



XX CAC 2017

**CONGRESO ARGENTINO DE
CATÁLISIS**

**DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA**

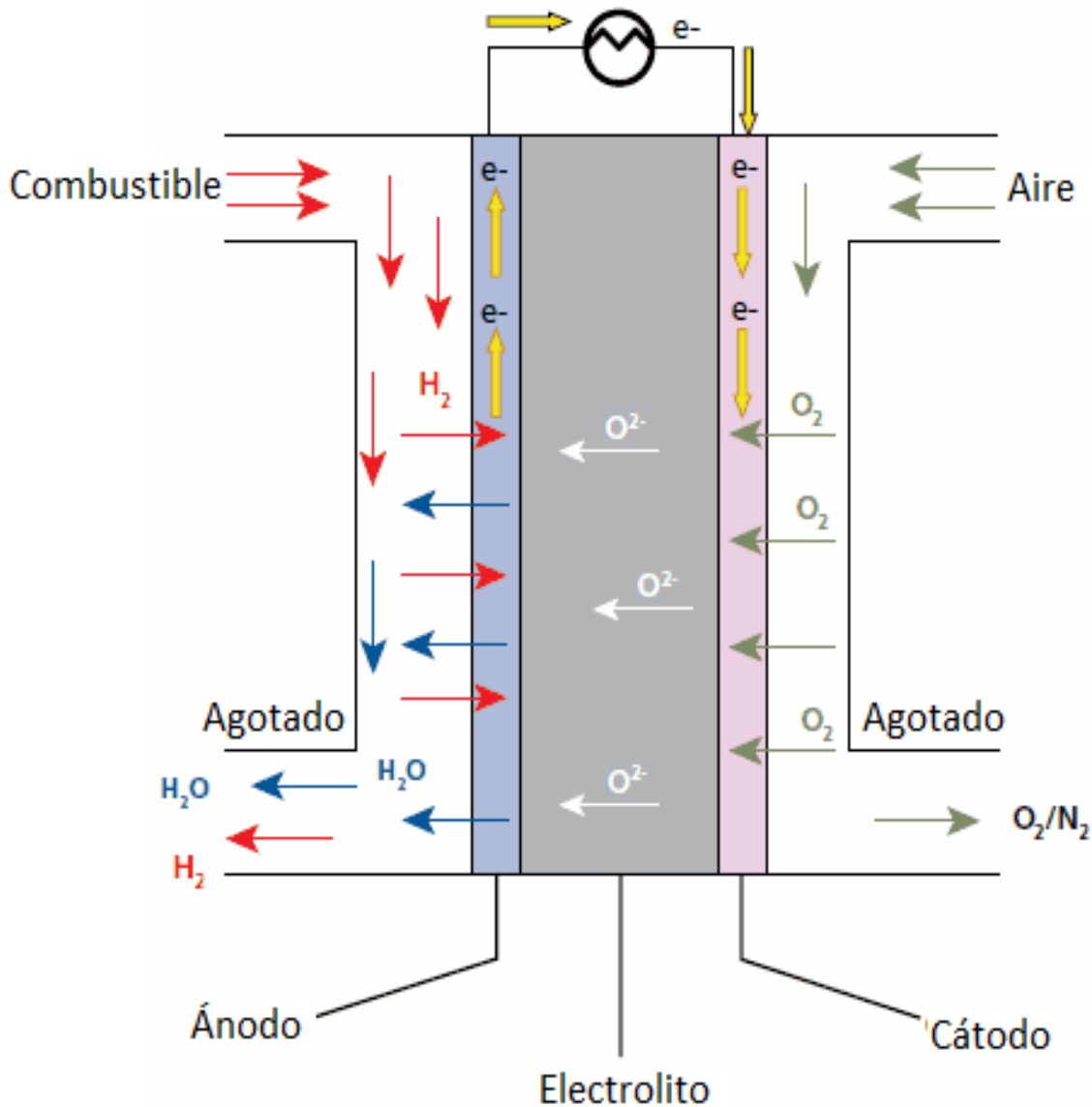


Evaluación del catalizador NiTiO_3 en la oxidación parcial de metano y el reformado con vapor de metanol para celdas de combustibles IT-SOFC

Florencia Volpe, Antonio Vitor Braga, Lilian Senna, Deborah Vargas Cesar, Gerardo Santori, Francisco Pompeo, Nora Nichio

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA).
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
Dpto de Química Analítica, Lab. Materiais para Engenharia Química
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil.

Celda de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)



Características:

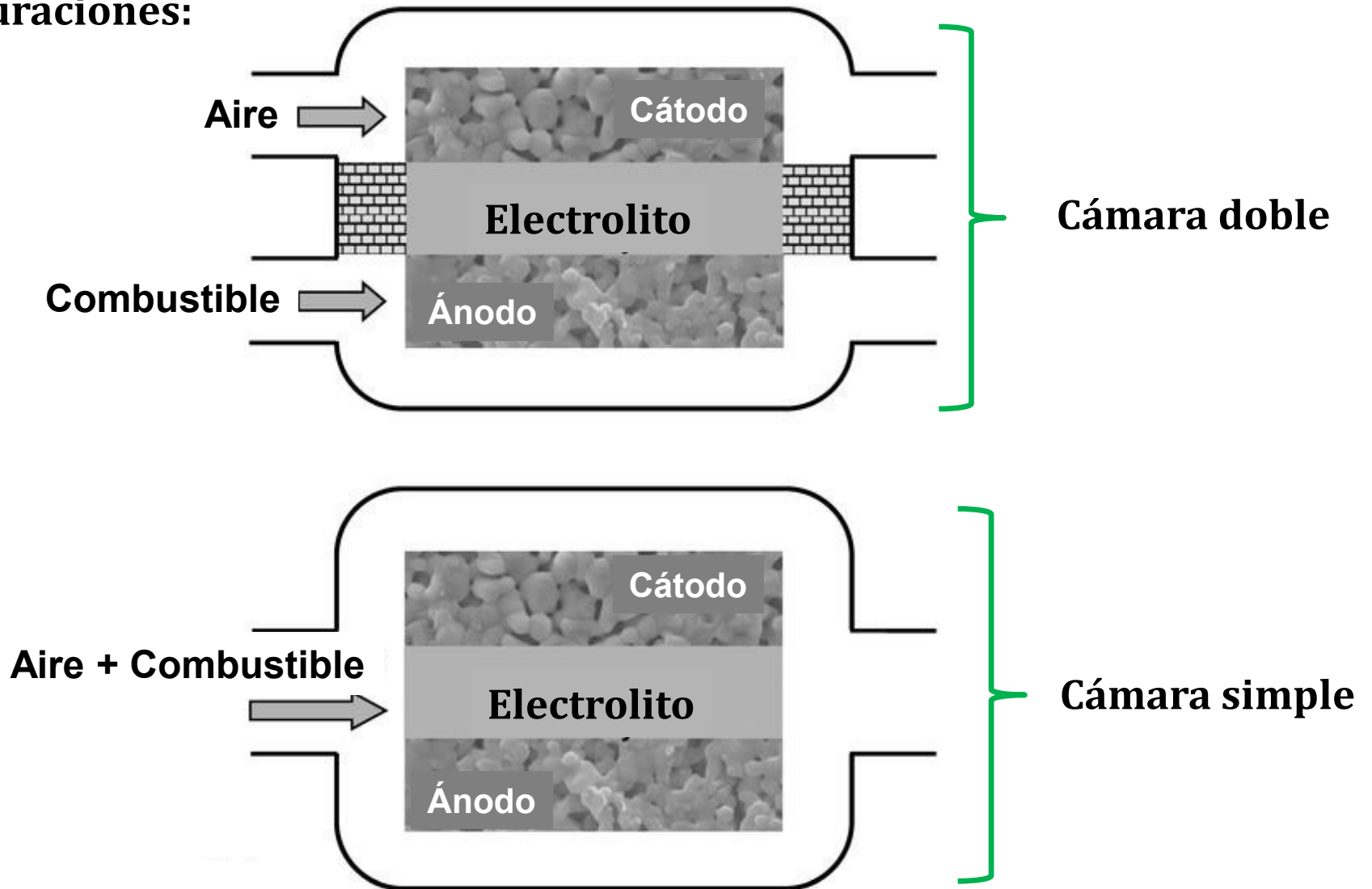
- Temperatura: 600-1000°C
- Eficiencia (%): 55-65
- Potencia: 10 kW –100 MW
- Flexibilidad de combustibles
- Admiten impurezas en los combustibles

Aplicaciones principales:

- ❖ Fuentes estacionarias
- ❖ Transporte terrestre
- ❖ Plantas generadoras de electricidad (sistemas híbridos)

Celda de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)

Configuraciones:



Materiales para ánodos de celdas SOFC

- Conductividad eléctrica ($\sigma_e \geq 1 \text{ S/cm}^2$)
- Conductividad iónica ($\sigma_i \geq 10^{-2} \text{ S/cm}^2$ a 1000°C)
- **Altos rendimientos para producir H_2**
- **Baja formación de carbón**
- Resistencia al envenenamiento (con sulfuros)
- Coeficiente de expansión térmico similar (compatible) con el electrolito de la celda
- Porosidad adecuada (límite inferior: debe permitir transporte de gases, límite superior: resistencia mecánica adecuada del material, sobre todo si la celda será soportada en el ánodo).
- **Estabilidad térmica y en atmosfera redox**

Cermet de Ni-YSZ: buena conversión y propiedades eléctricas, pero al operar con metano forma carbón, haciendo que la estructura de la pila se quiebre. Además presenta baja tolerancia al azufre.

¿ Por qué seleccionamos NiTiO₃ ?

Algunos de los catalizadores investigados como ánodos en celdas SOFC son las **perovskitas** de fórmula general **ABO₃**. Dentro de la familia de las perovskitas, los titanatos de estroncio y lantano han sido estudiados en los últimos años, y resultaron atractivos debido a su estabilidad térmica y estabilidad en atmosferas redox.

El objetivo de este trabajo es **preparar y determinar las propiedades del titanato de níquel como catalizador anódico en celdas SOFC.**

Objetivos específicos

Nos hemos planteado estudiar:

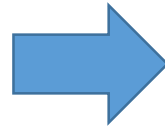
- ✓ Un método de síntesis que permita buena reproducibilidad.
- ✓ Caracterización del material por Difracción de Rayos X para determinar las fases cristalinas presentes antes y después de su reducción.
- ✓ Caracterizar el material por microscopia electrónica
- ✓ La actividad catalítica en la reacción de oxidación parcial de metano POM.
- ✓ La estabilidad redox en el medio de reacción.
- ✓ El comportamiento electrocatalítico.

Síntesis del catalizador

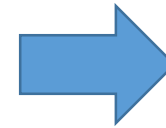
Método de las sales fundidas



Molienda de TiO_2 anatasa + NiO



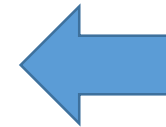
Molienda de KCl y NaCl, y mezcla con el preparado anterior



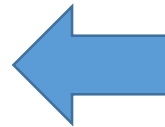
Calcinación en mufla 850°C , 10 horas



Lavado por Filtración



Secado en estufa



Polvo de NiTiO_3

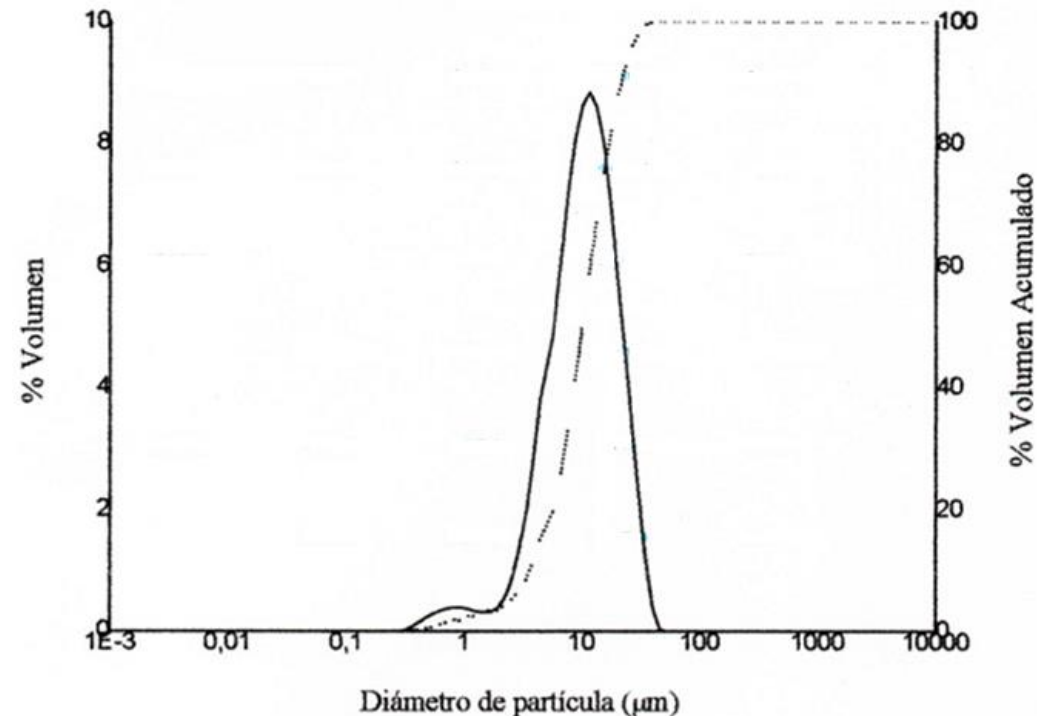
Caracterización del material

- ✓ ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente)
- ✓ BET (Superficie Específica)
- ✓ TPR (Reducción a Temperatura Programada)
- ✓ Punto Isoeléctrico
- ✓ Microscopías SEM y TEM
- ✓ DRX (Difracción de Rayos X)
- ✓ VC (Voltametría Cíclica)
- ✓ EIE (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica)
- ✓ Actividad Catalítica



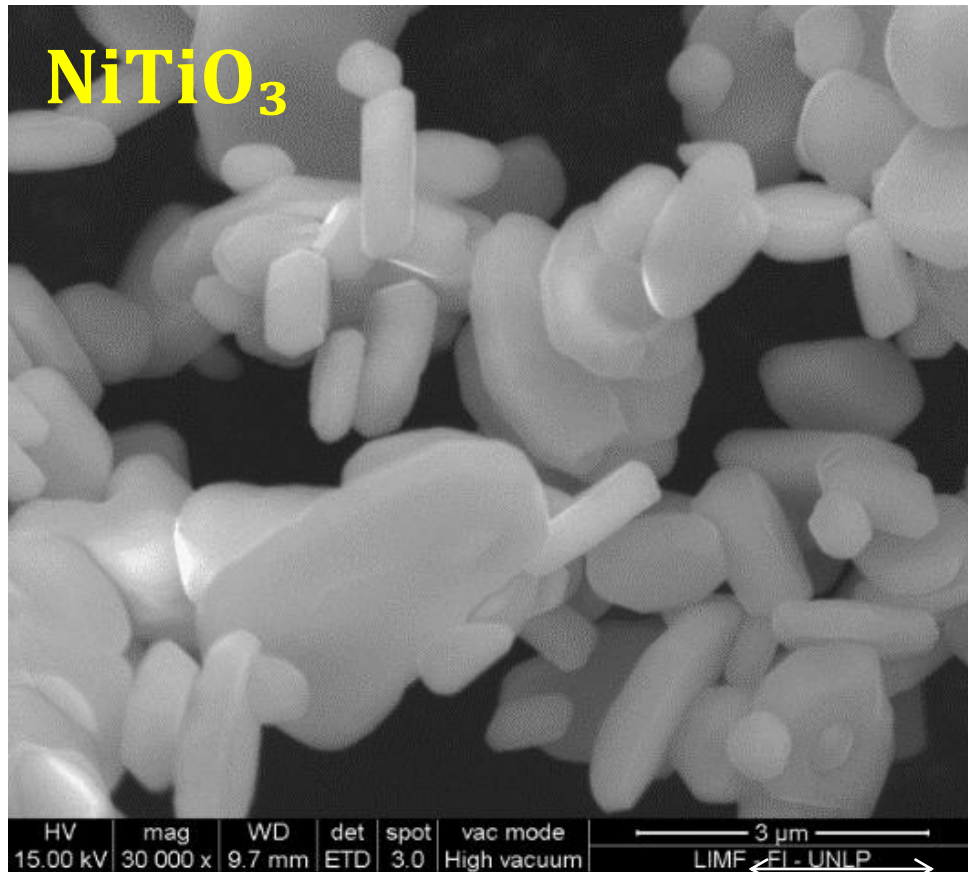
Resultados caracterización del NiTiO₃

- Contenido metálico por ICP= 32% en peso de Ni, igual al contenido teórico.
- Área BET = 1,5 m²/g
- Granulometría del polvo por difracción laser: partículas centradas en 10 μm. →
- Punto isoeléctrico: 6-7
- TPR: se determinó un evento de reducción que inicia a los 600°C y alcanza su máximo a los 800°C.

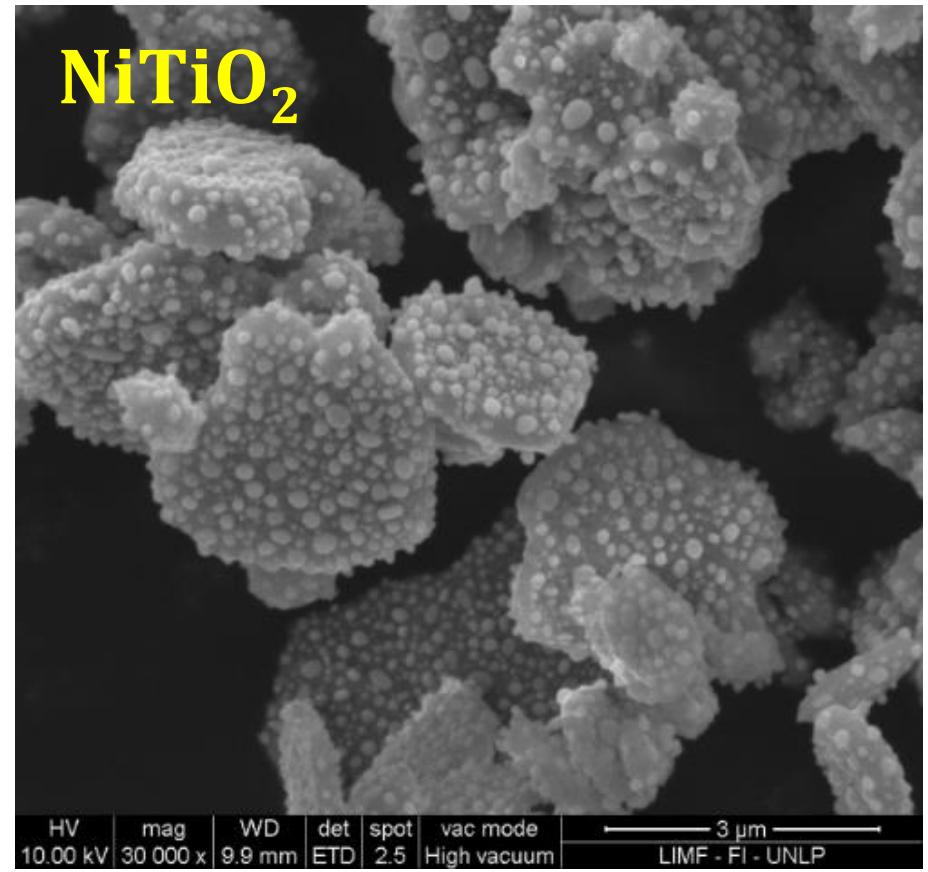


Resultados caracterización del NiTiO_3

Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)



Muestra calcinada

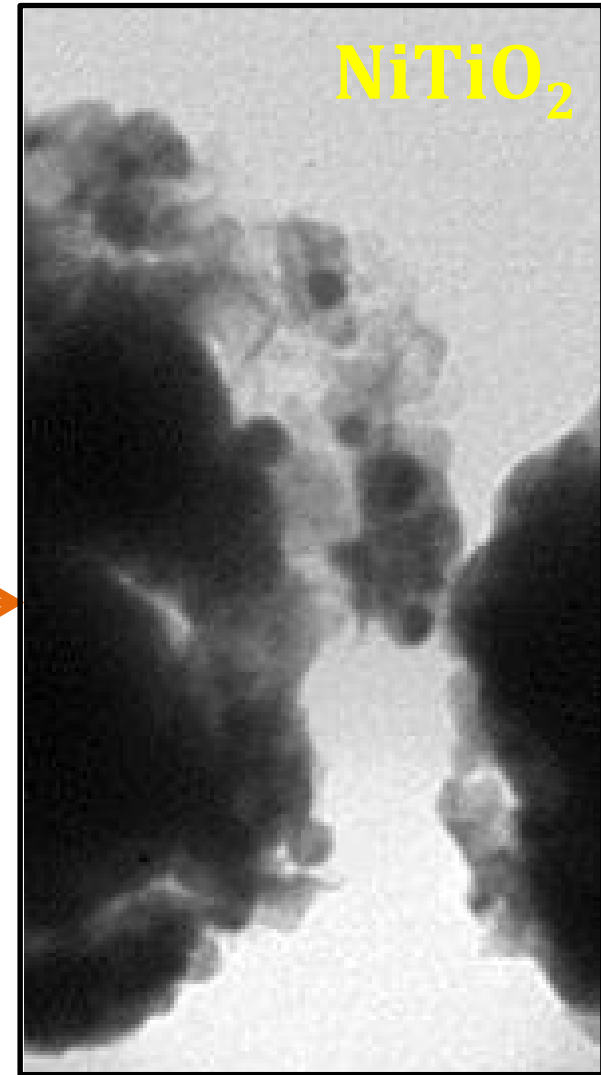
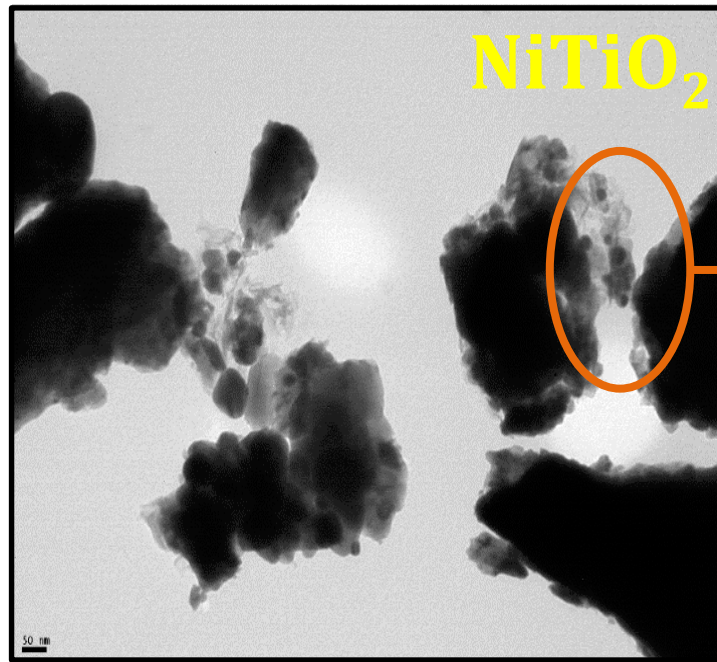


Muestra reducida

Resultados caracterización del NiTiO₃

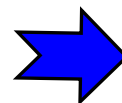
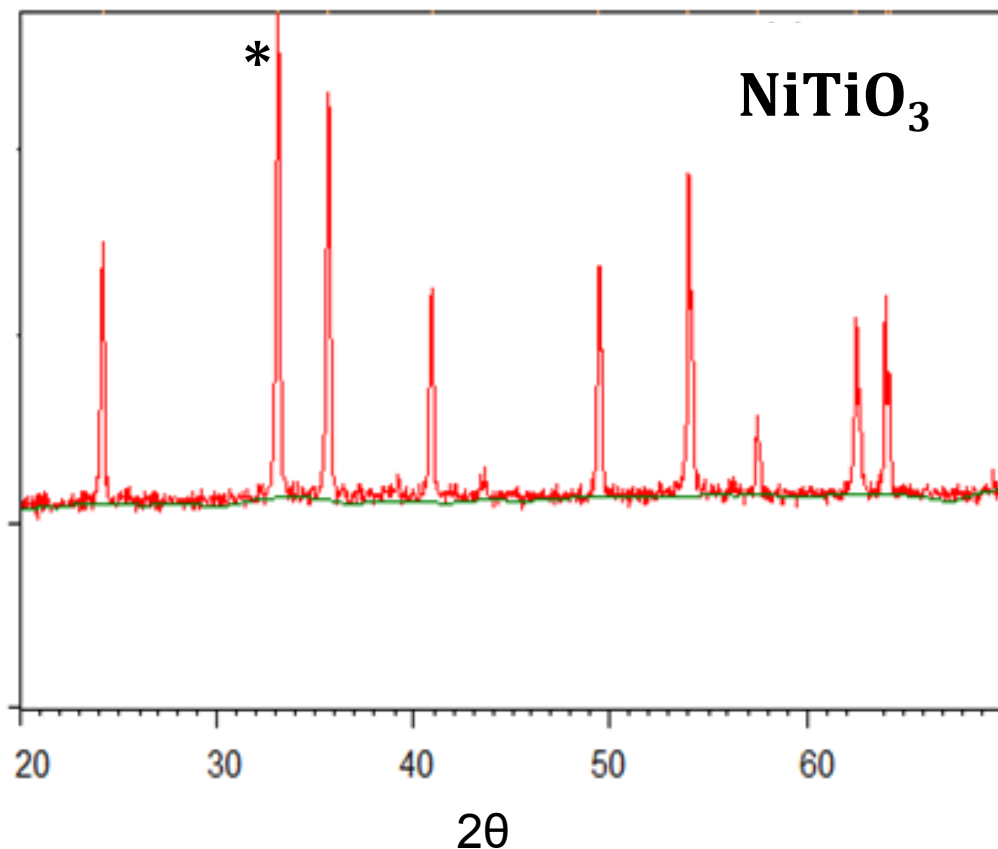
Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM)

$$D_{VA} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \rightarrow D_{va} = 32.6 \text{ nm}$$



Resultados de la caracterización

Difracción de Rayos X

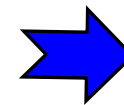
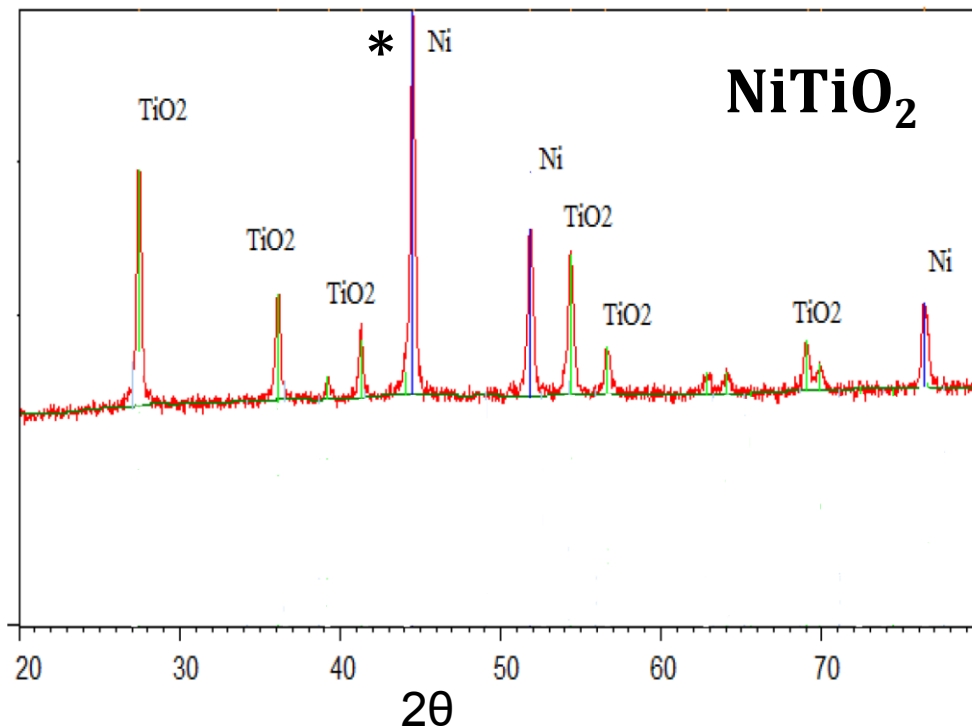


NiTiO ₃	Posición
2θ (°)	23.5
	(*) 33 (100%)
	35
	41
	49.5
	54
	57,4
	62,4
	64

No se detectan los óxidos precursores NiO o TiO₂

Resultados de la caracterización

Difracción de Rayos X



NiTiO ₂	Posición
2θ (°)	27 (TiO ₂)
	36 (TiO ₂)
	41 (TiO ₂)
	(*) 44.5 (Ni)
	51.7 (Ni)
	54.3 (TiO ₂)
	57.5 (TiO ₂)
	69 (TiO ₂)
	76.3 (Ni)

El método de preparación utilizado permite muy buena reproducibilidad.

Caracterización electroquímica a Temp. ambiente

Voltametría Cíclica

La VC permite obtener el valor de potencial E al cual se oxida o reduce una especie, y el valor de potencial que se oxida o reduce la especie formada. Además nos permite inferir si un material es o no activo como electrocatalizador.

En las voltametrías cíclicas se aplica una señal de potencial triangular, se barre a velocidad constante, desde un potencial inicial E_i hasta uno final E_f , y luego se realiza un barrido inverso a la misma velocidad desde E_f hasta E_i . El máximo en la curva describe una reacción de oxidación y el mínimo en la curva describe una reacción de reducción.

Caracterización electroquímica a Temp. ambiente

Voltametría Cíclica

El ensayo se llevó a cabo con un E_A de Pt, un E_R de Ag/AgCl y un E_T donde se coloca el catalizador.

Como electrolito una solución de CH_3OH (1 M) e KOH (0,5 M).

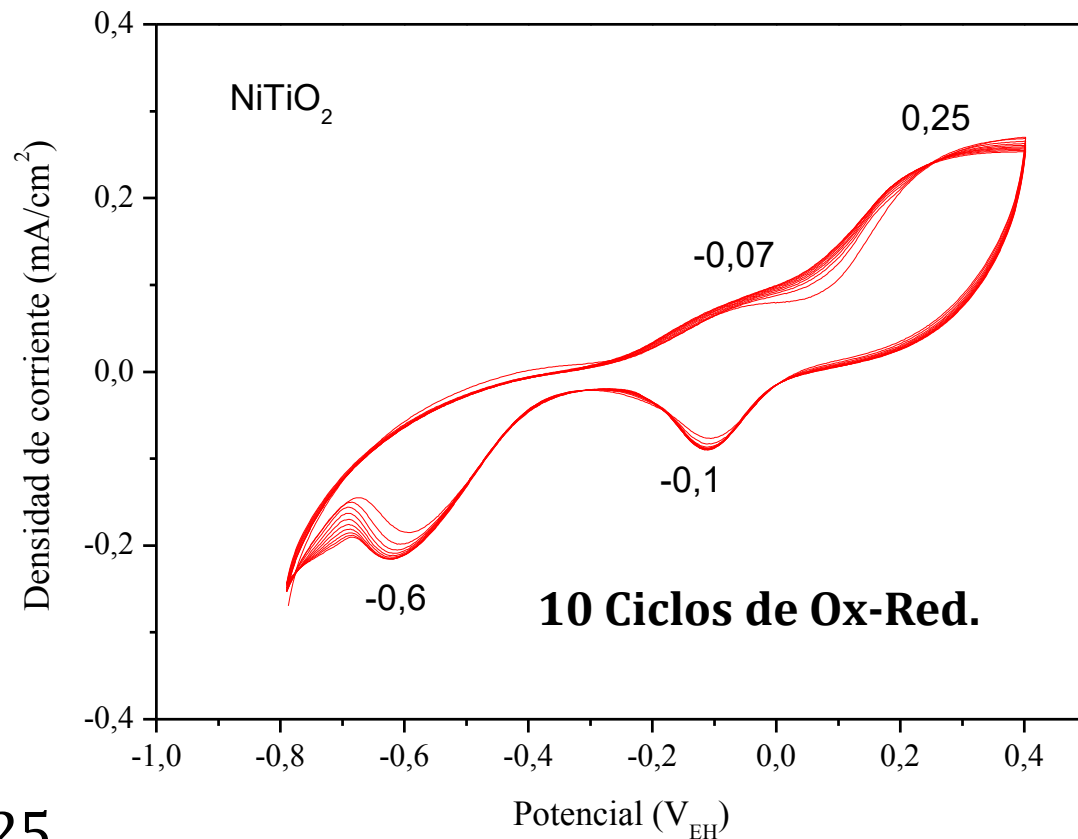
Reacción Química: oxidación del metanol.

- **Oxidaciones:**

Ni^0 a Ni^{+2} en -0,07 V, y a Ni^{+3} en 0,25 V

- **Reducciones:**

Ni^{+3} a Ni^{+2} en -0,1 V, y a Ni^0 en -0,6 V



Velocidad de barrido 20 mV/seg.

Caracterización electroquímica a Temp. ambiente

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Permite:

- ✓ Caracterizar la conductividad eléctrica en sólidos iónicos.
- ✓ Cuantificar valores de resistencia.
- ✓ Distinguir los distintos procesos que limitan la respuesta electroquímica en los materiales.

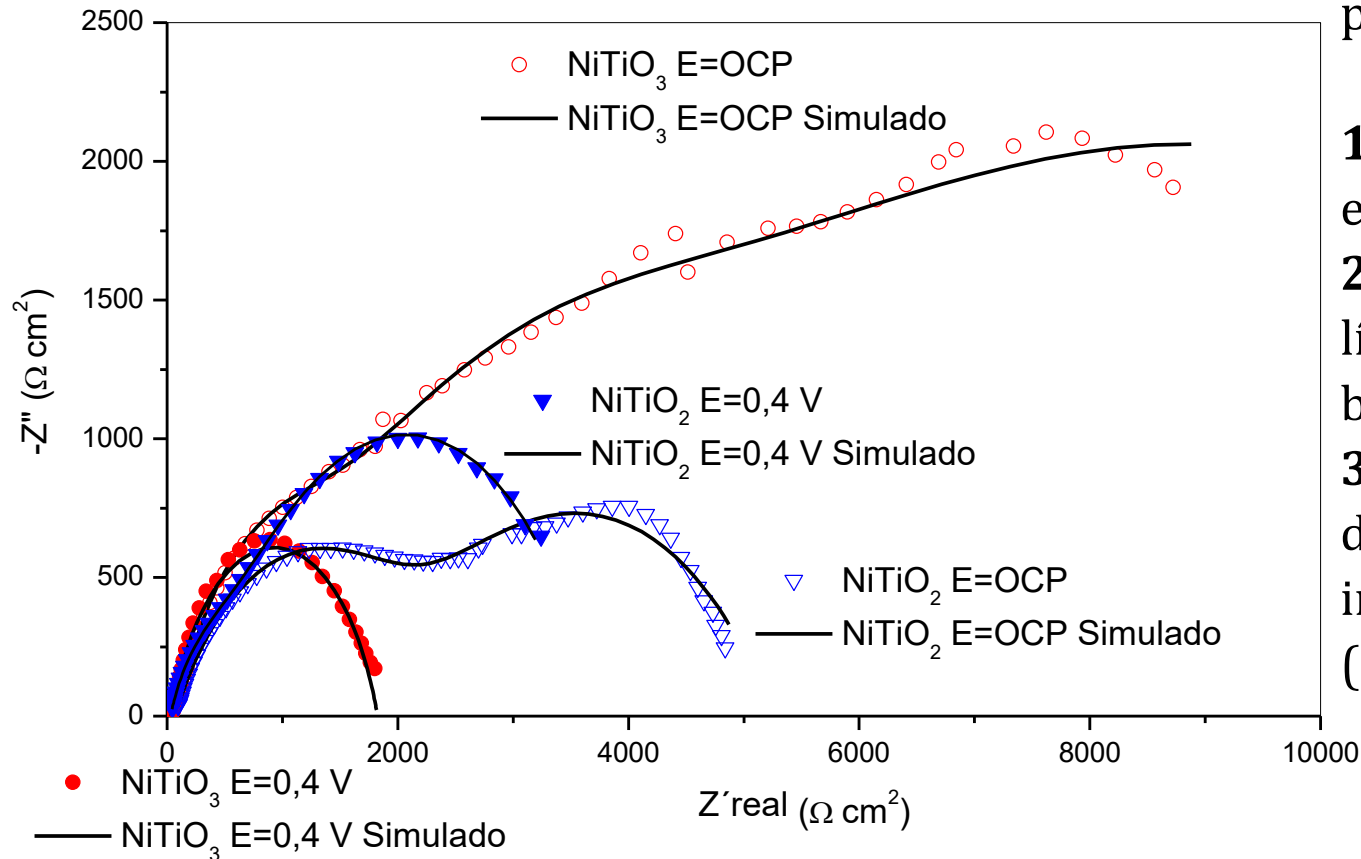
Se aplica sobre la muestra una pequeña señal de potencial alterna (E), y medir su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias (F). Se determina la impedancia del sistema (Z) para cada valor de frecuencia (F).

Los ensayos se realizan a OCP y polarizando a 0,4 V.

Caracterización electroquímica a Temp. ambiente

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Diagrama de Nyquist: es la representación de la parte imaginaria Z'' vs la parte real Z' de la Impedancia.



Las señales en forma de arco permiten conocer:

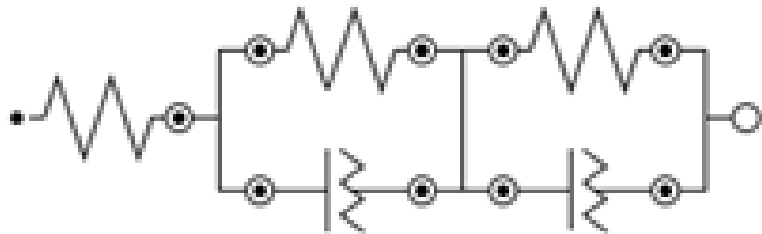
- 1-Resistencia a la conducción en el interior de grano (R_g -bulk).
- 2-Resistencia al transporte en el límite de grano (R_{gb} -grain boundary)
- 3-Resistencia a la transferencia de carga que ocurre de la interface electrodo/electrolito (Relec).

Caracterización electroquímica a Temp. ambiente

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Se asignan las señales obtenidas a un circuito eléctrico equivalente compuesto por una combinación en paralelo de una resistencia con un elemento de fase constante CPE para cada proceso de transferencia de carga.

NiTiO₂ E=OCP y E=0,4 V



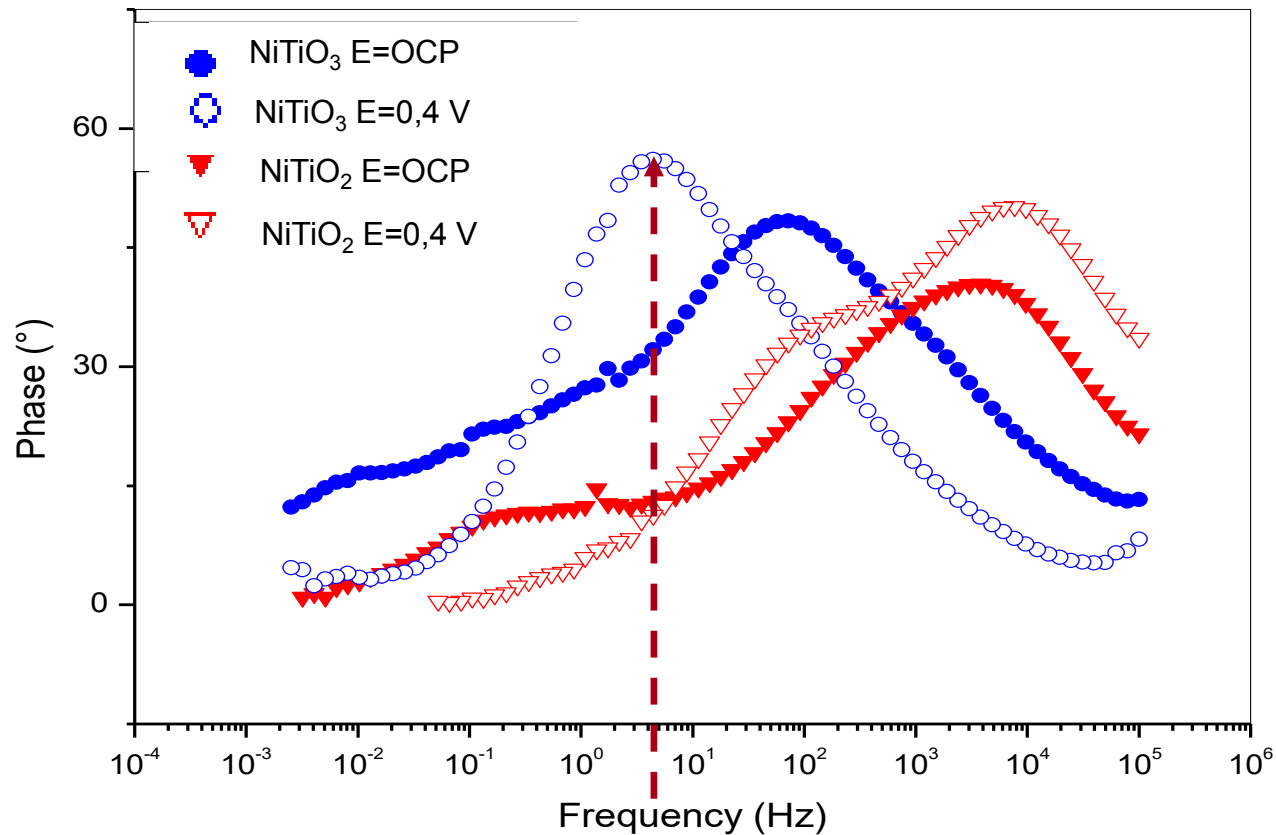
Circuito eléctrico equivalente

Rtc (Ohm)	NiTiO ₂ E = OCP	NiTiO ₂ E = 0.4V
	2029	3121
	3161	559
Total	5190	3680

Caracterización electroquímica a Temp. ambiente

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Diagrama de Bode: representa el ángulo de Fase (Φ) vs la Frecuencia.



La frecuencia del ángulo máximo de fase implica un comportamiento capacitivo de la superficie.

Oxidación Parcial de Metano (POM)

Catalizadores de Níquel soportados en una amplia variedad de soportes, tales como:

- Alúminas - Alúminas modificadas con: CeO_2 , CaO , La_2O_3 .
- Silice mesoporosa (SBA-15) - Titania - Carburo de silicio - Perovskitas tipo $\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{ZrO}_3$ y La_2NiO_4

Condiciones estudiadas en bibliografía:

Temperatura: 700 a 850°C.

Velocidades espaciales: 60 a 600 l/(h·g)

Conversiones > 75%.

Selectividad a hidrógeno > 70%

Oxidación Parcial de Metano (POM)

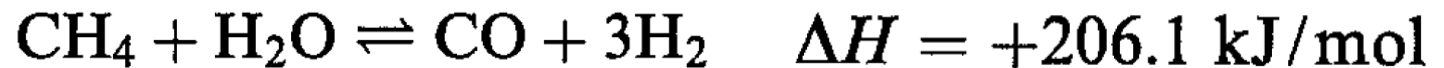
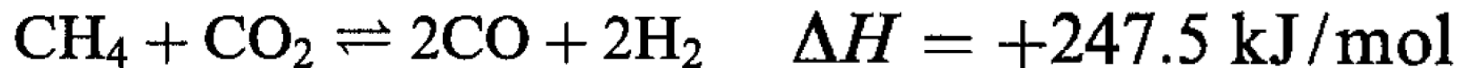
Dos vías
posibles

Vía Directa



Vía Indirecta

(oxidación total + reacciones de reformado)



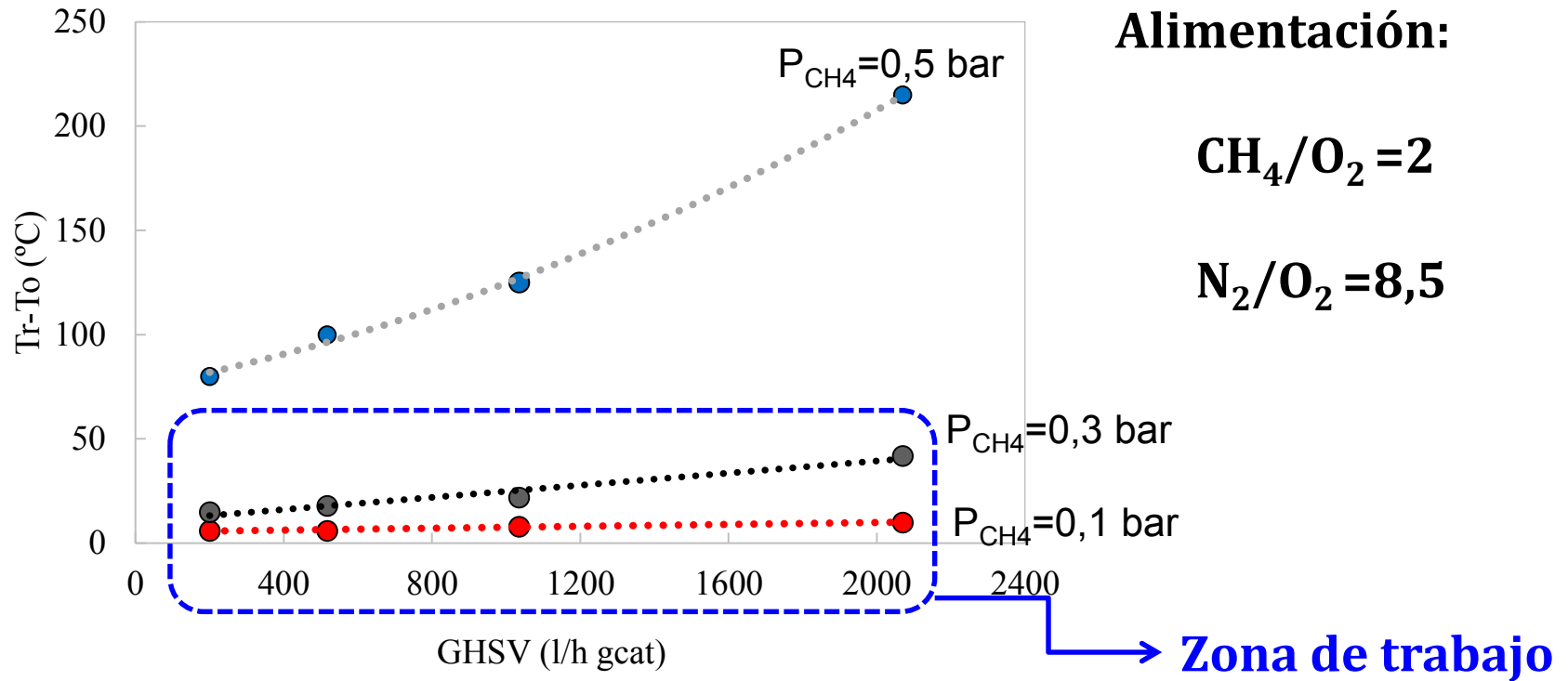
Oxidación Parcial de Metano (POM)

Ventajas: las condiciones de reacción desfavorecen la formación de carbón en el lecho. El rango de temperaturas en las que ocurre el reformado son similares a las temperaturas de operación de las celdas SOFC. Altas temperaturas operativas aumenta la conductividad eléctrica y las reacciones electrocatalíticas en el electrolito y los electrodos.

Precaución: las condiciones de reacción en las cuales se lleva a cabo la POM pueden favorecer la formación de puntos calientes (lo cual no sería un inconveniente para el funcionamiento de una celda) y por lo tanto para realizar un análisis correcto del comportamiento catalítico se deben evitar.

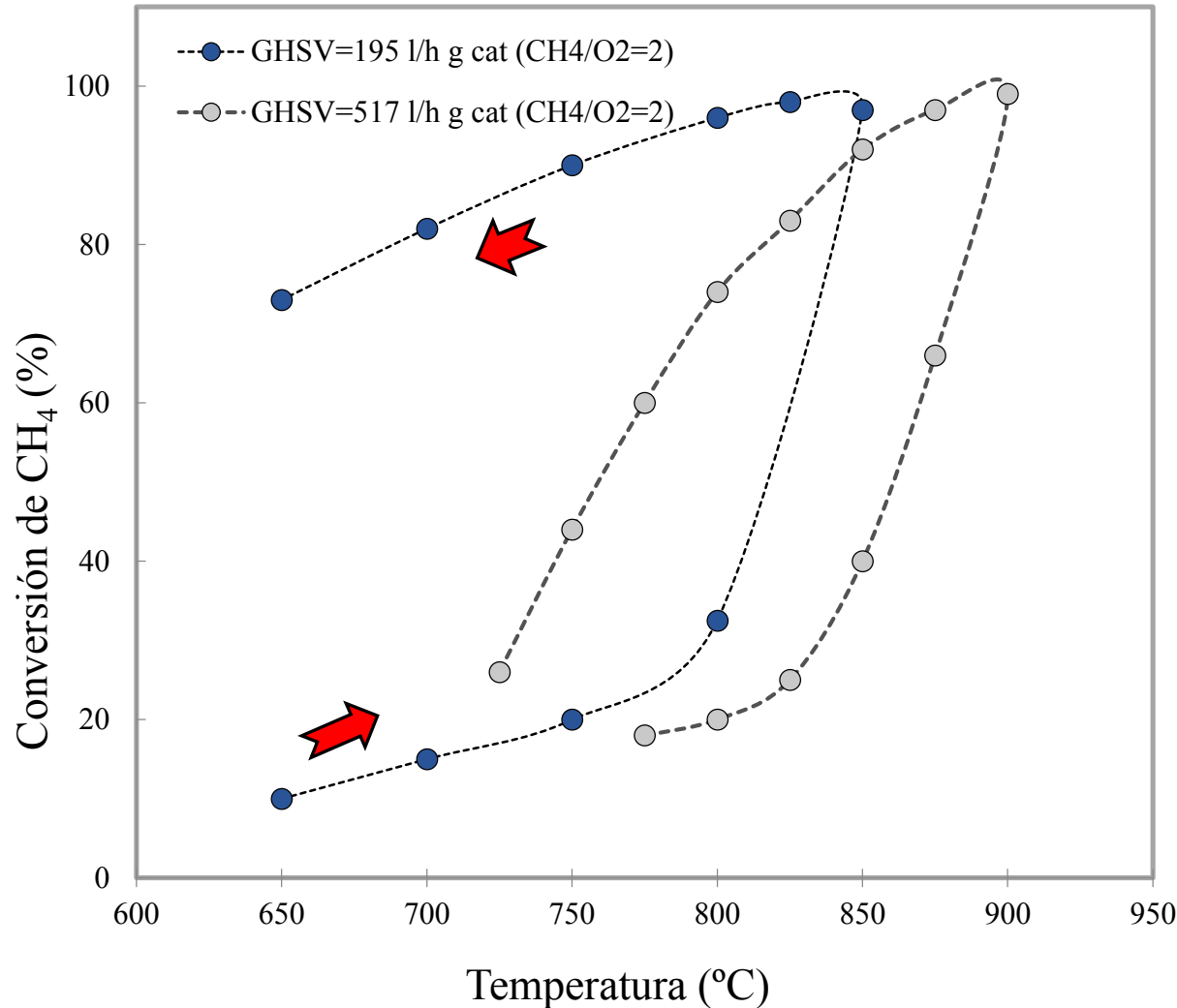
Oxidación Parcial de Metano (POM)

Selección de las condiciones de reacción

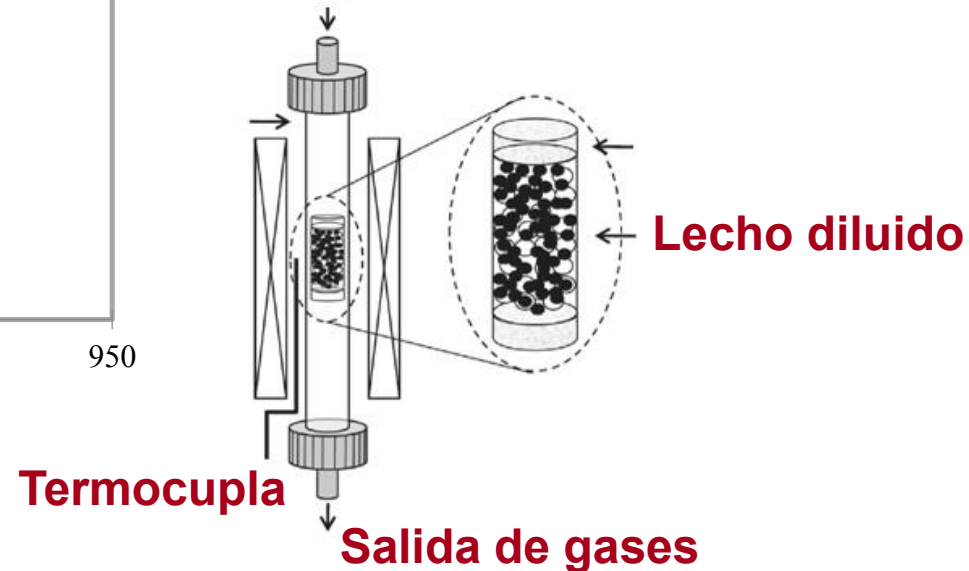


Al aumentar GHSV y/o la P_{CH_4} aumenta la diferencia de temperaturas entre el lecho y el horno.

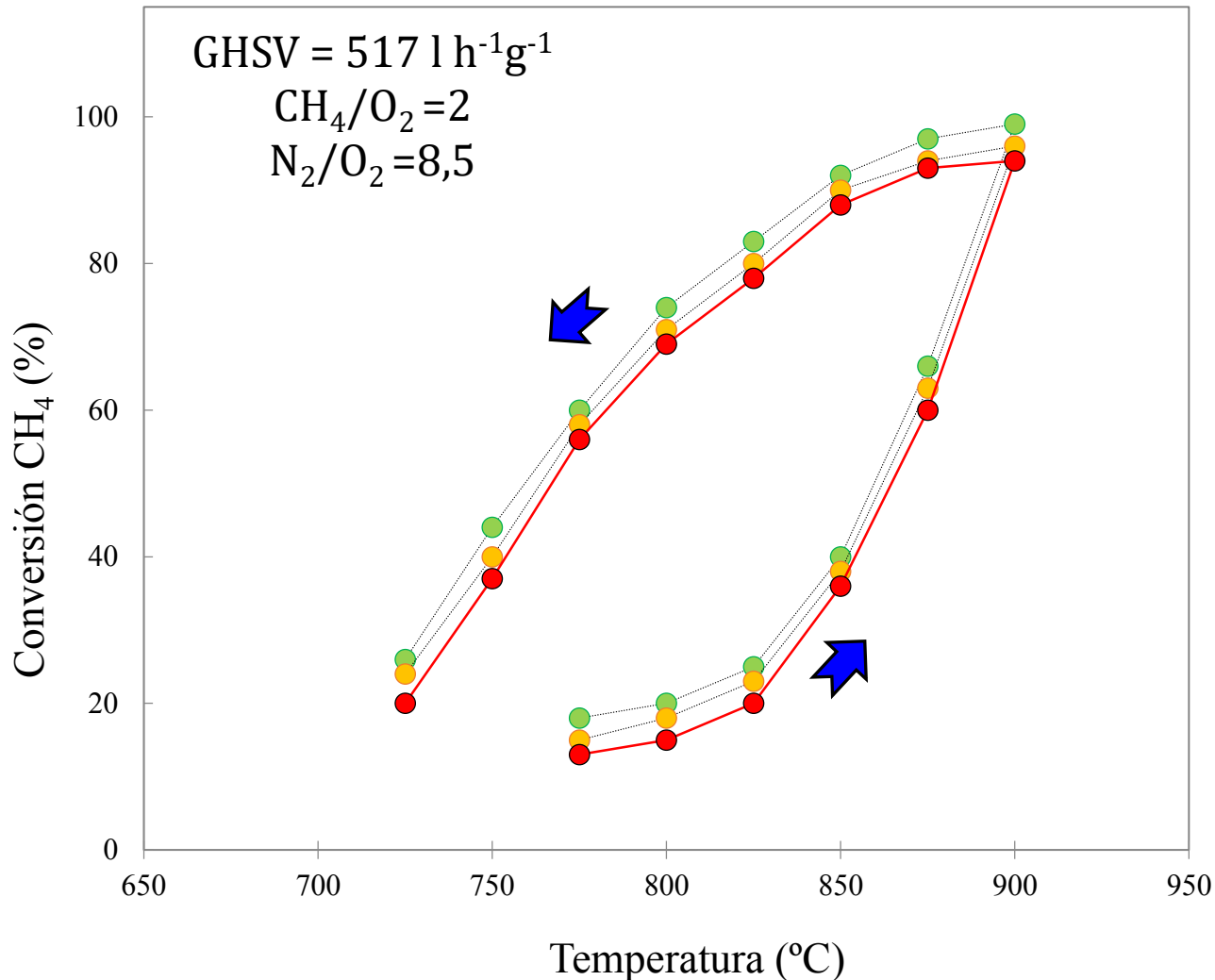
Activación del catalizador con la mezcla de reacción



- El H_2 generado in situ reduce el catalizador activándolo.
- La temperatura de activación varía con el WHSV y con la relación CH_4/O_2 empleada.



Activación del catalizador con la mezcla de reacción



➤ Estudio de los ciclos de “encendido/apagado” y su efecto sobre el catalizador, a un valor de GHSV constante.

➤ De la figura se puede establecer que el material permanece inalterable luego de varios ciclos de activación.

1er ciclo de activación

2do ciclo de activación

3er ciclo de activación

Resultados Actividad Catalítica

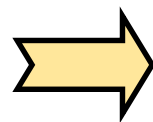
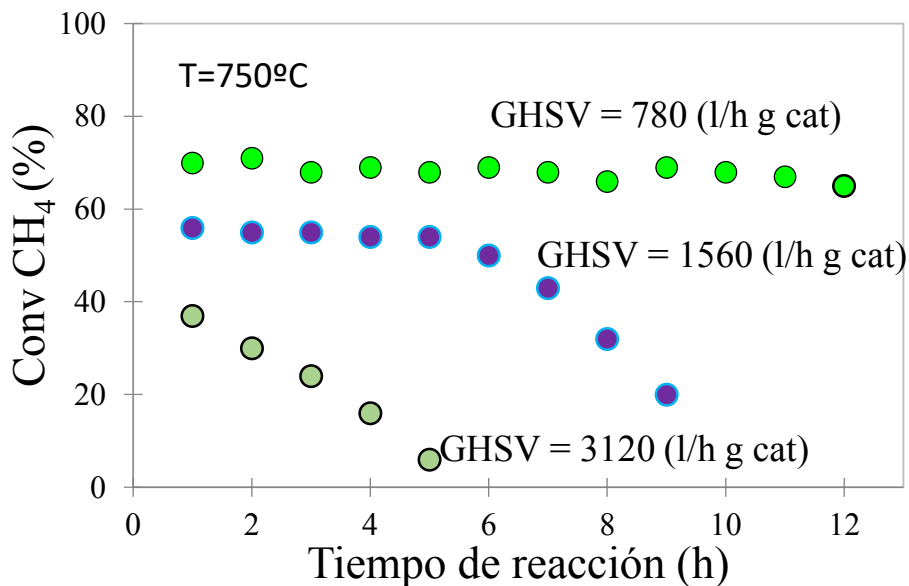
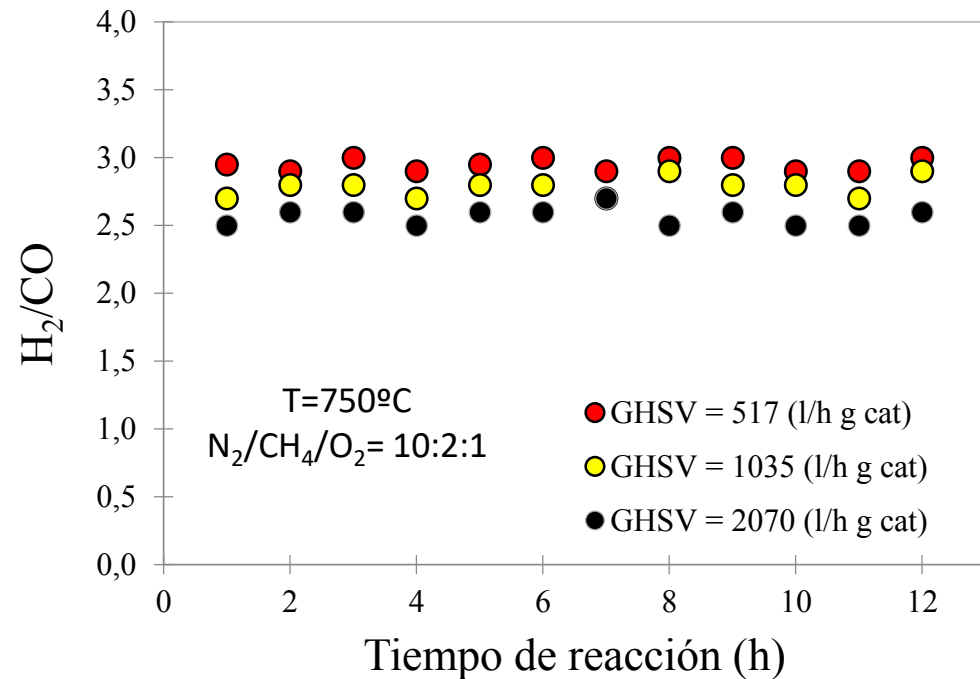
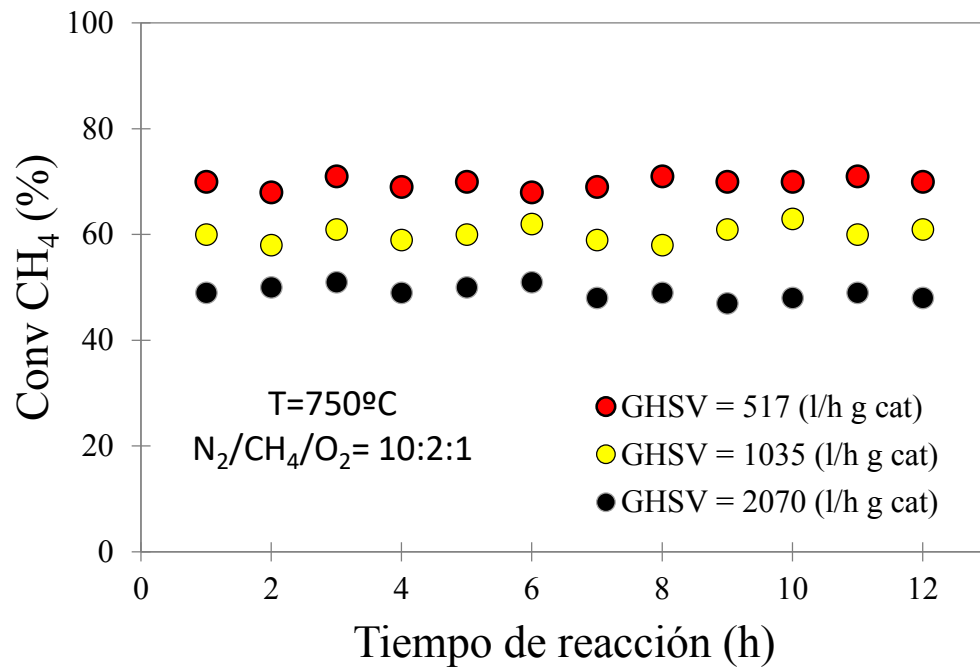
N₂/CH₄/O₂= 10:2:1, 345 ml/min

	GHSV = 517 (l h ⁻¹ g ⁻¹)					GHSV = 1035 (l h ⁻¹ g ⁻¹)					GHSV = 2070 (l h ⁻¹ g ⁻¹)				
T (°C)	XCH4 (%)	Composición (%)			RH2 (%)	XCH4 (%)	Composición (%)			RH2 (%)	XCH4 (%)	Composición (%)			RH2 (%)
		H ₂	CO	CO ₂			H ₂	CO	CO ₂			H ₂	CO	CO ₂	
700	54	68	23	9	84	41	58	22	20	81	37	60	26	14	79
750	62	68	24	8	83	50	63	23	14	83	43	55	27	18	80
800	67	70	24	6	84	60	68	23	9	80	46	64	26	10	81
850	80	74	25	1	85	71	71	25	4	82	61	68	26	6	80

$$R_{H_2} = \frac{\text{moles } H_2}{2 * (\text{moles } CH_{4in})} * 100$$

Balance de carbón 96%

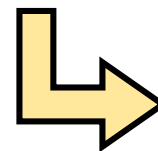
Resultados Estabilidad Catalítica



Condiciones de operación de una celda de combustible: $\text{CH}_4/\text{O}_2=1$ y altas velocidades espaciales



Oxidación de catalizador



Rápida desactivación

Conclusiones

- ❑ Se ha logrado la síntesis de NiTiO_3 con estructura cristalina libre de NiO y TiO_2 , con una técnica de preparación simple con muy buena reproducibilidad.
- ❑ Se ha determinado que es posible activar el catalizador con la mezcla de reacción a temperaturas cercanas a 800°C .
- ❑ Los resultados de Voltametría Cíclica (a temperatura ambiente) demuestran que el material es activo electrocatalíticamente.
- ❑ Deberán realizarse estudios posteriores que permitan evaluar las propiedades electroquímicas, en condiciones de operación de una celda SOFC.

Conclusiones

- Con respecto a la estabilidad catalítica, los primeros ensayos fueron realizados durante 12 horas en reacción, y para la oxidación parcial de metano, con una relación $\text{CH}_4:\text{O}_2=2$, los niveles de conversión se mantienen estables para todas las velocidades espaciales estudiadas, así como la selectividad a hidrógeno.
- Empleando alimentaciones con aire y metano sin diluir, con una relación $\text{CH}_4:\text{O}_2=1$, y velocidades espaciales más elevadas podemos observar la desactivación del catalizador lo que indica las limitaciones del mismo en estas condiciones debido a la oxidación del Ni.

Agradecimientos

CONICET



CONICET (PIP 611)



Proyecto UNLP (I-211)