

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Ru Y Pd DEPOSITADAS EN FIBRAS DE CARBÓN PARA SU APLICACIÓN EN LA METANACIÓN DE CO₂

Catena Antonella^A, Fernández Lucila^A

^AFacultad de Ingeniería Química / INCAPE (UNL-CONICET)

Área: Ingeniería

Sub-Área: Otras ingenierías y tecnologías

Grupo: X

Palabras clave: Catalizadores, deposición autocatalítica, metanación.

INTRODUCCIÓN

El cambio climático debido al calentamiento global es una de las preocupaciones más importantes de la civilización actual. El CO₂ constituye aproximadamente un 82 % de los gases de efecto invernadero por lo que hay un fuerte interés en la mitigación de sus emisiones [Aziz 2015]. Se han propuesto diferentes tecnologías, las cuales siguen uno de los dos enfoques principales: la captura y secuestro de CO₂ como así también la conversión de este gas en un combustible de bajo C. La metanación de CO₂ es una alternativa prometedora (**Ecuación 1**). El metano producido podría usarse en aplicaciones químicas a nivel industrial, o emplearse como vector de energía presentando importantes ventajas para su posible almacenamiento y transporte.



Distintos estudios se han focalizado en metales nobles, por ejemplo, Ru, Pd y Rh como catalizadores soportados aplicados a la reacción de metanación de CO₂ [Zamani 2014]. La técnica denominada electroless deposition (ED) se presenta como potencial para preparar catalizadores a emplearse en esta reacción. En este trabajo se prepararon catalizadores monometálicos y bimetálicos de Ru y RuPd sobre fibras de carbón mediante ED.

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo fue preparar catalizadores bimetálicos y monometálicos de RuPd y Ru sobre fibras de carbono por ED para ser empleados en la reacción de metanación de CO₂. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo a temperaturas entre 250 y 400 °C, con relaciones de H₂/CO₂ de 4 y 6.

METODOLOGÍA

Preparación de los catalizadores

Como soportes fueron empleadas fibras de carbón activado (FCA), suministrados por American Technical Trading, Inc (ACN 211-15). Estos sustratos se pre-trataron en una

Proyecto: PICT 2014-1948 Recuperación de hidrógeno, captura y utilización de dióxido de carbono empleando membranas y adsorbentes.

Director del proyecto: Prof. Laura Cornaglia.

Director del becario/tesista: Dra. María Laura Bosko.

solución ácida de HCl 4,8 M durante 2 h a 50 °C seguido de un posterior enjuague con agua desionizada (AD) y secado a 80 °C toda la noche.

La siembra de los núcleos metálicos de Pd⁰, se realizó antes de la deposición metálica (ED), en dos etapas denominadas sensibilización y activación. Durante la sensibilización de la superficie, los soportes se sumergieron en una solución de hidracina (N₂H₄.H₂O, 0,015 g/L) a pH neutro. Luego, se continuó con la activación por medio de una inmersión de las fibras en una solución de PdCl₂ (0,1 g/L; pH= 2) durante 5 min. La temperatura se mantuvo a 30 °C y las muestras se enjuagaron luego de cada paso. Luego de la activación, se procedió al ED de Pd o Ru; sumergiendo las fibras en la solución de una sal compleja del metal a depositar. La deposición se realizó a 35 °C durante 90 min. Los sólidos se enjuagaron con agua desionizada entre cada paso de la deposición metálica y al final de la síntesis. Finalmente, los sólidos se secaron a 80 °C. Se denominaron “catalizadores frescos” a los sólidos secos. Las síntesis fueron asistidas mediante ultrasonido en su totalidad. La **Tabla 1** muestra la denominación de los catalizadores, el tiempo empleado en cada etapa como así también los porcentajes máscicos. Se prepararon cuatro sólidos empleando los pasos descritos anteriormente. PdRu-C(a) se preparó usando la siembra de Pd seguida de ED secuencial de Pd y Ru. Mientras que para el PdRu-C(b), la siembra fue seguida de ED de Ru. En el caso de Ru-C, sólo se procedió al ED de Ru.

Tabla 1. Denominación de los catalizadores, carga metálica y tiempos de las diferentes etapas.

Muestra	Siembra de Pd ^a (min)	Pd ED (min)	Ru ED (min)	Carga metálica ^b (%p/p.)	
				Pd	Ru
RuPd-C(a)	10	90	90	0,33	1,02
RuPd-C(b)	10	-	90	0,03	0,95
Ru-C	-	-	90	^c	-
Pd-C	10	90	-	-	0,56

^a La siembra de núcleos de Pd se llevó a cabo en dos etapas (sensibilización y activación), cada uno de 5 min. ^b Medidas mediante Fluorescencia de rayos X (XRF). ^c No se midió.

Caracterización de las muestras

Las muestras se caracterizaron mediante XRF, SEM (JEOL JSM-35C) y TEM-EDS (FFT) (usando un Tecnai F20 G2) para analizar el contenido metálico a nivel volumétrico, la morfología y el tamaño de las partículas metálicas.

Evaluación catalítica

Se evaluaron los sólidos en la reacción de hidrogenación de CO₂. Para este propósito se cargaron 48,5 mg en un reactor de vidrio dentro de un horno eléctrico. Los catalizadores se calentaron hasta 400 °C en flujo de H₂ y luego se redujeron a la misma temperatura durante 2 h. Luego de la reducción diferentes mezclas (H₂, CO₂, Ar) se alimentaron con un flujo total de 43 mL min⁻¹. Los catalizadores se evaluaron entre 250 y 400 °C, con una velocidad espacial máscica (WHSV) entre 53000 – 54000 mL g⁻¹ h⁻¹. Las relaciones molares estudiadas H₂/CO₂ fueron 4 y 6. La conversión de CO₂ y la producción de metano se calcularon mediante las **Ecuaciones 2** y **3**. Las conversiones se midieron después de un período de estabilización de una hora. Las mezclas gaseosas se analizaron mediante dos cromatógrafos gaseosos (Shimadzu GC-8A y SRI 8610C).

$$X_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{F_{\text{CO}_2,\text{in}} - F_{\text{CO}_2,\text{out}}}{F_{\text{CO}_2,\text{in}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$\text{Producción de CH}_4 \left(\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{ mol}_{\text{Ru}}^{-1} \text{ h}^{-1} \right) = \frac{F_{\text{CH}_4,\text{in}}}{\text{Mol of Ru}_{\text{Total}}} \quad (3)$$

RESULTADOS/CONCLUSIONES

Efecto de la síntesis en la morfología de las partículas de Ru y Pd

La morfología de los depósitos metálicos se analizó mediante microscopías electrónicas de barrido y transmisión (SEM y TEM), y el contenido elemental mediante XRF. Los sólidos preparados mostraron partículas con diversas morfologías y tamaños, las cuales estuvieron notoriamente influenciadas por las diferentes etapas de síntesis (**Figura 1**). Cuando la carga de Pd fue de 0,33 %p/p. (RuPd-C(a)) se observó una considerable cantidad de partículas redondeadas con una distribución del tamaño de partícula entre 104 y 489 nm (**Figura 1.a**). Estas partículas redondeadas se evidenciaron solo en éste sólido, lo que sugiere que las mismas se formaron durante la deposición de Pd. Sin embargo, el sólido RuPd-C(b) sintetizado sólo con activación de Pd (0,03 %p/p). muestra una dispersión homogénea y una gran cantidad de pequeñas partículas de Pd con una distribución de tamaño más estrecha (65 a 316 nm).

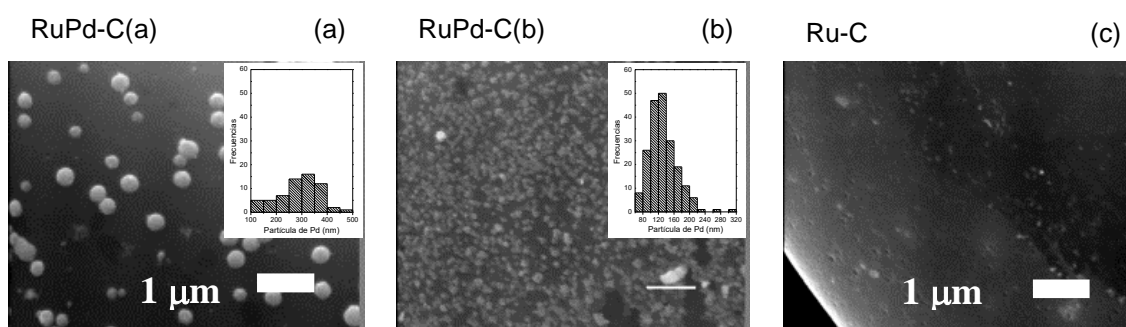


Figura 1. Imágenes SEM de los catalizadores RuPd-C(a), RuPd-C(b) y Ru-C.

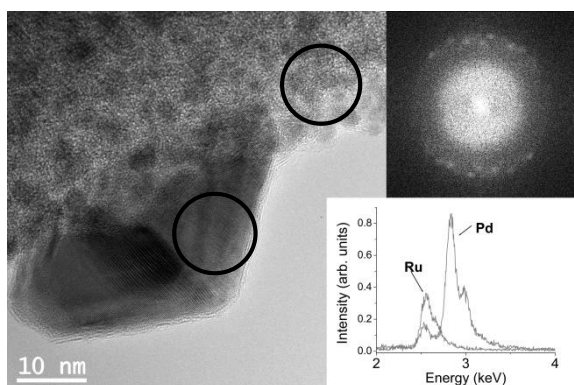


Figura 2. Micrografía TEM del sólido RuPd-C(a). El recuadro superior muestra la transformada de Fourier (FFT) de Ru (círculo superior). El recuadro inferior corresponde al espectro EDS de ambos círculos.

El tamaño promedio de las partículas de ambas muestras, RuPd-C(a) y RuPd-C(b) es igual a 292 y 133 nm, con intervalos de confianza del 95 % de 272-313 nm y 128-138 nm, respectivamente, como se muestran en los histogramas incluidos en las **Figuras 1.a y b**. Por otro lado, para el catalizador que contiene solo rutenio (Ru-C) (**Figura 1.c**); mediante SEM no fueron detectadas partículas depositadas. Las imágenes TEM de RuPd-C(a) (**Figura 2**) mostraron partículas con forma variable y tamaño inferior a 100 nm como así también la presencia de nanopartículas (< 5nm).

Desempeño catalítico de los catalizadores en la reacción de metanación del CO₂

El comportamiento catalítico de los distintos sólidos, aplicados en la hidrogenación de CO₂, se estudió a temperaturas intermedias, y a dos relaciones molares de H₂/CO₂ (4 y 6). El sólido Pd-C y el soporte no mostraron actividad catalítica en las condiciones empleadas. La **Figura 3** muestra la conversión de CO₂ en función de la temperatura de reacción. La temperatura de inicio de esta reacción es cercana a 275 °C para la WHSV empleada. Entre 300 y 400 °C, las conversiones exhibieron un incremento (**Figura 3**) para los tres sólidos estudiados. Las conversiones de estos catalizadores alcanzaron valores similares (cerca de 43 %) a 400 °C cuando se empleó una relación molar de H₂/CO₂ igual a 4. Sin embargo, puede notarse que los catalizadores RuPd-C(b) y Ru-C son más selectivos a la producción de metano (**Figura 4**) alcanzando valores superiores a 600 mol CH₄ mol Ru⁻¹ h⁻¹ para la misma relación molar de alimentación. Cabe destacar que el CO fue el único subproducto detectado en la salida del reactor, aunque no pudo cuantificarse mediante el sistema de análisis empleado.

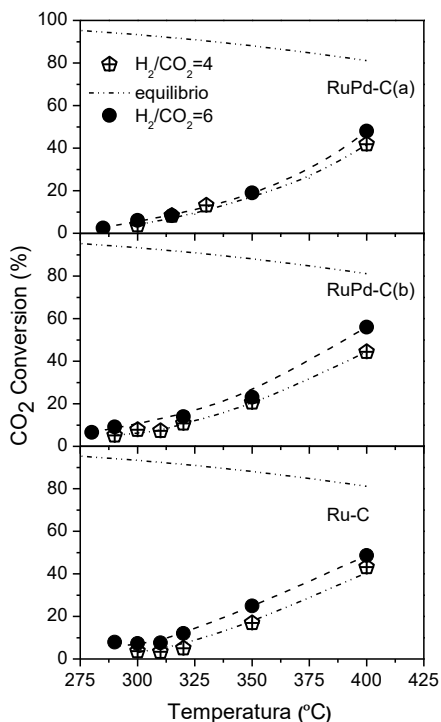


Figura 3. Conversiones de CO₂ de las tres muestras en función de la temperatura.

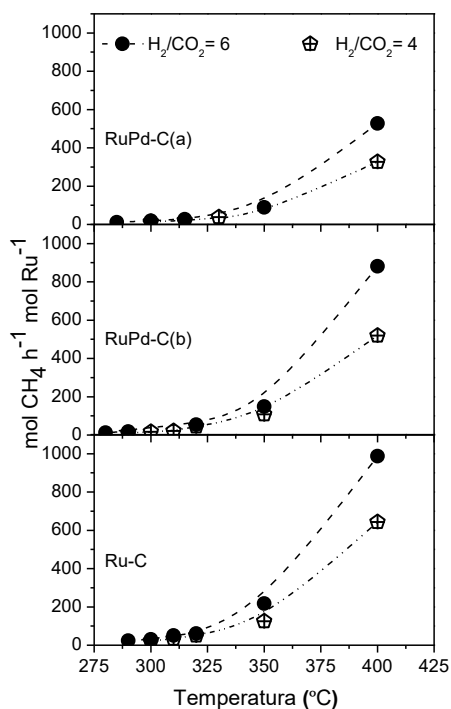


Figura 4. Producción de metano en la reacción de hidrogenación de CO₂ de todos los sólidos.

Cuando la presión parcial de H₂ se incrementó desde 0,47 atm (H₂/CO₂=4) a 0,7 atm (H₂/CO₂=6), se puede observar que se alcanzó un aumento en los resultados de concentración de H₂ en actividades más altas para todos los catalizadores.

Los resultados evidencian que la deposición autocatalítica es una técnica apropiada para la deposición de nanopartículas metálicas sobre fibras de carbón. Las evaluaciones catalíticas demuestran que los sólidos preparados fueron activos para la metanación de CO₂.

BIBLIOGRAFÍA

- Aziz M.A.A., Jalil A.A., Triwahyono S., Ahmad A.,** 2015. CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects. *Green Chem*, 17, 2647-2663.
- Zamani A.H., Ali R., Bakar W.A.W.A.,** 2014. The investigation of Ru/Mn/Cu-Al₂O₃ oxide catalysts for CO₂/H₂ methanation in natural gas. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 143-152.