



CATALIZADORES DE Ni-Ru SOBRE SÍLICE MODIFICADOS CON CaO EMPLEADOS EN LA HIDROGENACIÓN DE CO₂ Busilacchio, Valentina

*INCAPE-CONICET, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional Del Litoral
Directora: Faroldi, Betina*

Área: Ingeniería

Palabras claves: cáscaras de arroz, hidrogenación de CO₂, catalizadores de Ni-Ru.

INTRODUCCIÓN

Las emisiones de CO₂ abarcan alrededor del 82% del total de gases de efecto invernadero. Actualmente, se registra un aumento en la concentración de CO₂ a una tasa de cambio mayor a la máxima observada para 2002–2011 (2.0 ± 0.1 ppm/año). Un proceso químico factible para eliminar una fracción del CO₂ emitido surge de utilizar el mismo para transformar hidrógeno, obtenido mediante procesos limpios, en un portador de energía, como el metano (Mihet y Lazar, 2018). En este trabajo se propone la síntesis de catalizadores metálicos soportados sobre SiO₂ para la reacción de hidrogenación de CO₂. La sílice utilizada como sustrato en los catalizadores fue obtenida a partir de cáscaras de arroz, lo cual confiere valor agregado a este residuo agroindustrial.

Los catalizadores de níquel soportados son utilizados en varias reacciones catalíticas, sin embargo, sigue siendo un desafío desarrollar catalizadores basados en Ni resistentes a la deposición de carbón. Una alternativa viable es la incorporación de un metal noble en baja proporción para obtener mayor estabilidad (Mihet y Lazar, 2018). La actividad y la selectividad de estos catalizadores han demostrado ser sensibles al tamaño y la forma de las partículas metálicas, así como a la interacción metal-soporte (Kwak, Kovarik y Szanyi, 2013). En este sentido, ha sido reportado la modificación del soporte con óxidos alcalinos ya que actúan como promotores estructurales, modificando la basicidad de los sustratos y aumentando la dispersión y estabilización de la fase metálica minimizando la sinterización (Guo y Lu, 2014).

OBJETIVOS

Este trabajo tiene como objetivos la obtención de SiO₂ de alta pureza a partir de cáscaras de arroz y la síntesis de soportes mixtos con la incorporación de un promotor básico, como CaO,

Título del proyecto: Captura y utilización de dióxido de carbono empleando nanomateriales desarrollados a partir de precursores de bajo costo o subproductos de la industria regional
Instrumento: CAI+D
Año convocatoria: 2016
Organismo financiador: Universidad Nacional del Litoral
Director/a: Betina Faroldi

para la síntesis de catalizadores metálicos de Ni y Ni-Ru soportados. Además, realizar el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los materiales empleando técnicas de caracterización complementarias y evaluar su desempeño catalítico en la hidrogenación de CO₂.

METODOLOGÍA

Síntesis de soportes basados en sílice a partir de cáscaras de arroz y catalizadores

Las cáscaras de arroz fueron proporcionadas por una agroindustria de la zona centro de Santa Fe. Las mismas se lavaron con agua destilada para remover impurezas y se secaron en estufa a 353 K. Posteriormente, se trataron con HCl 0,5 M, se enjuagaron con agua destilada hasta pH neutro y se secaron en estufa a 353 K por 24 h. Luego, el quemado se llevó a cabo en aire estático a 823 K por 4 horas. La sílice fue utilizada para sintetizar los soportes mixtos de CaO por impregnación húmeda empleando Ca(NO₃)₂·4H₂O (Anedra) como precursor. Los sólidos se secaron en estufa a 353 K por 24 horas y se calcinaron en flujo de aire a 823 K durante 6 horas. Las muestras se denotaron como CaO(X)-SiO₂ donde X es el contenido en %p/p de CaO (X = 5, 10 y 27).

Se sintetizaron catalizadores de Ni y Ni-Ru soportados sobre SiO₂ y de Ni-Ru sobre CaO(X)-SiO₂. Los sólidos se prepararon mediante impregnación húmeda con un contenido de 5 %p/p Ni y 0,8 %p/p Ru, y se utilizaron como precursores Ni(NO₃)₂·6H₂O y RuCl₃·3H₂O. Las muestras se secaron en estufa a 373 K y se calcinaron en mufla a 673 K por 5 h.

Caracterización fisicoquímica y evaluación catalítica

Las muestras se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX). La composición química de la sílice se midió empleando un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, por dispersión en energía (FRX). El área superficial de los materiales fue medida por análisis BET con pretratamiento de evacuación a 473 K durante 1 hora. Se utilizó un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) para analizar la sílice y los soportes utilizados. La reducibilidad de los catalizadores se examinó mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) en un reactor de flujo equipado con un detector TCD.

La actividad y estabilidad de los sólidos se evaluó en un reactor convencional de lecho fijo. Los sólidos se redujeron a 673 K en una corriente de H₂ y luego se alimentó la mezcla reaccionante (H₂/CO₂ = 4). La corriente a la salida del reactor fue analizada por cromatografía gaseosa con detector TCD.

RESULTADOS

Sílice a partir de cáscaras de arroz y soportes mixtos

Se obtuvo un rendimiento global del 20% en SiO₂. La sílice obtenida presenta una composición elemental de 98% SiO₂ y una elevada superficie específica con un área BET de 318 m² g⁻¹. No se detectó la presencia de azufre mediante FRX lo cual tiene gran relevancia para su posterior aplicación como soporte en catalizadores metálicos.

En la Figura 1 se presentan los patrones de DRX de la sílice y de los soportes mixtos. En todos los casos se observa un pico ancho con intensidad máxima a 2θ = 22°, indicando la naturaleza amorfa de la sílice. Los difractogramas de CaO(5)-SiO₂ y CaO(10)-SiO₂ son similares al de la sílice, lo que sugiere que el CaO podría estar disperso en la sílice (Múnera et al., 2013). El

difractograma de CaO(27)-SiO₂ muestra un ensanchamiento en la región 2θ entre 20° y 35° que podría deberse a la formación de especies de silicatos y/o carbonatos de Ca. Además, se identificaron los picos en las posiciones 2θ = 32,1° y 53,8° que pueden asignarse al CaO [JCPDS82-1690].

En la Figura 2 se muestran los espectros FT-IR, las señales que aparecen en la región 450–1300 cm⁻¹ son típicas de la sílice. Las bandas a 475, 805 y 1115 cm⁻¹ están relacionadas con los enlaces Si-O-Si, Si-OH y Si-O, respectivamente. Se observa que las señales presentan una tendencia decreciente en su intensidad con el aumento de %p/p de CaO. Además se identificaron bandas características correspondientes a especies carbonatadas a 1385, 876 y 713 cm⁻¹, las cuales son más intensas en el espectro de CaO(27)-SiO₂.

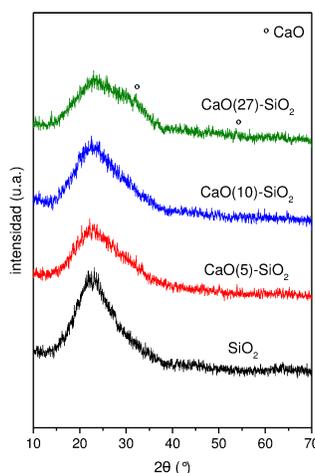


Figura 1. DRX de la sílice y soportes mixtos

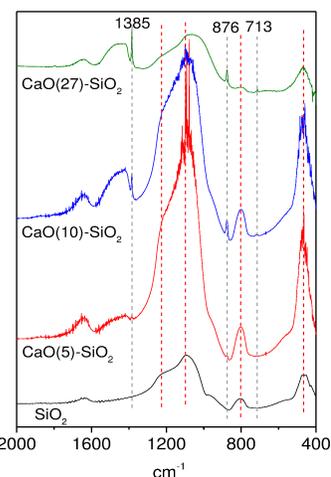


Figura 2. Espectro FT-IR de la sílice y soportes mixtos

Caracterización de los catalizadores

En los difractogramas de los catalizadores calcinados (no mostrado) se observa el halo característico de la sílice amorfa a 2θ entre 10-40°. En el catalizador NiRu/SiO₂ se identificaron los picos en las posiciones 2θ = 43,3 y 62,9° que pueden asignarse al NiO [JCPDS 71-1179]. Además, en los difractogramas de los catalizadores NiRu/SiO₂, NiRu/CaO(5)-SiO₂ y NiRu/CaO(10)-SiO₂ se observa un pico de baja intensidad en la posición 2θ = 28,1° que puede asignarse al RuO₂ [JCPDS 43-1027]. Para los catalizadores bimetalicos sobre los soportes mixtos no fue posible estimar el tamaño de cristallita medio a partir de los difractogramas, ya que en los mismos no se observan los picos correspondientes al NiO. Esto podría indicar que las partículas tienen un menor tamaño que las obtenidas sobre sílice, y además dichas partículas se encuentran altamente dispersas en el soporte (Múnera et al., 2013). En los espectros FTIR de los catalizadores (no mostrado) permanecen las señales correspondientes a la sílice y a especies carbonatadas observadas para los soportes.

En la Figura 3 se comparan los perfiles de TPR. El catalizador monometálico Ni/SiO₂ presenta un pico ancho entre 543 – 833 K con un máximo a 638 K, que se puede atribuir a la reducción de partículas de NiO, la presencia de un hombro a temperaturas mayores a 638 K sugiere la formación de especies difíciles de reducir lo cual puede asociarse con una mayor interacción de las partículas de NiO con mayor tamaño con la SiO₂ del soporte. En el caso de NiRu/SiO₂, se observa un pico ancho entre 512 – 731 K con un máximo a 599 K, lo cual sugiere que la adición de Ru produce una disminución en la temperatura de reducción del NiO. Además, se observa un pico a 430 K atribuible a la reducción del RuO₂, cuya posición se encuentra desplazada a mayores temperaturas al compararlo con el pico presente en el perfil del catalizador Ru/SiO₂ (402 K). Este

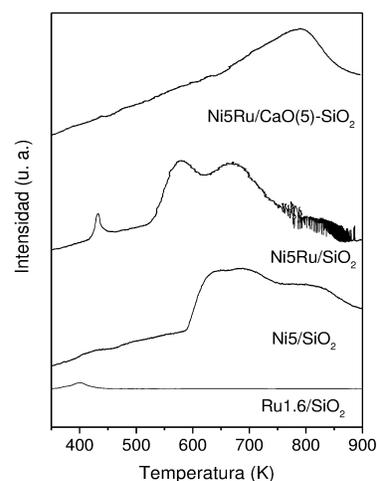


Figura 3. TPR sólidos calcinados

acercamiento de los picos del NiO y RuO₂ indicaría una interacción entre el NiO y el RuO₂. Los efectos de la adición de óxidos alcalinos sobre la reducibilidad de las especies de Ni fueron previamente reportada, se observó que el pico de reducción de los catalizadores de Ni/SiO₂ modificados se desplaza hacia mayores temperaturas (Guo y Lu, 2014). En este sentido, para el caso del NiRu/CaO(5)-SiO₂, se observa un pico ancho de baja intensidad entre 645 y 900 K, con un máximo en 790 K, puede atribuirse a fuertes interacciones entre especies Ni²⁺ y el soporte.

Reacción de hidrogenación de CO₂

En el caso de los catalizadores de NiRu/CaO(X)-SiO₂, los resultados de la evaluación catalítica a 673 K (H₂/CO₂ igual a 4 y W/F de 10 mg mL⁻¹ min) muestran que para un contenido de CaO mayor al 10% p/p, tanto la conversión de CO₂ y la selectividad hacia CH₄ disminuyen. En particular la superficie específica del soporte cae, de 200 m² g⁻¹ sobre sílice, a 74 m² g⁻¹ sobre CaO(27)-SiO₂.

Se realizaron los ensayos catalíticos para las muestras bimetalicas en el rango de temperatura de 523 K a 673 K (Figura 4). Se observa que la conversión de CO₂ depende marcadamente de la temperatura (Guo y Lu, 2014). La mayor actividad catalítica se observó a 673 K. Los catalizadores fueron estables por más de 24 horas en condiciones de reacción y se alcanzaron selectividades del 90% a esta temperatura.

A 673 K el catalizador NiRu/SiO₂ presenta mayor conversión (10% más) y similar selectividad hacia metano. Teniendo en cuenta que la reducción de CO₂ requiere la presencia de un componente catalítico capaz de activar el CO₂ (es por eso que se podría mejorar la actividad con un óxido de metal alcalino como promotor) y un componente metálico capaz de disociar el H₂ (Kwak, Kovarik y Szanyi, 2013). Para temperaturas menores a 623 K la adición de CaO favorece la actividad de los catalizadores, se observa un aumento de la conversión de CO₂, y en particular un notable incremento de la selectividad a CH₄ a 523 K. Lo cual sugiere que se desfavorece la reacción inversa del gas de agua (RWGS).

Estos resultados son alentadores para avanzar en la optimización y el diseño de los materiales y de las condiciones de operación favorables para cada sólido.

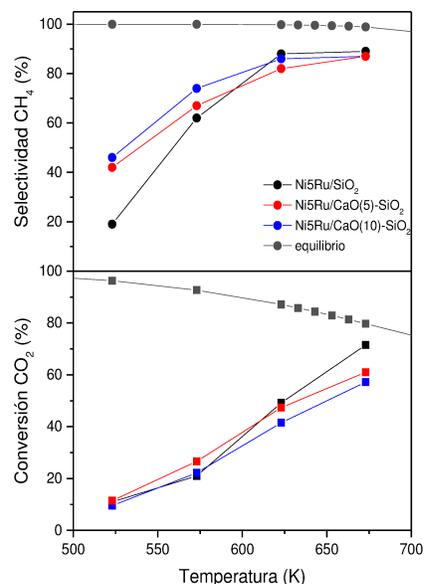


Figura 4. Comparación de la actividad catalítica

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Guo, M. y Lu, G. (2014). *The difference of roles of alkaline-earth metal oxides on silica-supported nickel catalysts for CO₂ methanation*. RSC Advances, 4, 58171-58177.

Kwak, J.H., Kovarik, L., y Szanyi, J. (2013). *CO₂ Reduction on Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity*. ACS Catalysis, 3, 2449-2455.

Mihet, M. y Lazar, M.D. (2018). *Methanation of CO₂ on Ni/γ-Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh promotion*. Catalysis Today, 306, 294-299.

Múnera J., Faroldi, B., Frutis, E., Lombardo, E., Cornaglia, L., y González Carrazán, S. (2013). *Supported Rh nanoparticles on CaO-SiO₂ binary systems for the reforming of methane by carbon dioxide in membrane reactors*. Applied Catalysis A: General, 474, 114-124.