

## ESTUDIO DE OXIDOS MIXTOS COMO SOPORTE DE CATALIZADORES BIMETALICOS PARA REACCIONES DE REFORMADO DE ALCOHOLES

Esther M. Fixman, Agustin E. Galetti, M. Cristina Abello, Mariana N. Barroso\*

INTEQUI, Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (UNSL-CONICET), Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina. [mnbarro@unsl.edu.ar](mailto:mnbarro@unsl.edu.ar)

### Introducción

Los óxidos mixtos, con estructura espinela, son ampliamente utilizados tanto en catalizadores como en soportes. En literatura se ha reportado su empleo en diferentes reacciones, tales como descomposición de  $N_2O$ , hidrogenación, reformado, etc [1-3]. Como soporte y/o catalizadores para la reacción de reformado de alcoholes, los óxidos tipo espinela han resultado atractivos debido a su baja acidez y su buena estabilidad térmica, que los hace más resistente a la desactivación [4]. Por otro lado en este tipo de reacciones, el empleo de sistemas bimetalicos, tipo Ni-Co, ha permitido incrementar la actividad, selectividad y tolerancia al carbono [5]. Resulta interesante, entonces, desarrollar catalizadores bimetalicos, generados en una estructura espinela. En este trabajo se estudia la síntesis y caracterización de catalizadores de Ni soportados en un óxido mixto de Co y Mg. La estrategia de preparación consiste en generar un sistema bimetalico Ni-Co con el Co incorporado en la estructura del óxido mixto y generado por reducción del catalizador calcinado.

### Parte Experimental

El óxido mixto Co-Mg-O (CM) fue preparado por el método del citrato [6]. El sólido obtenido fue calcinado desde temperatura ambiente hasta 500 °C a 5°C min<sup>-1</sup> por 2 h y luego a 700 °C por 1 h en aire. Los catalizadores fueron preparados por impregnación húmeda, usando  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a fin de obtener una carga nominal de 4, 8 y 12 %p/p. Después de la impregnación, el solvente fue eliminado en un rotavapor a 75 °C y las muestras fueron secadas a 100 °C en vacío. Finalmente, fueron calcinadas en mufla a 650 °C por 2 h y caracterizadas por DRX,  $S_{BET}$  y RTP. Los sólidos finales fueron rotulados como CM y Ni(x)/CM con X= 4, 8 y 12 indicando el contenido de Ni % p/p.

### Resultados y discusión

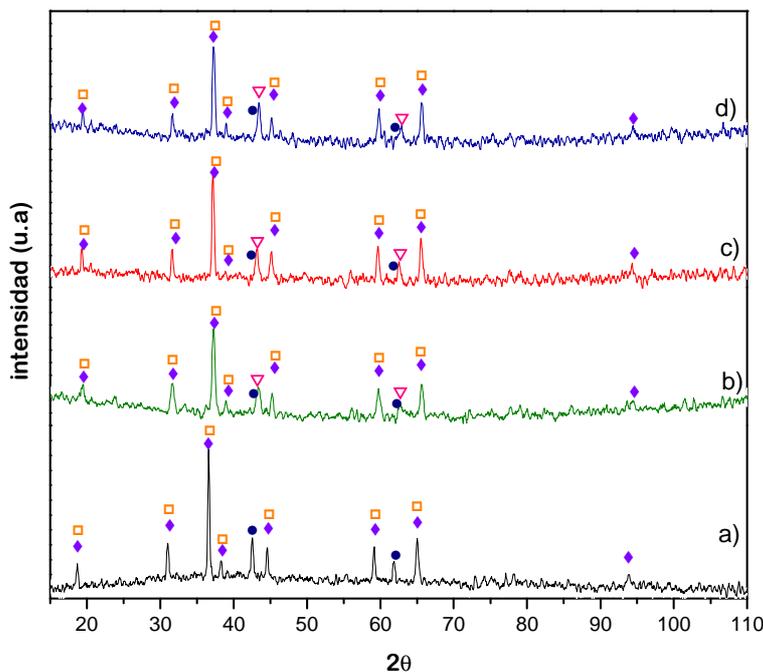
Los valores de superficie específica BET de las muestras, Tabla I, son relativamente bajos en concordancia con el tratamiento térmico al que fueron sometidos. Aquellos sólidos conteniendo Ni presentaron un aumento en el valor de  $S_{BET}$ , el cual podría ser atribuido a una disolución parcial en la etapa de impregnación y/o a cambios inducidos térmicamente durante la etapa de calcinación final de los sólidos impregnados.

Tabla I. Superficie específica de las muestras.

Muestra	CM	Ni(4)/CM	Ni(8)/CM	Ni(12)/CM
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	6.7	8.6	9.9	9.0

Los patrones de difracción de los catalizadores se muestran en la figura 1 (a-d). El DRX de la muestra CM permite inferir la formación de una fase cristalina con picos de

difracción en  $2\theta = 18.7^\circ, 31^\circ, 36.6^\circ, 38.3^\circ, 44.5^\circ, 59^\circ$  y  $65^\circ$ , los cuales pueden ser asignados a una espinela mixta tipo  $(Mg_xCo_{1-x})(Mg_yCo_{2-y})O_4$  (JCPDS-81-0669/71), como así también a  $Co_3O_4$  (JCPDS-42-1467) dado que las líneas de reflexión son coincidentes. Se detectan además picos en  $2\theta = 42.5^\circ, 61.8^\circ$ , (JCPDS-04-0829) que corresponderían a MgO segregado. En las muestras conteniendo Ni se observan, además, picos de difracción en  $2\theta = 37.3^\circ, 43.2^\circ, 62.5^\circ$  (JCPDS-4-835) que pueden atribuirse a NiO. No se puede descartar la presencia de CoO que tiene parámetros cristalinos muy cercanos a estos óxidos.



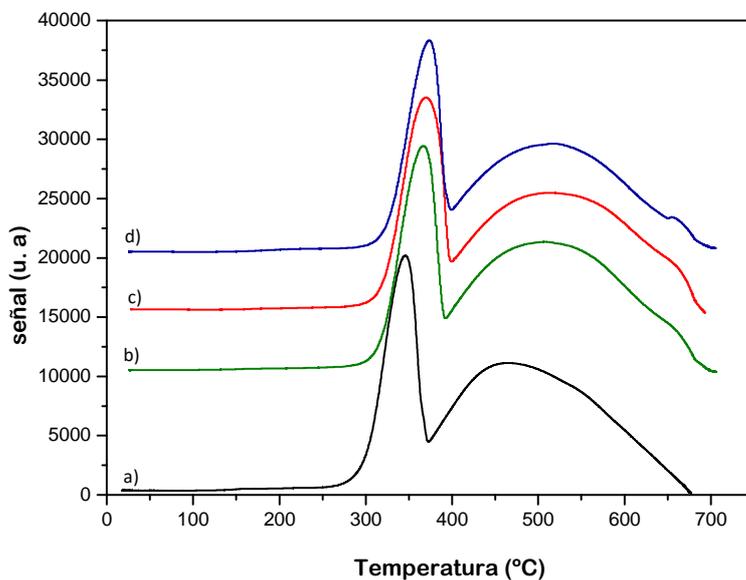
**Figura 1.** Patrones de difracción de las muestras: (a) CM; (b) Ni(4)/CM; (c) Ni(8)/CM y (d) Ni(12)/CM.  $\square$ :  $(Mg_xCo_{1-x})(Mg_yCo_{2-y})O_4$ ,  $\blacklozenge$ :  $Co_3O_4$ ,  $\bullet$ : MgO y  $\blacktriangledown$  NiO.

La reducibilidad de las fases formadas fue estudiada por reducción térmica programada. Los perfiles de reducción, mostrados en figura 2, son similares con dos bandas de consumo de  $H_2$ , las cuales experimentan un corrimiento hacia mayores temperaturas con el agregado de Ni. Para la muestra MC, el pico a baja temperatura, entre  $265^\circ$  y  $400^\circ C$ , puede atribuirse a la reducción de  $Co^{3+}/Co^{2+}$  ( $Co_3O_4$ ) mientras que el pico a más alta temperatura, entre  $400^\circ$  y  $700^\circ C$ , puede asignarse a la reducción de especies de Co asociadas con la fase espinela conteniendo Mg. Es conocido que el Co requiere usualmente mayores temperaturas para su reducción cuando se encuentra formando fases tipo espinelas mixtas [7]. En los sistemas conteniendo Ni se observa un hombro  $\cong 655^\circ C$ , cuya intensidad aumenta con el contenido de Ni, indicando la presencia especies  $Ni^{2+}$  fuertemente interaccionadas con especies Co.

## Conclusiones

Se ha preparado un óxido mixto de Co-Mg-O empleando el método del citrato. Después de la calcinación, distintas fases espinelas tales como  $(Mg_xCo_{1-x})(Mg_yCo_{2-y})O_4$  y  $Co_3O_4$  se han detectado por DRX, además de MgO segregado. La incorporación de Ni por impregnación húmeda incrementó la superficie específica y disminuyó ligeramente la reducibilidad de las especies Co. Por reducción térmica programada se

pudo inferir también la presencia de especies  $Ni^{2+}$  interaccionadas fuertemente con la matriz de la espinela mixta.



**Figura 2.** Perfiles de reducción térmica programada de las muestras (a) CM; (b) Ni(4)/CM; (c) Ni(8)/CM y (d) Ni(12)/CM.

## Referencias

- 1- Yan L, Ren T, Wang X, Ji D, Suo J. Appl Catal B, 45 (2003) 85.
- 2 - Z. Liu, Y. Xue, D. Wu, Y. Xing, S. Fang. Catal. Lett., 145 (2015) 1941.
- 3 - N. Barroso, M. Gomez, L. Arrua, M. C. Abello. Catal. Lett. 109 (2006) 13.
- 4 - M. N. Barroso, A. E. Galetti, M.I F. Gomez, L. A. Arrúa, M. C. Abello. Chem. Eng. J. 222 (2013) 142.
- 5 - M. Muñoz, S. Moreno, R. Molina. Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 18827.
- 6 - N. Barroso, A. Galetti, M.C. Abello. Appl. Catal. A, 394, 1-2, (2011) 124.
- 7 - Wen-Jia Cai, Lin-Ping Qian, Bin Yue, Xue-Ying Chen, He-Yong He. Chinese Chem. Lett. 24, 9, (2013) 777.