de boehmita ocurre preferencialmente en las paredes de las partículas de NiO en los sistemas que contienen Ni-Al (21). Esto pudo llevar a que la especie γ -Al₂O₃ se haya formado en la superficie exterior del NiO, dificultando de esta forma la actividad del catalizador. En el caso del catalizador preparado a 750 °C, se observó –a través del difractograma de rayos X– una alta pro-

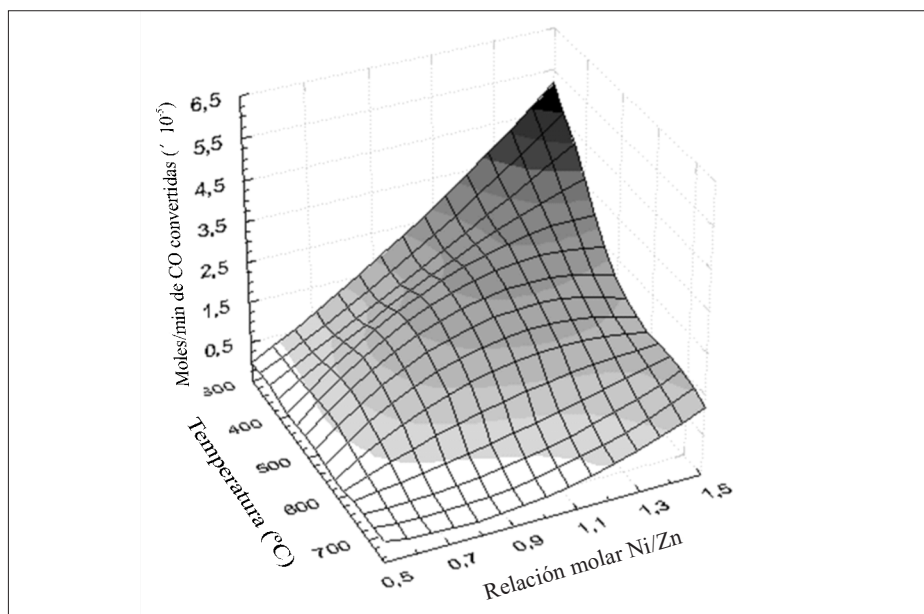


Figura 8. Superficie de respuesta de la actividad catalítica (moles de CO convertidos/min·g) de los sólidos que contienen níquel y cinc, obtenida aplicando el método de los mínimos cuadrados ponderados.

porción de NiO después del proceso de reducción, lo que explica su menor actividad catalítica.

Sólidos trimetálicos de níquel, cinc y aluminio

En la superficie de respuesta que relaciona la actividad de los sólidos que contienen níquel y cinc a través del método de los mínimos cuadrados ponderados, mostrada en la Figura 8, se observó que los sólidos más activos son los preparados a las menores temperaturas de calcinación y con relaciones molares Ni/Zn entre 1,0 y 1,5. Esto indica que los catalizadores con mayor contenido de cinc fueron los menos activos y que la calcinación a temperaturas altas tampoco favorece la actividad catalítica. Los valores de actividad catalítica de los materiales que contienen níquel y aluminio (Figura 7) mostraron

que la actividad es más elevada en el material preparado a 500 °C y que la calcinación a 750 °C conduce a la formación del catalizador menos activo.

Para la síntesis de los materiales trimetálicos que contienen níquel, aluminio y cinc se tuvieron en consideración los resultados obtenidos de la evaluación catalítica en función de la relación molar Ni/Zn (sólidos constituidos por níquel y cinc) y de la temperatura de calcinación de los sólidos. Para comprobar las tendencias mostradas por estos resultados se sintetizaron cuatro catalizadores trimetálicos que contienen níquel, cinc y aluminio a diferentes temperaturas, variando la relación molar Ni/Zn. La Tabla 4 muestra las condiciones de preparación de estos materiales.

La Figura 9 ilustra los resultados de actividad catalítica de los materiales trimetálicos. El sólido menos activo fue el

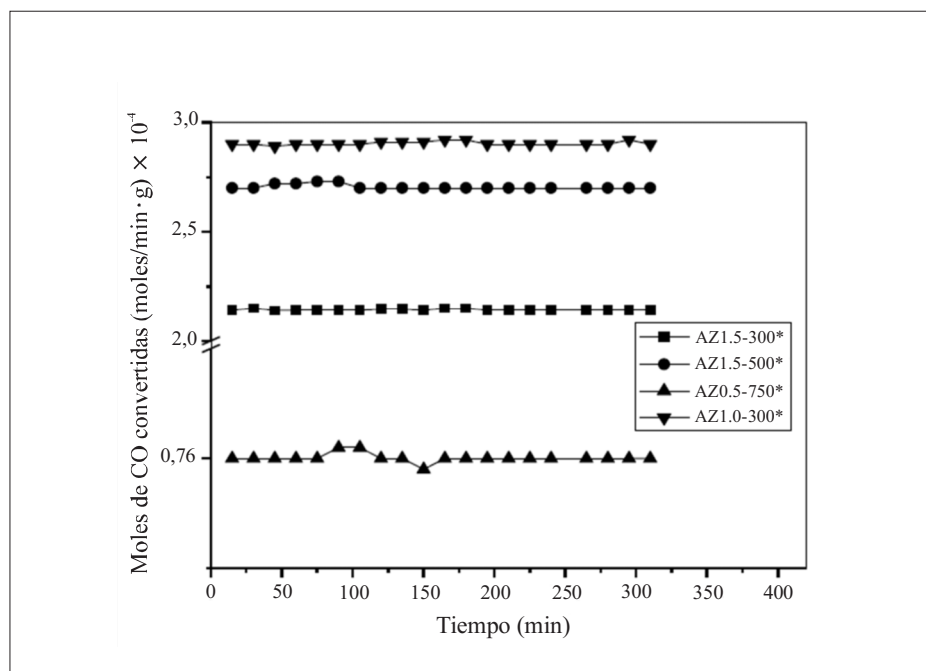
Tabla 4. Condiciones de preparación de los catalizadores trimetálicos que contienen níquel, cinc y aluminio.

Catalizador	Relación molar Ni/Zn	Relación molar Ni/Al	Temperatura de calcinación (°C)
AZ0.5-750	0,5	0,5	750
AZ1.0-300	1,0	0,5	300
AZ1.5-300	1,5	0,5	300
AZ1.5-500	1,5	0,5	500

que contenía mayor cantidad de cinc, calcinado a la temperatura más elevada (sólido AZ0.5-750*). Este resultado es coherente con la tendencia observada en la superficie de respuesta generada a partir de la evaluación catalítica de los materiales que contienen solo níquel y cinc, en la que se evidenció que el alto contenido de cinc y la calcinación a 750 °C no favorece la actividad de los catalizadores, debido quizá a un menor contacto entre las

moléculas reaccionantes y las partículas de níquel, ocasionado por la mayor cantidad de cinc y la menor dispersión de Ni^0 .

Los catalizadores preparados a 300 y 500 °C presentaron propiedades catalíticas diferentes. Los sólidos AZ1.0-300* y AZ1.5-500* fueron los más activos, mostrando que su actividad sigue el comportamiento observado en la superficie de respuesta de los sólidos sin aluminio.

**Figura 9.** Actividad catalítica (moles de CO convertidos) de los sólidos trimetálicos que contienen níquel, cinc y aluminio, en función del tiempo.

Esto indica que las conversiones más elevadas de monóxido a dióxido de carbono se obtienen en los intervalos de temperatura (300-500 °C) y de relación molar Ni/Zn (1,0-1,5). En estas condiciones no se forman partículas de óxido de níquel resistentes al proceso de reducción, como se evidenció en los difractogramas de rayos X de la Figura 3.

El catalizador AZ1.5-300* presentó menor actividad que los sólidos AZ1.0-300* y AZ1.5-500*. Este resultado no concuerda con la tendencia observada en los materiales que contienen solo níquel y cinc. Para averiguar la causa de este comportamiento anómalo se sintetizó un nuevo catalizador que contiene la misma relación molar (Ni/Zn=1,5), calcinado a 750 °C (sólido AZ1.5-750*), para compararlo con los materiales AZ1.5-300* y AZ1.5-500*. El nuevo material sintetizado (AZ1.5-750*, conversión de CO de $0,94 \times 10^{-4}$ moles/min·g) presentó valores de conversión más bajos que los registrados por los sólidos AZ1.5-300* ($2,14 \times 10^{-4}$ moles/min·g) y AZ1.5-500* ($2,72 \times 10^{-4}$ moles/min·g). El comportamiento catalítico de estos materiales trimetálicos con relación molar Ni/Zn = 1,5 es parecido al observado en los catalizadores que contienen solo níquel y aluminio. Este hecho se debe posiblemente al menor contenido de cinc, lo que condujo a un comportamiento similar al observado en los catalizadores que no contienen cinc, en los que el aumento de la temperatura conduce a la formación de partículas de NiO resistentes al proceso de reducción, ocasionando la menor actividad mostrada por el sólido AZ1.5-750*. En relación con la selectividad por la reacción WGS, los catalizadores trimetálicos fueron 100% selectivos para la generación de dióxido de carbono. No se observó la presencia de metano, lo cual implica que

la adición de cinc conduce a la producción de sólidos más selectivos que los materiales que contienen solo níquel y aluminio. La comparación entre los catalizadores trimetálicos que contienen níquel y el catalizador comercial de cobre (conversión de CO de $3,5 \times 10^{-4}$ moles/min·g), usado como referencia, mostró que los sólidos que contienen cobre son más activos que los de níquel en las condiciones descritas en este estudio. Estos resultados están en concordancia con el comportamiento observado por Li et ál (13) en catalizadores de cobre y de níquel soportados en ceria a temperaturas próximas a 250 °C.

En la Figura 10 están los difractogramas de rayos X de los sólidos trimetálicos reducidos. Se observaron picos que indican la presencia de Ni⁰; sin embargo, son más intensos en los materiales calcinados a 300 y 500 °C. Solo ocurrió un pico con poca intensidad en el material AZ0.5-750*, lo que explica su baja actividad. El pico que aparece en 51.7 (2?) ocurre principalmente en el sólido AZ1.0-300*, que es el más activo.

La reducción de los materiales trimetálicos se observa en las curvas de TPR mostradas en la Figura 11. Los sólidos calcinados a menor temperatura presentaron un pico en temperaturas inferiores a 300 °C, característico de partículas de NiO que interaccionan poco con el soporte a base de aluminio (22). El material AZ1.5-500 registró un pico ocasionado por partículas de NiO que no interaccionan con el soporte a 320 °C, el cual se superpone a temperaturas entre 350 y 450 °C con el segundo pico centrado en 585 °C, originado por la presencia de partículas de NiO en fuerte interacción con el soporte (22). En el material AZ0.5-750 no

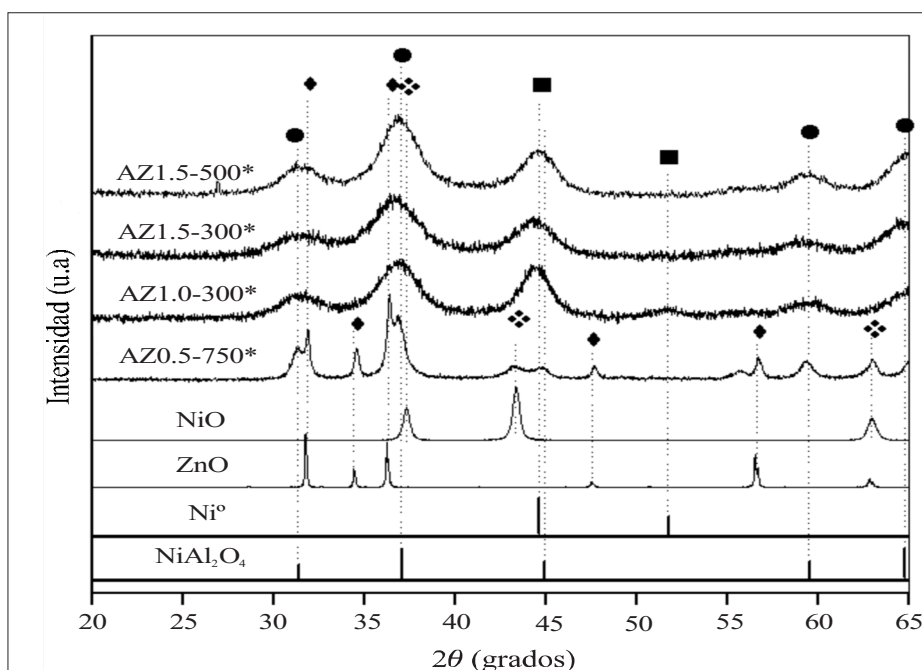


Figura 10. Difractogramas de rayos X de los sólidos reducidos, que contienen níquel y aluminio (los difractogramas con * corresponden a los materiales reducidos). Los símbolos representan Ni^0 (■), NiO (◆), ZnO (♦) y NiAl_2O_4 (?), respectivamente. Las líneas de difracción de Ni^0 y NiAl_2O_4 fueron obtenidas a través del software WinPLOTR/FullPro, usando los datos cristalográficos de las fichas JCPDS de las fases mencionadas.

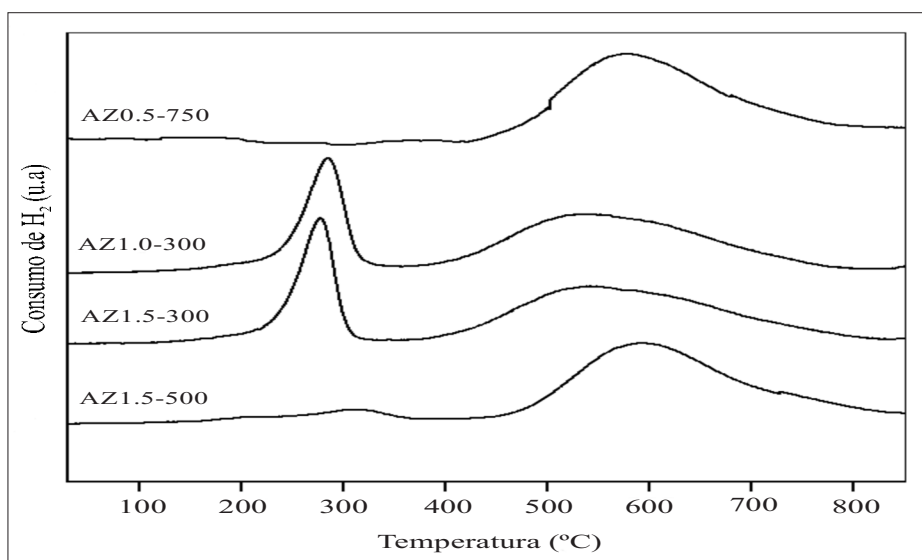


Figura 11. Termogramas de reducción de los sólidos trimetálicos que contienen níquel, cinc y aluminio.

se observaron picos a temperaturas menores de 450 °C, lo cual indica que las partículas de NiO presentes están en fuerte interacción con el soporte. Esto dificulta su reducción. Estos resultados comprueban la resistencia del NiO a ser reducido en el material calcinado a 750 °C, como mostraron los difractogramas de rayos X. Así se explica la menor actividad de este material.

CONCLUSIONES

El aumento de cinc y de la temperatura de calcinación favorece la incorporación de cationes Zn^{2+} en la red del NiO, elevando así el valor del parámetro a de la celda unitaria. El efecto contrario se produce en los sólidos de níquel y aluminio, en los que se observa la disminución del parámetro a de la estructura cúbica del NiO por la presencia de cationes Al^{3+} . La actividad de los catalizadores de níquel y cinc disminuye con el aumento de cinc y de la temperatura de calcinación; sin embargo, estos catalizadores son más selectivos que los que contienen níquel y aluminio. Los catalizadores trimetálicos presentan un comportamiento catalítico coherente con los resultados observados en los sólidos que contienen níquel-cinc y níquel-aluminio. La menor actividad del catalizador calcinado a 750 °C se debe a la resistencia a la reducción del NiO presente. Los materiales trimetálicos más adecuados para usar en la reacción WGS son aquellos con razones molares Ni/Zn = 1,0 y 1,5, calcinados a 300 y 500 °C (AZ1.0-300* y AZ1.5-500*).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la FINEP y al CNPq por el apoyo financiero.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Holladay, J.D.; Hu, J.; King, D.L.; Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal Today*. 2009. **139**: 244-260.
2. De Souza, A. O.; Rangel, M. C. Catalytic activity of aluminium and copper-doped magnetite in the high temperature shift reaction. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2003. **79**: 175-180.
3. Quadro, E. B.; Dias, M. L.; Amorim, A. M.; Rangel, M. C. Chromium and copper-doped magnetite catalysts for the high temperature shift reaction, *J. Braz. Chem. Soc.* 1999. **10**: 51-59.
4. Souza, M. O.; Quadro, E. B.; Rangel, M. C. Textural and catalytic properties of chromium and copper-doped iron oxides. *Quím. Nova*. 1998. **21**: 428-433.
5. De Souza, A. O.; Araújo, G. C.; E. Pinheiro, A.; Rangel, M. C. The effect of temperature on the catalytic performance of iron oxide with copper and aluminum. *Quím. Nova*. 2002. **25**: 181-185.
6. Costa, J. L. R.; Marchetti, S. G.; Rangel, M. C. Evaluation of Fe/MCM-41 catalysts in the water gas shift reaction. *Catal. Today*. 2002. **77**: 205-213.
7. Lima Jr, I., Millet, J.; Mimoun, A.; Rangel, M. C. The role of vanadium on the properties of iron based catalysts for the water gas shift reaction. *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. **283**: 91-98.

8. Pereira, A. L. C.; dos Santos, N. A. M.; Ferreira, L. O.; Albornoz, A. M.; Rangel, M. C. Effect of cobalt on the activity of iron-based catalysts in water gas shift reaction. *Stud. Surf Sci. Catal.* 2007. **167**: 225-230.
9. Rangel, M. C.; Sasaki, R. M.; Galembeck, F. Effect of chromium on magnetite formation. *Catal. Lett.* 1995. **33**: 237-254.
10. Rhodes, C.; Hutchings, G. J.; Ward, A. M. Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. *Catal. Today.* 1995. **23**: 43-58.
11. Boaro, M.; Vicario, M.; Liorca, J.; de Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. A comparative study of water gas shift over gold and platinum supported on ZrO_2 and CeO_2 - ZrO_2 . *Appl. Catal B: Environ.* 2008. **88**: 272-282.
12. Abd El-Moemen, A.; Karpenko, A.; Denkwitz, Y.; Behm, R.J. Activity, stability and deactivation behavior of Au/CeO₂ catalysts in the water gas shift at increased reaction temperature (300 °C). *J. Power. Sources.* 2008. **190**: 64-75.
13. Li, T.; Fu, Q.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Low temperature water-gas shift reaction over Cu-and Ni-loaded cerium oxide catalysts. *Appl Catal B: Environ.* 2000. **27**: 179-191.
14. Miller, J. C. Estadística para química analítica. España, Editora Addison-Wesley. 1993.
15. Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. 2a ed. Campinas, SP, Editora Unicamp. 1996.
16. Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. 1^a ed. New York, Springer. 2005.
17. Kedesdy, H.; Drukalsky, A. X-Ray diffraction studies of the solid state reaction in the NiO-ZnO system. *J. Am. Chem. Soc.* 1954. **76**: 5941-5946.
18. Gaskell, K. J.; Starace, A.; Langell, M. A. $Zn_xNi_{1-x}O$ rocksalt oxide surfaces: Novel environment for Zn^{2+} and its effect on the NiO band structure. *J. Phys. Chem. C.* 2007. **111**: 13912-13921.
19. Rives, V.; Kannan, S. Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu^{2+} , Ni^{2+} and Al^{3+} . *J. Mater. Chem.* 2000. **10**: 489-495.
20. Kovanda, F.; Rojka, T.; Bezdička, P.; Jiráková, K.; Obalová, L.; Pacultová, K.; Bastl, Z.; Grygar, T. Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni-Al layered double hydroxides and related mixed oxides. *J. Solid. State. Chem.* 2009. **182**: 27-36.
21. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application. *Catal. Today.* 1991. **11**: 173-301.

22. Guo-Jun, L.; Xiao-Xian, H.; Meiling, R.; Jing-Kun, G. Synthesis of nickel nanoparticles dispersed in γ -alumina by heterogeneous precipitation. *Ceram. Inter.* 2002. **28**: 165–169.
23. Scheffer, B.; Molhoek, P.; Moullin, J.A. Temperature-programmed reduction of NiO-WO₃/Al₂O₃ Hydrodesulphurization catalysts. *Appl. Catal.* 1999. **46**: 11-30.