

Generación de H₂ con catalizadores Ni/CeO₂-ZrO₂ en la reacción de reformado de metanol en atmósfera oxidante

M. Vega-Hernández ^{a,b}, A. Gutiérrez-Martínez ^c, R. Pérez-Hernández ^c, V. Rodríguez-Lugo ^b.

^aFacultad de Ingeniería Química-BUAP, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Av. San Claudio y 18 Sur Ciudad Universitaria.

^bCentro Universitario de Vinculación-BUAP. Prolongación de la 24 sur y Av. San Claudio

^cInstituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr, México-Tol. S/N. La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, C. P. 52750. email: pehr@nuclear.inin.mx

INTRODUCCIÓN

En los próximos años el mundo estará inmerso en una gran crisis energética derivada del excesivo nivel de consumo de combustibles fósiles los cuales suministran más del 80% de la energía consumida a nivel mundial. El H₂ es el combustible prometedor para las celdas de combustible, en ellas se transforma la energía almacenada en el enlace H-H de la molécula H₂ en energía eléctrica y vapor de agua [1]. El H₂ puede ser producido por gas natural, metanol, gasolinas y biocombustibles [2].

La idea de generar H₂ *in-situ* en el automóvil parece una respuesta idónea al problema de disponer H₂ en forma líquida o gas, debido a que no existe tecnología disponible en la actualidad para almacenarlo en forma pura [3]. El metanol es una de las principales fuentes de H₂ y este puede obtenerse por tres vías catalíticas a partir de metanol: i) oxidación parcial con oxígeno o aire (POM), ii) reformado con vapor de agua (SRM) y iii) reformado con vapor de agua y oxígeno (OSRM) [4,6]. La OSRM ofrece las siguientes ventajas en el proceso [7]: cero producciones de SO_x y NO_x, disponibilidad, manejo y almacenamiento de metanol, baja temperatura de reacción y baja formación de CO, rápida respuesta del reformador y elevada respuesta a los cambios de carga, sistemas simples y compactos.

Los metales del grupo 8, tales como Cu, Ni, Pd y Pt han resultado activos en la transformación de metanol, aunque el Pt y el Pd son menos selectivos en el reformado con vapor y producen principalmente CO [8].

OBJETIVOS

Producir de H₂ mediante la reacción de reformado de metanol en atmósfera oxidante con catalizadores Ni/CeO₂-ZrO₂.

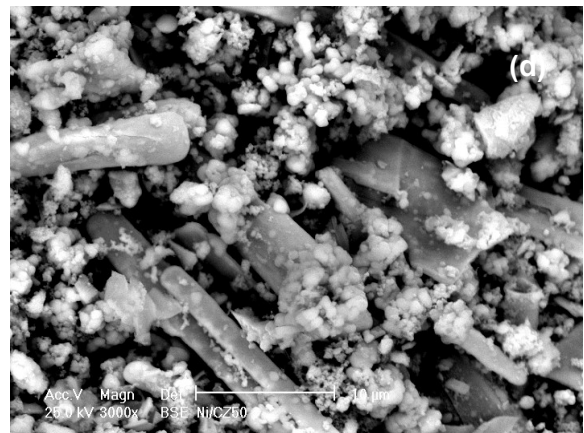
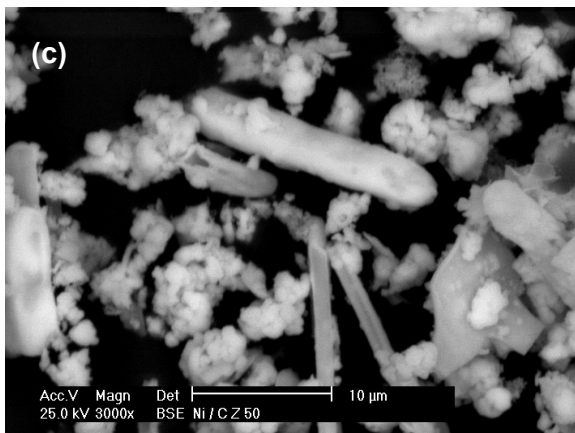
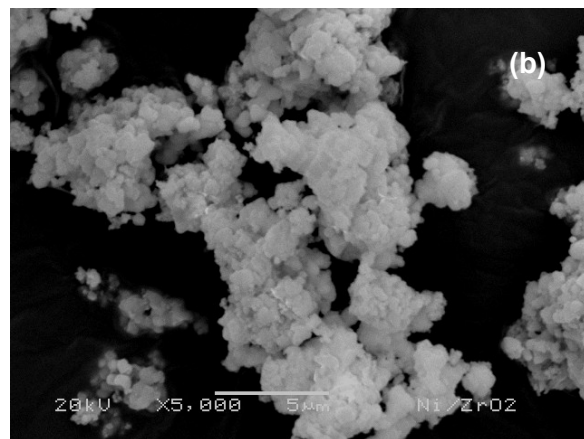
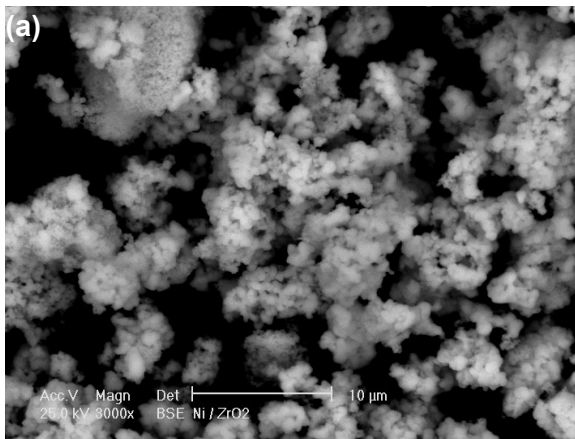
METODOLOGÍA

Catalizadores a base de níquel soportado en óxidos mixtos (CeO₂-ZrO₂) fueron sintetizados y caracterizados por técnicas diversas y evaluados en la reacción de oxidación parcial selectiva de metanol para la generación de H₂. Los materiales catalíticos se sintetizaron mediante la técnica sol-gel. El Ni al 3% en peso de concentración nominal fue incorporado a los soportes por el método de impregnación clásica. Los catalizadores se identificaron como Ni/ZrO₂,

Cu/CeO₂ para los óxidos simples, para los mixtos Ni/CZ10, Ni/CZ50, Ni/CZ90 se caracterizaron por DRX, MEB, adsorción-desorción de N₂ y TPR.

RESULTADOS

Todos los materiales catalíticos presentaron fases cristalinas asociadas con la circonia (fase tetragonal y monoclinica) y la ceria (fase cúbica). La adición del óxido de cerio a la circonia favoreció el área específica de los óxidos mixtos CeO₂-ZrO₂, la estabilidad de la fase t-ZrO₂, disminución en la intensidad en los picos de difracción, adicionalmente se observó una segregación de fases en el óxido con 50% en peso de ceria identificándose la fase cerianita y la fase tetragonal del compuesto Zr_{0.84}Ce_{0.16}O₂. Las pruebas de actividad catalítica mostraron que la adición de ceria al soporte de circonia favorece la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de reformado de metanol en presencia de oxígeno. La selectividad hacia el H₂ fue mayor en los catalizadores ricos en ceria. El estudio por MEB mostró una morfología constituida por partículas semiesféricas para los materiales ricos en ZrO₂ y agregados planares en los materiales ricos en CeO₂. Los catalizadores ricos en circonia presentaron partículas semiesféricas con un diámetro promedio de 0.3 μ m con porosidad aparente, los catalizadores ricos en ceria presentaron partículas semiesféricas de 0.2 a 0.7 μ m con la tendencia de aglomerarse para formar agregados de 1.7 a 7 μ m. En el catalizador con 50% en peso de circonia se observaron partículas semiesféricas del orden de 0.13 a 1.18 μ m que forman aglomerados rectangulares con facetas lisas de 18 μ m de longitud con aproximadamente 3 μ m de diámetro. Después de reacción los catalizadores no presentaron variación significativa en su morfología. Sin embargo, se observa un pequeño incremento en el tamaño promedio del grano de 0.22 μ m, indicativo que el catalizador sufre un proceso de sinterizado.



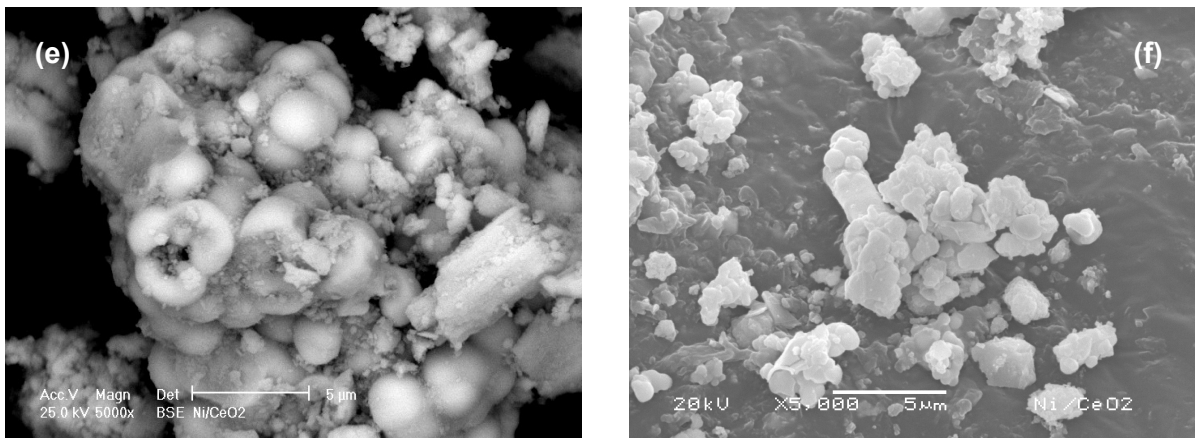


Figura 1 Micrografías de los catalizadores: Ni/ZrO₂ (a) antes y (b) después de reacción; Ni/CZ-50 (c) antes y (d) después de reacción; Ni/CeO₂ (e) antes y (f) después de reacción

CONCLUSIONES

La adición del óxido de cerio a la circonia provoca: incremento en el área superficial de los catalizadores de 3 a 20-55 m²/g dependiendo de la composición del soporte, la estabilidad de la fase t-ZrO₂, disminución en la intensidad en los picos de difracción, adicionalmente se observó una segregación de fases en el óxido con 50% en peso de ceria identificándose la fase cerianita (característica de la estructura cúbica de la ceria) y la fase tetragonal del compuesto Zr_{0.84}Ce_{0.16}O₂.

El conjunto de resultados nos permite establecer que el comportamiento del catalizador Ni/CZ50 (mayor selectividad) puede explicarse por el efecto bifuncional fase activa-soporte, el cual favorece la dispersión del Ni. Promovida por la formación del compuesto Zr_{0.84}Ce_{0.16}O₂.

REFERENCIAS

- [1] Fierro J.L.G., Gómez L., Peña M.A., “El hidrógeno: un vector energético no contaminante para automoción” Instituto de catálisis y petroquímica, CSIC, Cantoblanco, Madrid, España.
- [2] Oguchi Hisayuki, Nishiguchi Toshiya, Matsumoto Tomoaki, Hirayoshi Kanai, Utani Kazunori, Matsumura Yasuyuki, Imamura Seiichiro. 2005. “Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂/ZrO₂ catalysts” Applied catalysis A: General 281. p. 69-73.
- [3] Olah George A. 2004. “After oil and gas: methanol economy”. Catalysis letters. Vol. 93. p. 1-2.
- [4] Navarro.R.M., C. Alvarez, I. Dácil González, M.A. Peña y J.J.G. Fierro 2005. “Construcción de prototipos de generación de Hidrógeno” Pilas de combustible. Energéticos. Enero/Febrero.
- [5] Breem John P., Julian R.H. Ross 1999. “Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts” Catalysis Today 511. Ed. Elsevier Science. United States of America. p. 521-533
- [6] Kulprathipanja A., J.L. Falconer. 2004. “Partial oxidation of methanol for hydrogen production using ITO/Al₂O₃ nanoparticle catalysts” Applied Catalysis A: General 261. p. 77–86
- [7] Pérez Hernández R., Gutiérrez Martínez A., Mondragón Galicia G. 2006. “Producción de H₂ en catalizadores de Cu-Ni/ZrO₂” XX-SICAT-Simpósio Ibero-Americano de Catálise. Gramao Brasil. p. 1-5.