

REFORMADO DE ETANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO: ESTUDIO DE CATALIZADORES OXIDOS MIXTOS $Ce_yZr_wCo_{0,9}O_{8-\delta}$

Julio César Vargas^{‡,§}, Anne-Cécile Roger[§], Alain Kiennemann[§]

[‡]Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia
Ciudad Universitaria, Carrera 30 – Calle 45, Edificio 453, Bogotá, D.C., Colombia

[§]Laboratoire de Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse LMSPC, UMR CNRS 7515
ECPM - Université Louis Pasteur, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, Francia

[‡]Fax: +57 (1) 3 16 53 21 e-mail: jcvargass@unal.edu.co / vargasjc@ecpm.u-strasbg.fr

Resumen

Como consecuencia de legislaciones ambientales cada día más estrictas y de la disminución de las reservas de combustibles de origen fósil, los requerimientos de energía tendrán que suplirse a partir de sistemas renovables, sustentables, económicamente eficientes y seguros. El etanol, producido a partir de la fermentación de la biomasa, como fuente de hidrógeno, representa gran interés en el ámbito académico e industrial.

El desarrollo de un catalizador activo, selectivo y estable para el reformado de etanol, con vapor de agua, es uno de los factores claves para la implementación del proceso. Éste debe maximizar la producción de hidrógeno desfavoreciendo, a la vez, la formación de subproductos. Diversos catalizadores han sido estudiados en la reacción de reformado de etanol, incluyendo óxidos metálicos, sistemas de metales de transición y metales nobles soportados en óxidos, con un amplio intervalo de propiedades redox y ácido-base.

De la variedad de sistemas estudiados, los catalizadores con base en cobalto parecen ser los más promisorios. Éstos son generalmente preparados por impregnación sobre una variedad de soportes.

Nuestra aproximación a un sistema catalítico consiste en la integración de la fase activa en el soporte. En trabajos previos, se demostró el beneficio de la integración inicial de la fase metálica al soporte comparado con el método de impregnación y el efecto del contenido de cobalto en la producción de una estructura tipo fluorita $Ce_2(Zr_{(1-x)}Co_x)_2O_{8-\delta}$, como precursor de un catalizador activo y estable en el reformado de etanol.

En este trabajo, un óxido mixto Ce-Zr-Co de estructura tipo fluorita ($A_2B_2O_8$) se preparó empleando el método pseudo sol-gel de descomposición de propionatos y caracterizó por las isoterms de adsorción de nitrógeno – BET, difracción de rayos X – DRX, reducción a temperatura programada – TPR, , microscopia electrónica de transmisión MET y difracción electrónica de rayos X - EDXS. Finalmente, se estudió el efecto de la relación Ce/Zr ($0,65 < Ce/Zr < 1.82$) del óxido mixto, de fórmula $Ce_yZr_wCo_{0,9}O_{8-\delta}$, en la actividad y selectividad catalítica del vaporreformado de etanol para la producción de hidrógeno en fase gaseosa, a 450°C.

Todos los catalizadores presentan buena estabilidad y conversión inicial total (100%). La conversión disminuye ligeramente (superior en todos los casos al 95%) en el tiempo. La estructura con una relación Ce/Zr = 0.77 presenta una conversión del 100% a lo largo del ensayo catalítico. Esta diferencia se puede atribuir a la modificación de las propiedades ácido-base del sistema catalítico como consecuencia de la variación de la relación Ce/Zr y a la mejor inserción del cobalto en la malla del soporte tipo fluorita.

El decremento de la actividad del catalizador es consecuencia de la formación y deposición de coque sobre la estructura.

Palabras clave: Reformado de etanol, óxidos mixtos Ce-Zr-Co, hidrógeno

Introducción

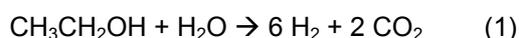
La demanda de energía, y por ende el consumo de los recursos naturales, se ha multiplicado por 2.4 desde 1965. El consumo de carbón se ha multiplicado por 1.6, del petróleo por 2.3 y del gas natural por 3.3. La energía generada a partir del recurso hidráulico ha visto incrementada su demanda por 2.8. Finalmente, la energía nuclear hace su aparición a finales de los años 1970's y juega un papel cada día más preponderante en el ámbito energético.

Actualmente, el 85% de la demanda energética comercial mundial se supe empleando combustibles fósiles (petróleo 40%, carbón 25% y gas natural 20%, aproximadamente), 5 % empleando energía nuclear y 5% a partir de generación hidroeléctrica. El 5% restante se obtiene a partir de fuentes renovables como biomasa, energía solar y eólica, etc. En los países del tercer mundo el consumo de energía no comercial (14% del consumo de energía total) se obtiene a partir de biomasa (madera, caña de azúcar, etc.).

El incremento mundial de la población, la crisis de los recursos energéticos tradicionales, la certidumbre del riesgo asociado al cambio climático y el aumento sostenido de la demanda energética (prevista hasta el año 2050) han estimulado la búsqueda de nuevas alternativas de energía que permitan suplir de manera adecuada las necesidades actuales y futuras.

El hidrógeno y su empleo como generador de energía, se constituye como una de las posibles soluciones al problema energético, si se tiene en cuenta el alto valor del calor de combustión, el patrón de combustión limpia y la mayor eficiencia de la conversión en energía eléctrica, comparada con la conversión térmica, vía celdas de combustible. Sin embargo, para que el hidrógeno sea considerado como la fuente energética del futuro, éste se debe obtener a partir de una fuente renovable.

En este marco, la producción de hidrógeno por el reformado catalítico de etanol con vapor de agua (1), representa una vía alternativa de gran interés, ya que el etanol puede ser producido por fermentación de diversas fuentes de biomasa.



Además, éste se constituiría un proceso con emisiones netas nulas de CO_2 , ya que el dióxido de carbono producido durante la fermentación y el reformado sería transformado durante el ciclo fotosintético de crecimiento de la biomasa.

Diversos sistemas han sido reportados como catalizadores de la reacción de reformado. Éstos son óxidos metálicos [1], metales de transición [2,3,4,5] y metales nobles [6,7] soportados en diversos óxidos con un amplio intervalo de propiedades redox y ácido-base. Los resultados reportados en sistemas catalíticos soportados, con el cobalto como fase activa, son interesantes.

Sin embargo, uno de los principales problemas es la rápida desactivación por la formación de depósitos carbonáceos, atribuida al aumento en el tamaño de partícula de la fase metálica (sinterización) y a la débil interacción entre ésta y el soporte.

Nuestra aproximación a un sistema catalítico consiste en la integración de la fase activa en un soporte de alta movilidad de oxígeno, favoreciendo la interacción metal – soporte (SMSI, *strong metal support interaction*) y a la vez desfavoreciendo la formación de depósitos carbonáceos. En trabajos anteriores se estudió el beneficio sobre la estabilidad catalítica de la integración inicial de la fase metálica al soporte [8] y la estructura y la influencia del contenido de cobalto en la producción de un óxido tipo fluorita de fórmula $\text{Ce}_2(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Co}_x)_2\text{O}_{8-\delta}$ [9,10]. Para $x = 0.45$ se observó la mejor actividad catalítica en el reformado de etanol y un perfil de reducción similar al perfil de que se obtiene cuando el cobalto se ha integrado mayoritariamente en la estructura fluorita [9]. Por lo anterior, se ha elegido $x = 0.45$ como el valor de cobalto en los óxidos preparados y estudiados en este trabajo.

En este artículo se presenta el estudio de la influencia de relación Ce/Zr ($0.65 < \text{Ce/Zr} < 1.82$) del óxido mixto de fórmula $\text{Ce}_y\text{Zr}_w\text{Co}_{0.9}\text{O}_{8-\delta}$, en la actividad y selectividad catalítica del vaporreformado de etanol para la producción de hidrógeno en fase gaseosa, a 450°C .

Metodología

Preparación y caracterización

Los óxidos mixtos Ce-Zr-Co de fórmula $\text{Ce}_y\text{Zr}_w\text{Co}_{0.9}\text{O}_{8-\delta}$ ($y + w + 0.9 = 4$, $0.65 < y/w < 1.82$) se sintetizaron empleando el método pseudo sol-gel a partir de la descomposición térmica de los propionatos metálicos. Los propionatos fueron preparados por la disolución separada en ácido propiónico en ebullición de acetato de cerio (III) hidratado, acetil-acetonato de zirconio (IV) y acetato de cobalto (II) hidratado. Posteriormente, las tres soluciones fueron mezcladas y por medio de una evaporación controlada se obtuvo una resina, que fue sometida a calcinación a 500°C por 6 h, con un incremento de temperatura de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

El área superficial específica se determinó por medio de las isotermas de adsorción de nitrógeno, obtenidas a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (Coulter SA 3100), e interpretadas empleando el método BET. La cristalinidad de los óxidos mixtos se determinó empleando difracción de rayos X – DRX (Siemens D5000, radiación Cu K α ($\lambda_{Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$), entre $20^\circ < 2\theta < 65^\circ$ con un paso de $0.06^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

La morfología de los óxidos se estudió por medio de microscopía electrónica de transmisión – MET y la microcomposición elemental se analizó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X – EDXS, acoplada al MET (TOPCON EM-002B, 200 kV).

La reductibilidad de los óxidos preparados fue seguida por reducción a temperatura programada – TPR de 50 mg de muestra entre 25 y 900 °C, calentando a $15^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, en una corriente de $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ de una mezcla 10% v/v H $_2$ /He.

Reactividad catalítica

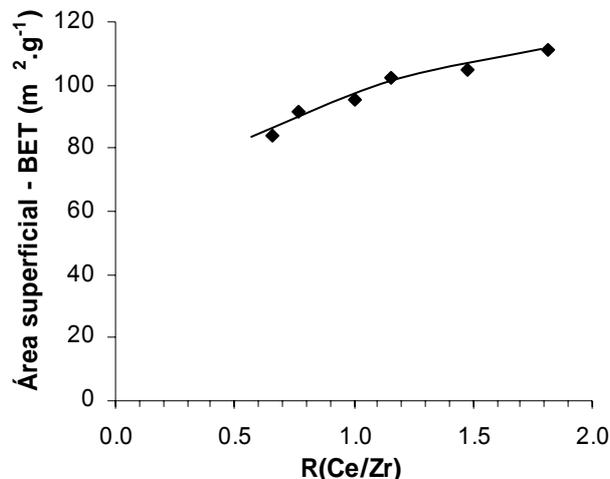
La actividad catalítica en el reformado con vapor de agua de etanol se realizó en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, empleando 0.16 g del óxido calcinado sin ningún tratamiento adicional. La muestra se calentó desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción (450 °C) en una mezcla de argón:nitrógeno ($2.1 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$; 4:1 v/v), con un incremento de $2^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Posteriormente, la mezcla etanol:agua (1:6 molar ; $0.9 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ de mezcla gaseosa) se diluyó con la mezcla de argón:nitrógeno y se introdujo al sistema en fase gaseosa (GHSV = 26000 h^{-1}). El análisis de los productos efluentes del reactor se realizó por medio de un μ -GC (Agilent M200) de dos vías en línea con el sistema de reacción.

Resultados y Discusión

Caracterización antes de reactividad

Las áreas superficiales específicas (BET) de los óxidos mixtos Ce-Zr-Co son altas, con valores alrededor de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figura 1). Se observa un ligero incremento en el área superficial con el aumento de la relación Ce/Zr (disminución del contenido de Zr). Si se considera que el área específica no se debe a la presencia de mesoporos y microporos dada la naturaleza de los óxidos y la temperatura de calcinación, se puede atribuir ésta como consecuencia de la formación de partículas de óxido mixto Ce-Zr-Co de escala nanométrica. La relación Ce/Zr 1.88 corresponde a un óxido tipo fluorita con fórmula Ce $_2$ Zr $_{1.1}$ Co $_{0.9}$ O $_{8.8}$ preparado en un estudio anterior, el cual presentaba buena inserción de cobalto en el soporte [10].

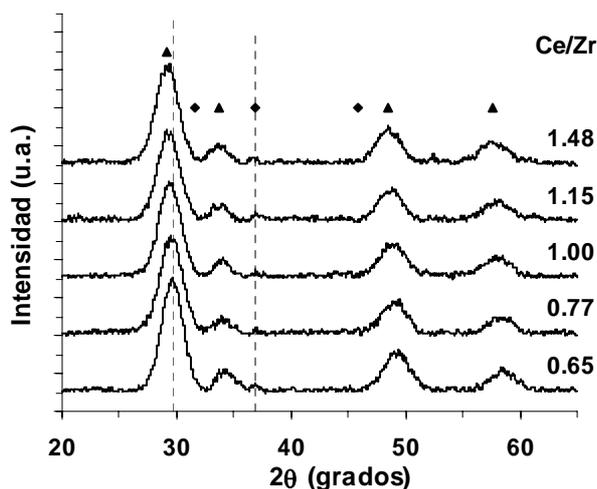
Figura 1. Área superficial específica (BET) de los óxidos mixtos Ce $_y$ Zr $_w$ Co $_{0.9}$ O $_{8.8}$



Los difractogramas de los óxidos mixtos Ce-Zr-Co sintetizados se presentan en la Figura 2.

El método de preparación seguido permite la cristalización del óxido mixto a la temperatura de calcinación, presentándose los picos principales correspondientes al patrón de difracción de la estructura fluorita (Ce $_2$ Zr $_2$ O $_8$) y del óxido de cobalto (Co $_3$ O $_4$). No se evidencia la presencia aislada de óxidos de cerio o zirconio.

Figura 2. Difractogramas DRX de los óxidos mixtos Ce $_y$ Zr $_w$ Co $_{0.9}$ O $_{8.8}$ (▲: Ce $_2$ Zr $_2$ O $_8$, ◆: Co $_3$ O $_4$)



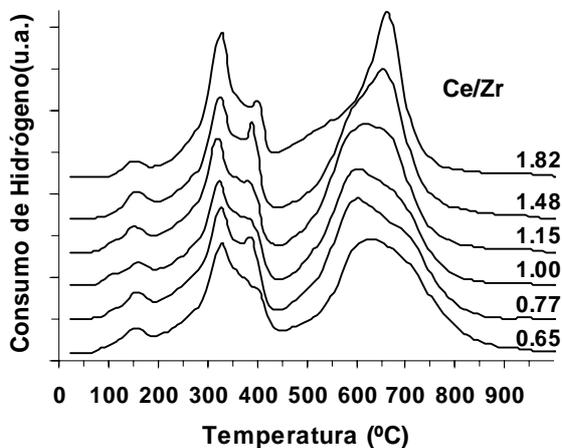
La fase tetragonal, desviación ligera desde la simetría cúbica, reportada en algunos estudios para el sistema ZrO $_2$ -CeO $_2$ [11] no es evidente para el sistema Ce-Zr-Co. Al comparar los ángulos de difracción de los óxidos Ce-Zr-Co con los de la estructura fluorita se observa un aumento en el ángulo con la disminución de la relación Ce/Zr. Este desplazamiento se puede correlacionar con la reducción de los parámetros de malla en la estructura cúbica como

consecuencia de la inserción de cationes de zirconio y cobalto, de radio atómico inferior al del cerio.

El pico de difracción correspondiente a la formación de óxido de cobalto (Co_3O_4), resultado de la no inserción del cobalto en la estructura fluorita, presenta intensidades diferentes con la variación de la relación Ce/Zr, presentando un valor mínimo para las relaciones Ce/Zr de 0.77 y 1.0. Lo anterior puede atribuirse a la inserción diferenciada de cobalto como consecuencia de la presencia de diferentes cantidades de Zr en la estructura cúbica y a la formación de pequeñas partículas de óxido de cobalto de escala nanométrica. El cobalto no integrado en la estructura es mayor a medida que el radio iónico promedio de los sitios B aumenta, que es el caso cuando la relación Ce/Zr se incrementa.

Los óxidos mixtos $\text{Ce}_y\text{Zr}_w\text{Co}_{0.9}\text{O}_{8-\delta}$ se han preparado para ser estudiados como catalizadores en una atmósfera altamente reductora; el análisis del proceso de reducción tiene especial interés. El perfil de consumo de hidrógeno en función de la temperatura se estableció por TPR (Figura 3).

Figura 3. Termogramas de consumo de hidrógeno en temperatura programada de los óxidos Ce-Zr-Co.



Del análisis de la reducción a temperatura programada se puede establecer el patrón de reducción y obtener el consumo neto de hidrógeno. Para todos los óxidos sintetizados, independientemente de la relación Ce/Zr, el perfil de reducción es similar; presentando dos zonas de reducción claramente diferenciadas. Asumiendo que la inserción en la red cristalina del cobalto que reemplaza parcialmente al zirconio no influye en el grado de reductibilidad del cerio [12], la primera zona de reducción es atribuida a la reducción del cobalto presente en el óxido mixto [8,9,10] y la segunda a la reducción de cobalto y cerio.

A pesar de la presencia de Co_3O_4 en todos los óxidos preparados de fórmula $\text{Ce}_y\text{Zr}_w\text{Co}_{0.9}\text{O}_{8-\delta}$, evidenciado por DRX, el perfil de reducción es muy similar al perfil de óxidos mixtos Ce-Zr-Co donde el cobalto se ha integrado completamente a la estructura [9,10]. Este comportamiento es ocasionado por la fuerte interacción entre el cobalto integrado a la red cristalina del soporte. Igualmente, se presenta este perfil de reducción debido a la fuerte interacción entre el óxido de cobalto (Co_3O_4) con el óxido mixto Ce-Zr-Co, lo cual es posible cuando las partículas del óxido, que no se encuentra en la red cristalina, tienen un diámetro reducido en la escala nanométrica.

A partir de la calibración del TPR y del área total y de cada zona, es posible calcular el consumo de hidrógeno para la reducción total y parcial. El porcentaje de reducción es muy similar para todos los óxidos Ce-Zr-Co (Tabla 1).

Tabla 1. Porcentajes de las zonas de reducción de los óxidos Ce-Zr-Co

| R (Ce/Zr) | Reducción (%) | |
|-----------|---------------|---------|
| | Zona I | Zona II |
| 1.82 | 40 | 60 |
| 1.48 | 39 | 61 |
| 1.15 | 38 | 62 |
| 1.00 | 38 | 62 |
| 0.77 | 38 | 62 |
| 0.65 | 38 | 62 |

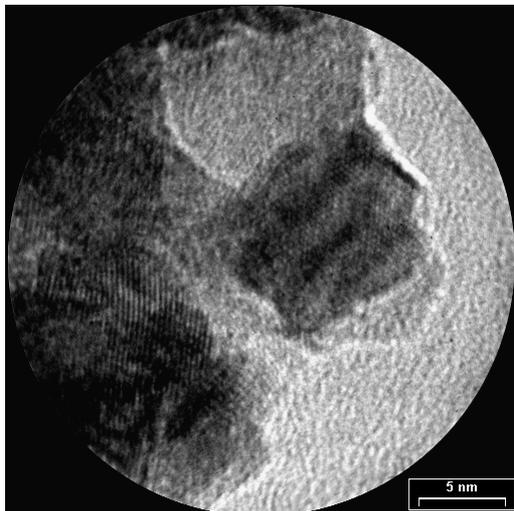
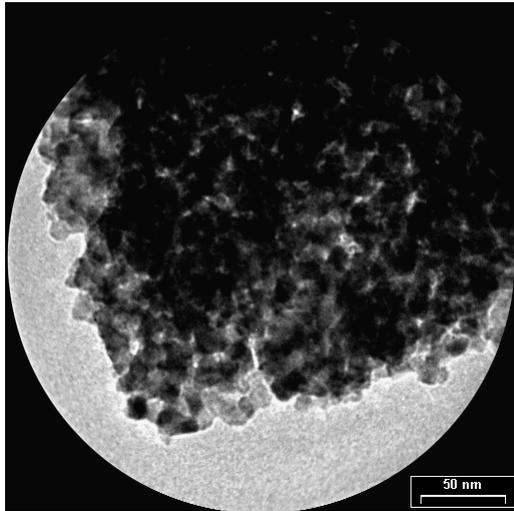
En todos los casos, existe un intervalo de reducción entre 440 y 450 °C, que permite distinguir claramente las zonas de reducción parcial y total. La reactividad catalítica se lleva a cabo a 450 °C, temperatura que permite distinguir la existencia de reducción parcial de cobalto durante el tiempo de contacto entre el óxido mixto y la atmósfera reductora.

La morfología de los óxidos mixtos Ce-Zr-Co fue observada a partir de las microfotografías MET (Figura 4). En todos los casos, los óxidos mixtos preparados muestran una distribución uniforme de granos nanométricos (5-10 nm) y partículas bien cristalizadas.

La composición elemental fue calculada a partir de EDXS, empleando una sonda de 14.4 y 8.8 nm de radio, sobre varios cristales de los óxidos mixtos (Figura 5).

La microhomogeneidad del óxido mixto Ce-Zr-Co sintetizado, es puesta en evidencia a partir del análisis elemental. Para el óxido mixto de relación Ce/Zr = 1.0 ($\text{Ce}_{1.55}\text{Zr}_{1.55}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{8-\delta}$) los valores de la microcomposición están en el intervalo de la composición teórica, mostrando muy buena uniformidad a lo largo de los cristales del óxido mixto.

Figura 4. Microfotografías MET del óxido $Ce_{1.23}Zr_{1.87}Co_{0.9}O_{8-\delta}$

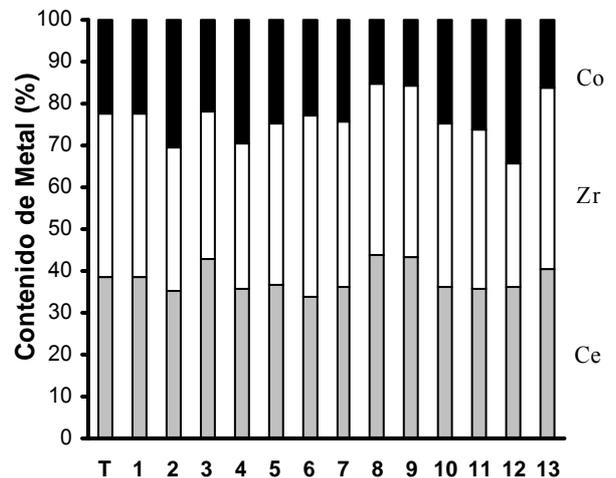
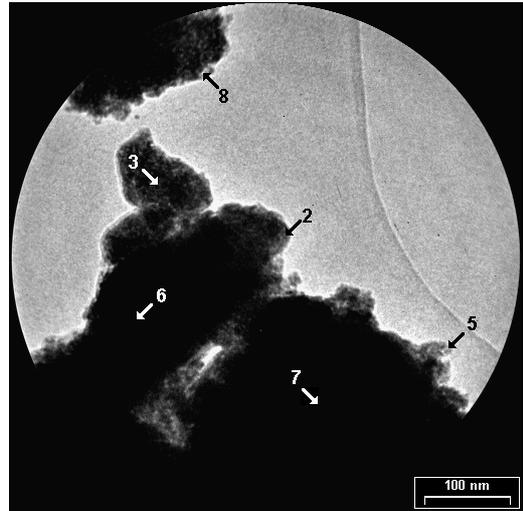


No se evidencia la formación de partículas conformadas por los óxidos simples de cerio, zirconio o cobalto y si en todos los casos el del óxido mixto Ce-Zr-Co.

De lo anterior se puede inferir que o bien hubo una buena inserción del cobalto en la malla de la estructura fluorita $Ce_{1-w}Zr_wO_8$ confirmando el análisis obtenido a partir del difractograma DRX, ya que para este óxido el pico correspondiente al Co_3O_4 era el de menor intensidad al compararlos con el de los otros óxidos mixtos con relaciones Ce/Zr diferentes, o que el tamaño de partícula de óxido de cobalto es inferior al diámetro del sonda de análisis EDXS utilizada.

Para los otros óxidos, la morfología y el análisis EDXS es similar y en todos los casos se observa la presencia de cerio, zirconio y cobalto. Sin embargo, la dispersión en la composición elemental con respecto a la teórica es mayor que para el óxido con relación Ce/Zr = 1 (Figura 5).

Figura 5. Microfotografías MET del óxido $Ce_{1.55}Zr_{1.55}Co_{0.9}O_{8-\delta}$ y distribución elemental por EDXS.



Reactividad catalítica

El comportamiento y la reactividad catalítica de los óxidos mixtos Ce-Zr-Co en el reformado de etanol con vapor de agua a 450 °C se presenta en la Figura 6. El rendimiento hacia hidrógeno y la distribución de productos en la fase gaseosa del efluente del reactor, se muestran en la Tabla 2.

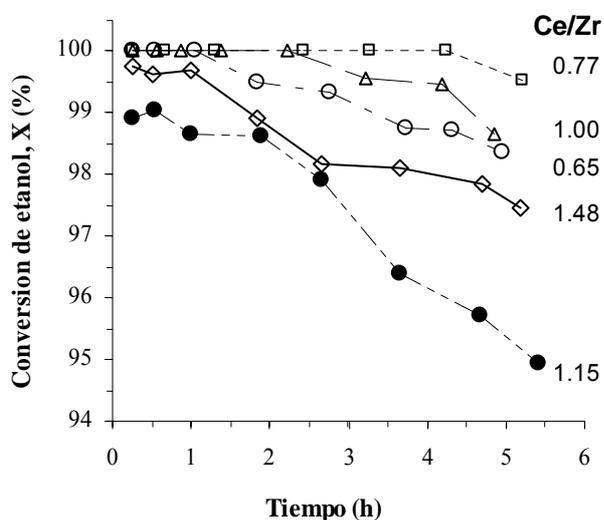
Todos los óxidos mixtos Ce-Zr-Co presentan alta conversión, por encima del 94% a las 5.5 h de reacción. Sin embargo en todos los casos se observa una disminución en la actividad catalítica. Es evidente que la relación Ce/Zr tiene una influencia importante en el comportamiento catalítico, principalmente en la estabilidad.

El óxido de relación Ce/Zr = 0.77 convierte totalmente al etanol durante 4.5 h. Por el contrario, los óxidos de relación Ce/Zr = 1.15 y Ce/Zr = 1.48 nunca alcanzaron la conversión completa del etanol, presentando los valores mas bajos. La conversión disminuye ligeramente con el tiempo, siendo mas Ce/Zr = 1.15.

Tabla 2. Rendimiento hacia H₂ y distribución de productos en la fase gaseosa

| R (Ce/Zr) | Tiempo (h) | Rendimiento H ₂ gH ₂ .h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹ | CH ₄ | CO ₂ | C ₂ H ₄ | H ₂ | CO | C ₃ H ₆ | CH ₃ COCH ₃ |
|-----------|------------|--|-----------------|-----------------|-------------------------------|----------------|------|-------------------------------|-----------------------------------|
| 1.48 | 0.25 | 0.179 | 0.5 | 19.0 | 1.7 | 68.1 | 0.4 | 0.1 | 10.3 |
| | 0.51 | 0.177 | 0.5 | 20.2 | 1.7 | 66.6 | 0.3 | 0.1 | 10.7 |
| | 0.99 | 0.173 | 0.5 | 19.3 | 1.7 | 67.8 | 0.3 | 0.1 | 10.3 |
| | 1.83 | 0.174 | 0.5 | 18.9 | 1.7 | 68.8 | 0.3 | 0.1 | 9.8 |
| | 2.67 | 0.174 | 0.4 | 19.1 | 1.8 | 68.4 | 0.2 | 0.1 | 10.0 |
| | 3.66 | 0.171 | 0.5 | 19.2 | 1.9 | 67.8 | 0.4 | 0.1 | 10.1 |
| | 4.71 | 0.166 | 0.5 | 21.5 | 2.3 | 64.1 | 0.2 | 0.1 | 11.3 |
| | 5.18 | 0.167 | 0.5 | 19.4 | 2.1 | 67.4 | 0.2 | 0.1 | 10.3 |
| 1.15 | 0.25 | 0.182 | 0.5 | 18.2 | 1.5 | 70.0 | 0.5 | 0.1 | 9.2 |
| | 0.54 | 0.177 | 0.5 | 20.0 | 1.8 | 67.1 | 0.4 | 0.1 | 10.2 |
| | 1.00 | 0.174 | 0.5 | 19.2 | 1.8 | 68.3 | 0.3 | 0.1 | 9.8 |
| | 1.90 | 0.158 | 0.5 | 20.3 | 2.0 | 66.5 | 0.2 | 0.1 | 10.4 |
| | 2.66 | 0.163 | 0.5 | 18.7 | 2.0 | 68.7 | 0.3 | 0.1 | 9.7 |
| | 3.66 | 0.166 | 0.4 | 18.4 | 2.1 | 69.1 | 0.3 | 0.1 | 9.6 |
| | 4.67 | 0.165 | 0.5 | 18.1 | 2.2 | 69.5 | 0.3 | 0.1 | 9.3 |
| | 5.40 | 0.162 | 0.5 | 21.1 | 2.6 | 64.6 | 0.2 | 0.1 | 10.9 |
| 1.00 | 0.25 | 0.179 | 0.6 | 18.3 | 1.6 | 70.0 | 0.3 | 0.1 | 9.0 |
| | 0.55 | 0.176 | 0.6 | 19.3 | 1.7 | 68.5 | 0.2 | 0.1 | 9.6 |
| | 0.87 | 0.174 | 0.5 | 20.3 | 1.8 | 66.8 | 0.3 | 0.1 | 10.2 |
| | 1.37 | 0.174 | 0.5 | 18.5 | 1.7 | 69.7 | 0.3 | 0.1 | 9.3 |
| | 2.21 | 0.170 | 0.5 | 19.3 | 1.7 | 67.9 | 0.4 | 0.1 | 10.1 |
| | 3.21 | 0.172 | 0.5 | 18.3 | 1.8 | 69.8 | 0.3 | 0.1 | 9.3 |
| | 4.18 | 0.177 | 0.5 | 17.3 | 1.8 | 71.0 | 0.3 | 0.1 | 8.9 |
| | 4.86 | 0.181 | 0.4 | 17.9 | 1.9 | 70.2 | 0.3 | 0.1 | 9.2 |
| 0.77 | 0.25 | 0.184 | 0.5 | 18.1 | 1.6 | 70.5 | 0.4 | 0.1 | 8.9 |
| | 0.65 | 0.172 | 0.5 | 19.9 | 1.8 | 67.5 | 0.4 | 0.1 | 9.9 |
| | 1.30 | 0.173 | 0.4 | 18.4 | 1.6 | 69.7 | 0.3 | 0.1 | 9.4 |
| | 2.43 | 0.176 | 0.4 | 18.2 | 1.6 | 70.2 | 0.4 | 0.1 | 9.1 |
| | 3.26 | 0.180 | 0.4 | 17.9 | 1.6 | 70.3 | 0.5 | 0.1 | 9.2 |
| | 4.24 | 0.155 | 0.4 | 20.2 | 2.0 | 66.7 | 0.3 | 0.1 | 10.2 |
| | 5.21 | 0.189 | 0.4 | 16.7 | 1.7 | 72.1 | 0.3 | 0.1 | 8.7 |
| | 0.65 | 0.25 | 0.179 | 0.5 | 17.6 | 2.1 | 70.4 | 0.2 | 0.1 |
| 0.53 | | 0.171 | 0.5 | 19.2 | 2.3 | 68.3 | 0.3 | 0.1 | 9.4 |
| 1.04 | | 0.188 | 0.4 | 20.3 | 2.4 | 66.6 | 0.2 | 0.1 | 10.1 |
| 1.83 | | 0.176 | 0.4 | 19.0 | 2.2 | 68.6 | 0.2 | 0.1 | 9.4 |
| 2.75 | | 0.173 | 0.4 | 20.2 | 2.4 | 66.4 | 0.1 | 0.1 | 10.3 |
| 3.74 | | 0.172 | 0.4 | 20.7 | 2.4 | 65.6 | 0.1 | 0.1 | 10.6 |
| 4.33 | | 0.176 | 0.4 | 20.3 | 2.4 | 66.3 | 0.2 | 0.1 | 10.3 |
| 4.95 | | 0.175 | 0.4 | 17.7 | 2.1 | 70.3 | 0.2 | 0.1 | 9.2 |

Figura 6. Conversión de etanol en el reformado catalítico sobre óxidos mixtos Ce-Zr-Co.



Esta diferencia se puede atribuir a la modificación de las propiedades ácido-base del sistema catalítico como consecuencia de la variación de relación Ce/Zr y a la posibilidad de una mejor inserción del cobalto en la malla del soporte tipo fluorita, lo que le proporciona al catalizador mayor estabilidad como consecuencia de la interacción fase activa - soporte. La influencia de la relación Ce/Zr sobre las propiedades catalíticas de óxidos mixtos Ce-Zr para diversas reacciones se ha documentado ampliamente en la literatura.

Para todos los óxidos mixtos evaluados como catalizadores, la distribución de productos en la fase gaseosa (Tabla 2) es similar y no se observan diferencias marcadas en el rendimiento hacia hidrógeno con valores que oscilan alrededor de 0.17 gH₂.h⁻¹.g_{cat}⁻¹. A la temperatura de reacción se puede producir la reducción parcial del óxido de cobalto ya que, como se mencionó

anteriormente, es la temperatura a la cual se distingue claramente las zonas de reducción.

Sin embargo, la temperatura de reacción seleccionada favorece termodinámicamente la formación de acetona, la cual presenta un valor de aproximadamente 10% en la fase gaseosa. En lo que se refiere a la producción de metano y monóxido de carbono, es de observar los valores bajos de producción, menores en todos los casos a 0.5% en la fase gaseosa. Los productos de la reacción principal son obtenidos con alta selectividad, se observa que la distribución en la fase gaseosa para el hidrógeno, entre el 65 y 70%, y para el CO₂ entre el 18 y 21%.

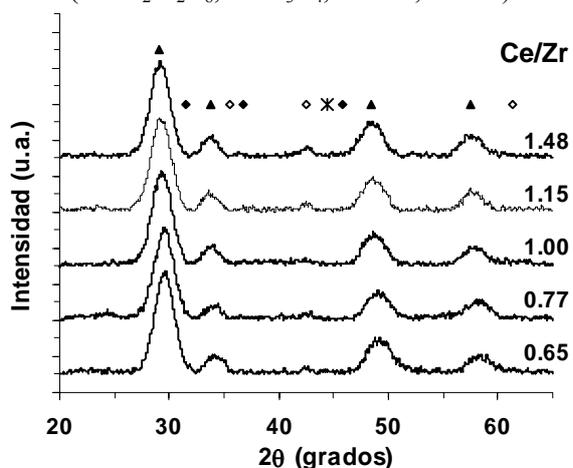
Caracterización después de reactividad

Después de los ensayos de reactividad en el reformado de etanol, los difractogramas DRX (Figura 7) son muy similares comparados con los de los óxidos antes de la reacción. La estructura cúbica de la fluorita se preserva después y no se evidencia la presencia de óxidos simples de cerio y zirconio. Para los óxidos mixtos Ce-Zr-Co que presentaban el pico de difracción correspondiente al óxido de cobalto (Co₃O₄) se observa claramente la formación de una fase de óxido de cobalto de estado de reducción inferior (CoO).

En ninguno de los óxidos mixtos estudiados se observa la formación de cobalto metálico (Co⁰), ya sea porque no se alcanzó la reducción de la fase óxido o por la producción de nanopartículas de la fase metal, difícilmente detectable por DRX.

Figura 7. Difractogramas DRX de los óxidos mixtos Ce-Zr-Co después del reformado de etanol.

(▲: Ce₂Zr₂O₈, ◆: Co₃O₄, ◇: CoO, *: Co⁰)

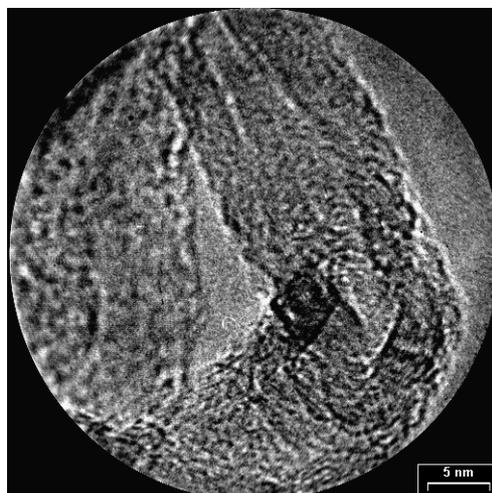
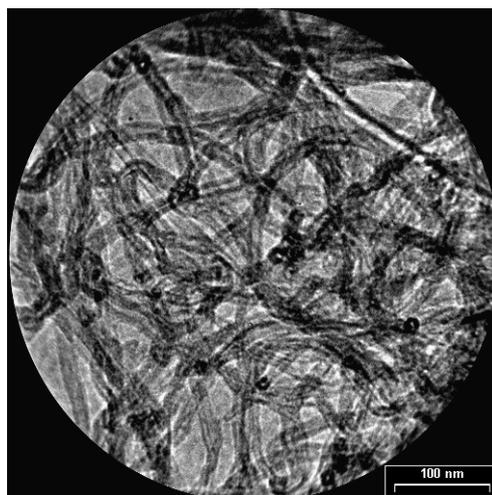


Se observa una disminución en el ángulo de difracción del óxido, indicativo de un incremento en los parámetros de red, como consecuencia de la salida de la estructura del óxido de cobalto integrado a la malla fluorítica por la reducción.

El fenómeno de reducción causado por la atmósfera reductora es coherente con los análisis TPR. A la temperatura de reacción, el óxido de cobalto se reduce gradualmente de Co(III) a Co(II) y en un menor grado a Co⁰.

Después de los ensayos de reactividad se observa por MET (Figura 8 y Figura 9) la formación de formaciones carbonáceas de dos tipos.

Figura 8. Microfotografías MET del óxido Ce_{1.23}Zr_{1.83}Co_{0.9}O_{8-δ}



Dependiendo de la relación Ce/Zr se observan formaciones gráficas en forma de filamentos o sobre la superficie del óxido. El diámetro de los filamentos es uniforme, entre 10 y 15 nm.

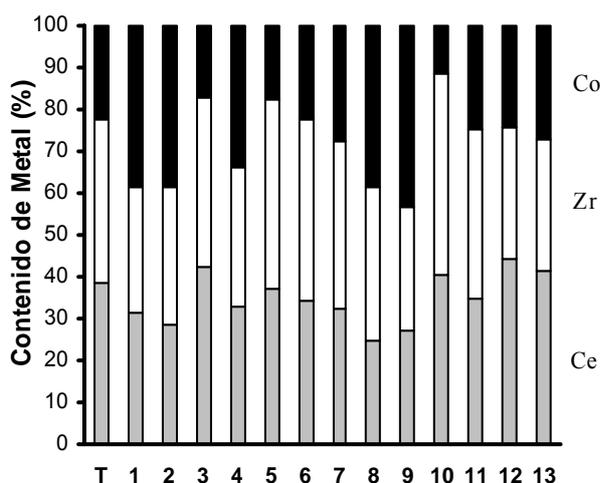
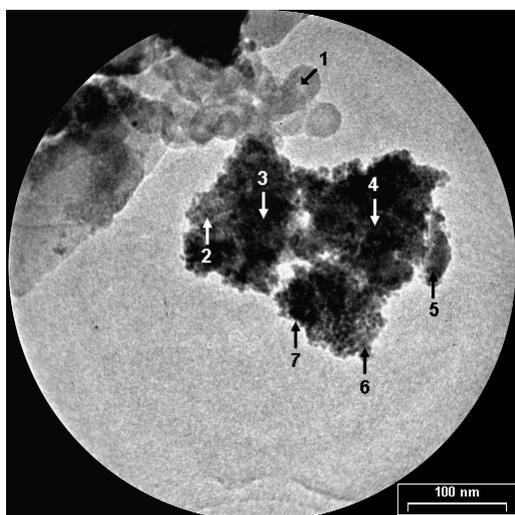
En la Figura 9 se muestra el análisis EDXS para el óxido Ce_{1.55}Zr_{1.55}Co_{0.9}O_{8-δ}. La composición elemental en los diferentes puntos de análisis en varios cristales de la muestra permite evidenciar la presencia de cerio, zirconio y cobalto.

La relación Ce/Zr varía ligeramente a lo largo de los diferentes análisis, al igual que la presencia

netamente de cobalto en el óxido, reflejando la dispersión y cambio en la composición neta del óxido mixto, que puede atribuirse a la reducción del óxido de cobalto a un estado de menor oxidación.

La disminución en la actividad catalítica puede ser atribuida a la formación de los depósitos carbonáceos sobre la superficie del catalizador que impide el acceso de los reactantes al sitio activo (Figura 9) y en forma más notoria a la formación de filamentos de carbono que elimina la interacción cobalto – soporte y por ende la capacidad de transformación catalítica del etanol (Figura 8).

Figura 9. Microfotografías MET del óxido $Ce_{1.55}Zr_{1.55}Co_{0.9}O_{8-δ}$ y distribución elemental por EDXS después del reformado de etanol



Conclusiones

El método de síntesis pseudo sol-gel, vía propionatos, permite la formación de partículas nanométricas de óxidos mixtos Ce-Zr-Co de

buena cristalinidad a temperaturas de calcinación bajas.

La relación Ce/Zr influye en la forma como se integra el cobalto en la malla de la estructura fluorita $Ce_{1-w}Zr_wO_8$ produciendo un óxido mixto de buena microhomogeneidad, confirmado por DRX y MET-EDXS.

La fuerte interacción entre la fase metálica y el soporte como consecuencia de la integración del cobalto en la estructura del soporte y de la formación de nanopartículas de óxido de cobalto, dificultan la reducción del cobalto. A las condiciones de proceso, parte del cobalto que inicialmente estaba en estado óxido (III), comienza a reducirse parcialmente en la atmósfera reaccionante a cobalto (II) y en menor grado a Co^0 , modificando las propiedades catalíticas de la fase activa – soporte óxido.

Los óxidos mixtos $Ce_yZr_wCo_{0.9}O_{8-δ}$ son eficientes para la conversión de etanol en hidrógeno. La selectividad es similar para todos los óxidos y únicamente se observa una ligera diferencia en la estabilidad en el tiempo, influenciada por la relación Ce/Zr, como consecuencia de la formación de depósitos carbonáceos de diferente naturaleza que desactivan en diferente grado la capacidad catalítica del óxido.

Agradecimientos

Los autores agradecen al programa ECOS – Nord n° C03P04 COLCIENCIAS/ICETEX/ICFES (Colombia) y al Fondo BOMPLAN Embajada de Francia en Colombia/COLCIENCIAS por el apoyo económico.

Bibliografía

- [1] J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, J. Sales, N. Homs "Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts" *Chem. Commun.* (2001) 641-642
- [2] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima "Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol" *Cat. Lett.* 48 (1997) 223-227
- [3] A. N. Fatsikostas, D.I., Kondarides, X.E. Verykios "Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol" *Catal. Today* 75 (2002) 145 - 155
- [4] F. Mariño, G. Baronetti, M. Jobbagy, M. Laborde "Cu-Ni-K/γ-Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming. Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction" *Appl. Catal. A* 238 (2003) 41-54
- [5] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina "Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming" *J. Catal.* 209 (2002) 306-317

- [6] J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman "Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications" *Appl. Catal. B* 39 (2002) 65-74
- [7] C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann "Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts" *Catal. Comm.* 3 (2002) 565-571
- [8] J.C. Vargas, F. Sterenberg, A.C. Roger, A. Kiennemann "Steam reforming of bioethanol on Co^o/Ce-Zr-Co and Co^o/Ce-Zr catalysts. A comparison between cobalt integration and cobalt impregnation" *Chem. Eng. Trans.* 4 (2004) 262-268
- [9] J.C. Vargas, E. Vanhaecke, A.C. Roger, A. Kiennemann "Hydrogen production by ethanol steam reforming. Study of cobalt-doped Ce-Zr catalysts" *Stud. Surf. Sci. Cat.* 147 (2004) 115-120
- [10] J.C. Vargas, S. Libbs, A.C. Roger, A. Kiennemann "Estudio de un óxido tipo fluorita Ce-Zr-Co como catalizador en la producción de hidrógeno por vaporeformado de bioetanol" *Actas XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Mérida – Mexico (2004) 543-550
- [11] Mastelaro V.R., Briois V., de Souza D.P.F., Silva C.L. "Structural studies of a ZrO₂-CeO₂ doped system" *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) , 273-282
- [12] A.C. Roger, E. Vanhaecke, J.C. Vargas, A. Kiennemann "Bioethanol steam reforming on Cobalt-doped Ce-Zr oxides. Evidence of an optimal partial reduction state" *Proc. 1st European Hydrogen Energy Conference*, Grenoble - France (2003)