

26. Energía

Nanopartículas de Ru soportadas en fibras de carbono aplicadas en la reacción de metanación de CO₂

Maslein, Gabriela¹; Lucero, Mariana¹; Benedetich, Carla¹; Bosko, María Laura²
gabriela_maslein@hotmail.com; maari17@hotmail.com; carli_20_195@hotmail.com

¹autor; ²orientador

Facultad de Ingeniería Química
Universidad Nacional del Litoral

Resumen

Objetivo

La metanación (1) podría usarse de manera efectiva para obtener una conversión de CO₂ residuo en un combustible fuente de energía.



Se estudiaron los resultados en la obtención de metano a partir de optimizaciones en la técnica de deposición y de evaluación catalítica utilizando catalizadores de Ru depositados sobre fibras de carbono mediante simple y doble deposición.

Metodología

Los catalizadores se prepararon mediante electroless deposition, las nano partículas se depositaron sobre un soporte de carbón activado vía una reacción de óxido-reducción entre un ión complejo de un metal reducible (Ru) y un agente reductor. Se prepararon sólidos con uno y dos ciclos de deposición.

Principales resultados

Efecto de la síntesis y metanación en la morfología de las nanopartículas de Ru

En las imágenes HRTEM se observa que los sólidos RuC 1-ED y RuC-2ED presentaron un tamaño promedio de 1.4 y 2.1 nm respectivamente dentro de un rango de distribución de nano partículas diferente de para casa caso.

Analizando el tamaño de partículas después de la metanación se observa un crecimiento de las partículas obteniendo partículas de 1.7nm para RuC-1ED y de 2.7 nm para Ruc-2ED (fig.2)

Universidad Nacional de Cuyo | Mendoza | Argentina 17, 18 y 19 de octubre de 2018
Desempeño catalítico de los sólidos en la reacción de metanación del CO₂

La conversión de CO₂ aumentó a medida que se incrementó el W/F. Las conversiones de ambos catalizadores resultaron similares, variando de 34% a 60%.

En el análisis de la selectividad, se observa que para RuC-1ED, la selectividad del metano (S_{CH₄}) aumenta significativamente hasta 81 % al aumentar W/F (relación masa/caudal de alimentación), mientras que la selectividad hacia CO disminuye. Para el caso de Ruc-2ED se observa algo similar, pero la selectividad llega hasta 100 %.

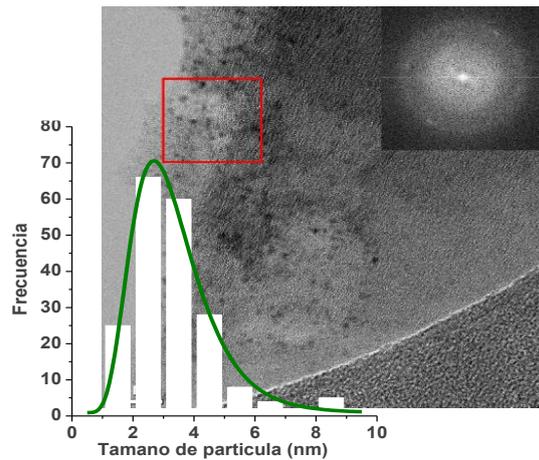
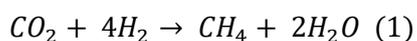


Fig 2. Imágen HRTEM (20nm) RuC-2ED incluyendo histograma.

Palabras claves: Electroless deposition, nanopartículas de Ru, Metanación de CO₂

Introducción

La emisión de CO₂ es uno de los factores que contribuyen mayormente a lo que se denominan gases de efecto invernadero, por lo que es hoy en día tema de estudio para sectores tecnológicos y de investigación [1]. De este modo es que la metanación provee una vía termodinámicamente favorable para la transformación del CO₂ en un carrier energético de amplio uso, haciendo posible dar un segundo ciclo de vida a un gas abundante en la atmósfera y que mayormente se trata como desecho.



Para tal reacción suelen utilizarse catalizadores metálicos tales como Ru, Pd, Rh [2].

Objetivos

Optimización de la técnica de obtención de catalizadores de Ru soportados sobre fibras de carbono, analizando la actividad de los mismos en la reacción de metanación de CO₂.

Materiales y Métodos

Preparación de catalizadores

Los catalizadores se prepararon mediante electroless deposition (deposición autocatalítica). Las nanopartículas se depositaron sobre el soporte vía una reacción de óxido-reducción entre un ión complejo de un metal reducible (Ru) y un agente reductor (hidracina).

Como soporte fueron utilizados fibras de carbón activado suministrados por American Technical Trading, Inc (ACN 211-15). Las fibras inicialmente se pretrataron en solución ácida de HCl 4,8 M a 50 °C durante 2 horas, para eliminar cualquier tipo de impureza inorgánica presente. Luego se enjuagaron con abundante agua desionizada. Finalmente, se secaron a 80 °C durante la noche.

La solución compleja se preparó a partir de una sal precursora RuCl₃.xH₂O y dos agentes acomplejantes (NaNO₂ y NH₄OH). Esta sal se disolvió en agua destilada y luego se procedió a incorporar el NaNO₂. Posteriormente se calentó hasta 98 °C y seguidamente se adicionó el NH₄OH. Esta temperatura se mantuvo durante 1 minuto y finalmente se dejó enfriar en forma natural hasta temperatura ambiente.

La deposición de Ru sobre las fibras se realizó sumergiendo las mismas limpias en el complejo de Ru a 35 °C durante 90 minutos con asistencia de ultrasonido. Para controlar la velocidad de deposición la hidracina se incorporó en forma gradual cada 10 min. Para el caso de RuC-1ED, transcurridos los 90 minutos, se procedió a realizar un lavado con agua desionizada. Para el catalizador RuC-2ED, finalizada la primera deposición, se realiza un enjuague intermedio con agua desionizada y luego una segunda deposición. Al final del

lavado los sólidos se secaron en estufa a 80 °C.

Caracterización

Los sólidos preparados se caracterizaron mediante HRTEM utilizando un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 G2, operado a temperatura ambiente y 200 kV. Los histogramas de cada muestra, se realizaron mediante el conteo de más de 200 partículas, presentes en diversas imágenes.

La concentración másica de Ru de los sólidos fueron 0,6% y 0,9% en peso y se determinó mediante análisis de fluorescencia de rayos X empleando un Espectrómetro Shimadzu, equipado con un sistema dispersivo de energía (Modelo EDX-720) con un alto rango de detección (desde Na11 a U92), una fuente de rayos X de Rh, operada a 50 kV y 100 µA, y cinco filtros primarios de rayos X.

Evaluación catalítica

Para la evaluación catalítica de los sólidos depositados se cargó una determinada masa de catalizador en un reactor tubular de vidrio ubicado en un horno eléctrico.

Primeramente, el catalizador se calentó en flujo de Ar a 400 °C y luego se redujo en atmósfera de H₂ durante dos horas a igual temperatura (400 °C).

Finalmente se lo sometió a una mezcla reaccionante de H₂ y CO₂, con una relación

molar igual a 4 (valor estequiométrico); por otra parte la temperatura de reacción se mantuvo en 400 °C. En estas experiencias se estudiaron relaciones de W/F de 1, 3 y 5 mg min mL⁻¹. Siendo W, la masa de catalizador y F, el caudal total de alimentación al reactor.

La conversión y selectividad de metano se calcularon mediante las ecuaciones (2) y (3).

$$X_{CO_2} (\%) = \frac{F_{CO_2,entrada} - F_{CO_2,salida}}{F_{CO_2,entrada}} 100\% \quad (2)$$

$$(Selectividad_x) = \frac{F_{x,salida}}{F_{CO_2,entrada}} 100\% \quad (3)$$

Los productos y reactivos fueron cuantificados mediante dos cromatógrafos, un Shimadzu GC-8A y un SRI 8610C equipados con detectores de conductividad térmica.

Resultados y Discusión

Se estudió la morfología de las nanopartículas de Ru sobre las fibras de carbón mediante HRTEM. Los sólidos preparados mostraron partículas con diversas morfologías y rangos de tamaños.

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

Los sólidos con una deposición presentan un tamaño promedio de 1,4 nm (Figura 1) y los sólidos con doble deposición un tamaño promedio de 2,1 nm (Figura 2).

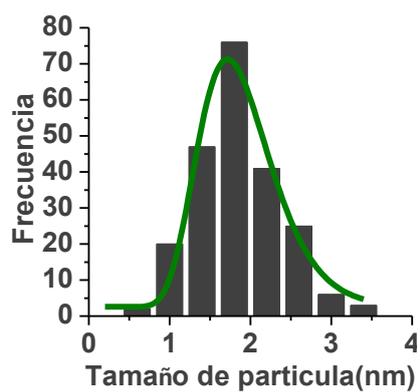
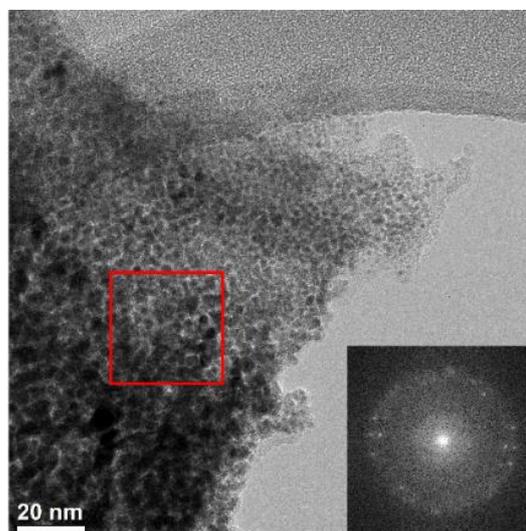
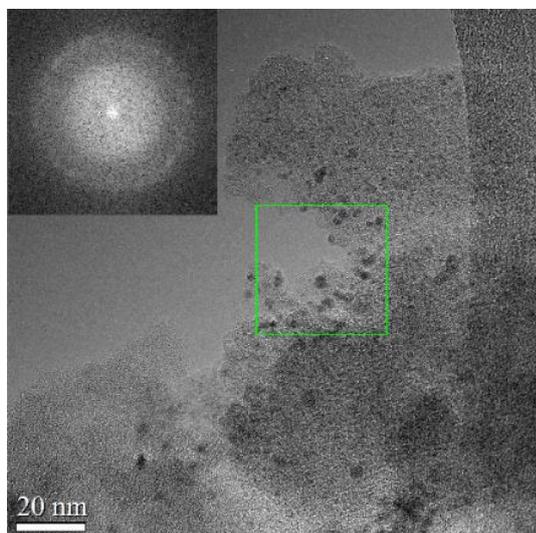
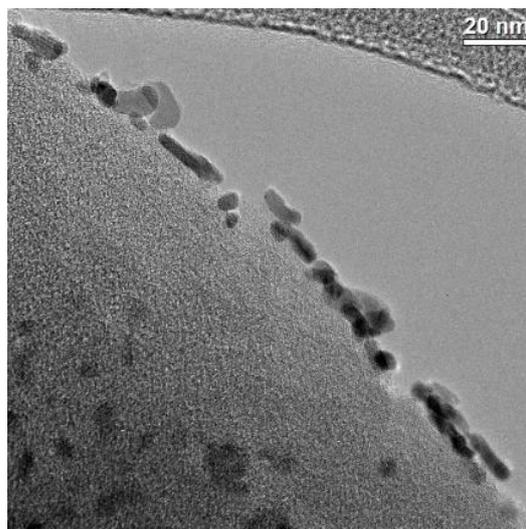
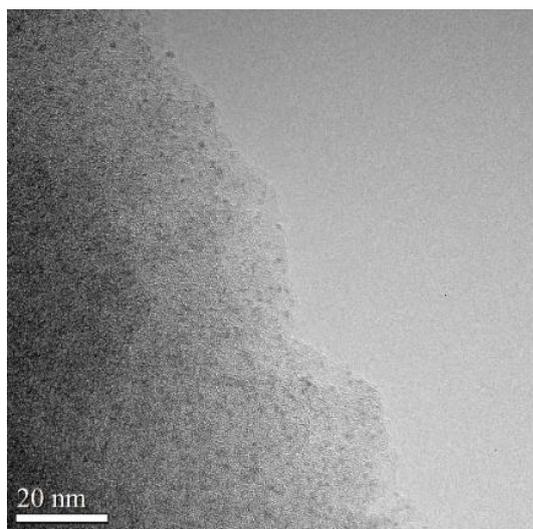


Figura 1. Imágenes HRTEM del sólido RuC-1ED reducido (sin uso) e histograma de la distribución del tamaño de las nanopartículas.

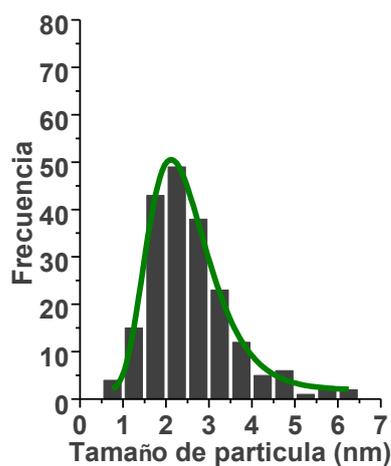


Figura 2. Imágenes HRTEM de muestra RuC-2D reducido (sin uso) e histograma de la distribución del tamaño de las nanopartículas.

En los correspondientes histogramas se muestran los rangos de distribuciones de tamaños de nanopartículas, para ambas muestras, de 0,6 – 4,4 nm y 0,9 – 6,2 nm, respectivamente.

La Transformada Rápida de Fourier (FFT), de las regiones marcadas por los cuadrados de las respectivas figuras, muestran exclusivamente reflexiones correspondientes al rutenio metálico.

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

En esta sección se analizará la actividad de los sólidos utilizados en la reacción de metanación y a diferentes relaciones de W/F.

La Figura 3 muestra la conversión de ambos catalizadores en función del W/F.

Para estudiar el efecto de W / F en la conversión se mantuvo una relación de H₂/CO₂ = 4 y 400 °C. Se puede observar que la conversión de CO₂ aumentó a medida que se incrementó el W/F y por ende el tiempo de contacto en la superficie del lecho.

Las conversiones de ambos catalizadores resultaron similares, variando de 34% a 60% con el incremento de W/F de 1 a 5 mg min mL⁻¹ para ambos catalizadores. Probablemente el mayor tamaño de las nano-partículas del sólido RuC-2ED (0,9 – 6,2 nm) en comparación del RuC-1ED (0,6

– 4,4 nm) disminuye la superficie expuesta del metal activo, es decir su dispersión.

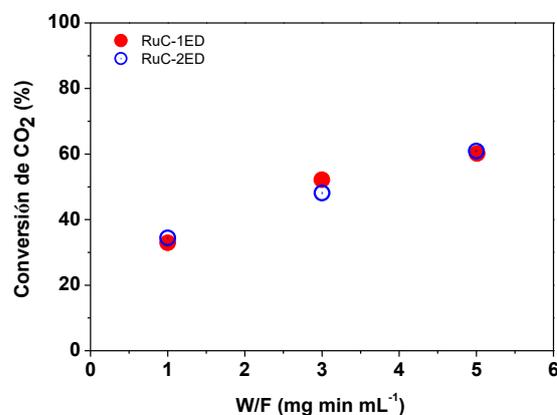


Figura 3. Conversiones de CO₂ de los catalizadores RuC-1ED y RuC- 2ED a 400 °C.

También se estudió el efecto de W/F sobre la selectividad de CH₄. En la Figura 4 se representan las selectividades hacia CH₄ y CO que se obtuvieron con los catalizadores sintetizados.

Analizando la selectividad de los catalizadores (Figura 4) se observa que el sólido RuC-2ED fue el más selectivo hacia metano (S_{CH₄}), mostrando valores desde 60 al 100% con el incremento del W/F desde 1 a 5 mg min mL⁻¹; mientras que la selectividad para el CO (S_{CO}) partiendo de 40% decayó completamente hasta 0%.

Para el caso de RuC-1ED sucedió algo similar pero los valores alcanzados fueron menores en el rango de variación de W/F, aumentando de 41% al 89% para selectividad hacia el metano (S_{CH₄}) y disminuyendo del 60% al 11% para S_{CO}.

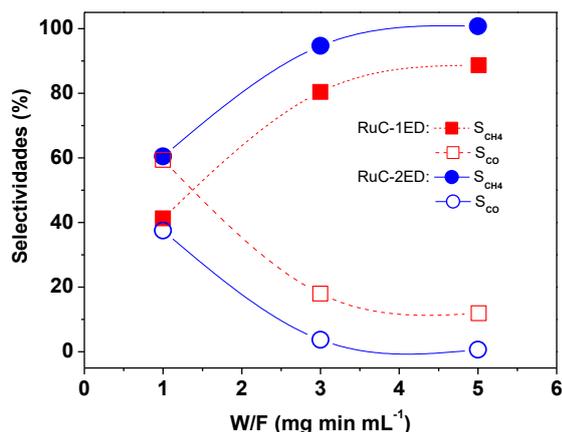


Figura 4. Curva de selectividades hacia productos para los catalizadores RuC-1ED y RuC-2ED a 400 °C.

Abe [3] y otros reportaron 100 % de selectividad de CH₄ en un catalizador con 0,8 % p/p de Ru con un diámetro de 2,5 nm; concluyendo que el tamaño de las nanopartículas de Ru determinaron la actividad en esta reacción. Por otra parte, Ruiz y colaboradores [4] estudiaron sólidos de Ru y Rh con diferente tamaño de partículas aplicados a la reacción en estudio.

Ellos proponen un efecto sinérgico entre nano partículas metálicas pequeñas y de mayor tamaño que afectan el mecanismo de reacción favoreciendo la producción de metano. Este mecanismo de cooperación propone que las nanopartículas más grandes actúan como fuente de átomos de H activados, los cuales son capaces de migrar hacia las nanopartículas más pequeñas y promover la hidrogenación de la especie intermedia (CO adsorbido) produciéndose así el producto de interés CH₄.

Morfología de los catalizadores empleados en la reacción de metanación

Luego de la exposición en reacción, los sólidos fueron estudiados, a fin de determinar el efecto de la mezcla reaccionante y las condiciones de reacción empleadas, sobre el tamaño de las nanopartículas. Las imágenes HRTEM del RuC-1ED (Figura 5) muestran un incremento del tamaño de nanopartículas luego de ser sometidas a reacción de 1,4 a 1,7 nm. Estas nanopartículas presentan una distribución normal entre 0,7 y 3,6 nm. En el catalizador con dos deposiciones de Ru, Figura 6, también se observa un incremento en el tamaño de nanopartículas desde 2,1 a 2,7 nm (0,9 a 9,1 nm). A partir de este análisis, pudo determinarse un crecimiento del tamaño promedio de las nanopartículas igual a 18% para el sólido RuC-1ED y 22% para RuC-2ED luego de ser sometidas a reacción.

Por otra parte, cabe destacar que las FFTs de las imágenes de estos sólidos revelan nuevamente sólo la presencia de reflexiones correspondientes a Ru metálico. Cabe destacar que, si bien hubo pequeños cambios en los tamaños de partículas y su distribución, éstos no afectaron la actividad catalítica en la hidrogenación de CO₂.

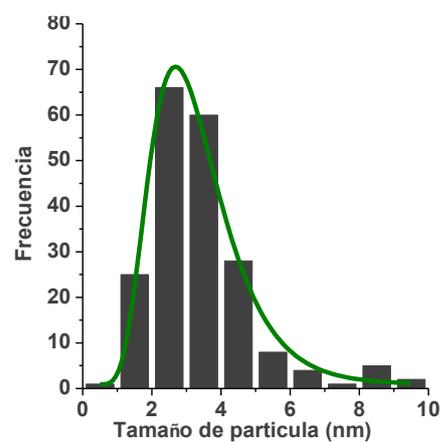
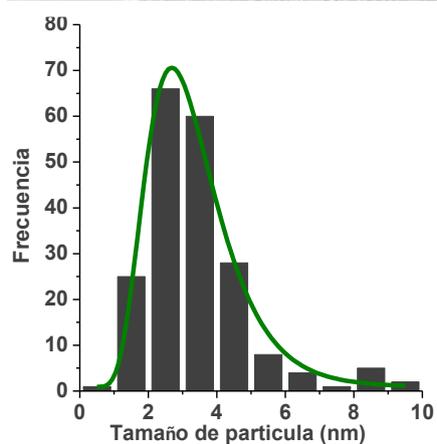
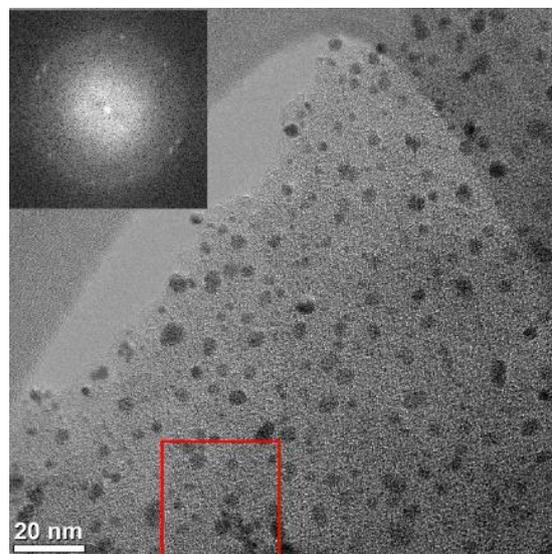
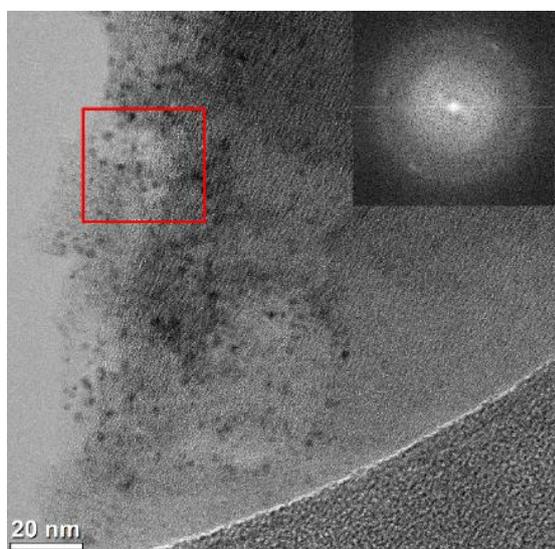
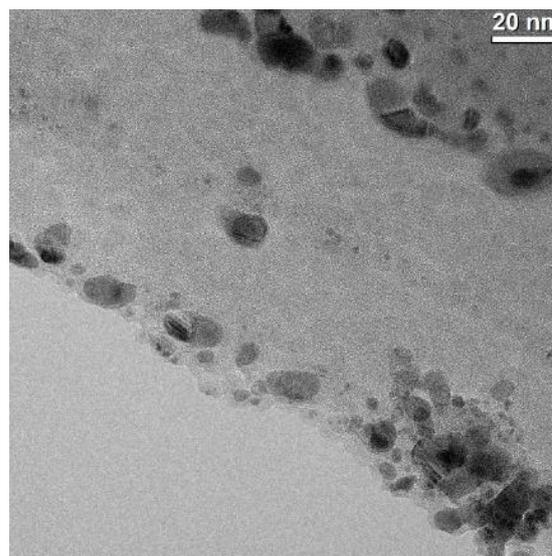
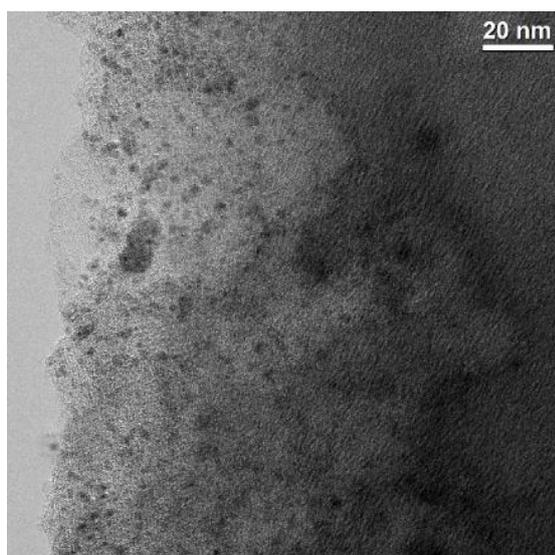


Figura 5. Imágenes HRTEM de RuC-1ED incluyendo histograma de la distribución del tamaño de las nanopartículas.

Figura 6. Imágenes HRTEM de RuC-2ED incluyendo histograma de la distribución del tamaño de las nanopartículas.

Probablemente, debido a que durante la evolución de la reacción la coexistencia de grandes y pequeñas nanopartículas en distribuciones similares estuvo aún presente [5].

Conclusiones

La técnica de deposición autocatalítica (ED) resultó adecuada para la deposición de nano-partículas metálicas depositadas en fibras de carbón.

El sólido RuC-1ED presentó un tamaño promedio de nanopartículas de 1,4 nm (0,6 – 4,4 nm); mientras que el sólido RuC-2ED exhibió un tamaño promedio de 2,1 nm (0,9 – 6,2 nm). Las FFT de las imágenes en general, revelaron la existencia de rutenio metálico exclusivamente.

En ambos sólidos, la conversión de CO₂ mostró valores similares, alcanzando una conversión de CO₂ del 60 % para un W/F de 5 mg min mL⁻¹. Estos valores similares pueden estar asociados a la disminución de la dispersión del metal activo en el sólido con dos deposiciones comparado con RuC-1ED.

Analizando la selectividad hacia metano, el sólido RuC-2ED mostró valores superiores en todo el rango estudiado. Alcanzando un valor de 100 % para un W/F de 5 mg min mL⁻¹. Probablemente, este sólido presentó mayor selectividad comparado con RuC-1ED, debido a la coexistencia de grandes y

pequeñas nanopartículas en un rango considerable (0,9 -6,2 nm).

Bibliografía

¹Aziz, M.A.A., Jalil, A.A., Triwahyono, S. Sidik, S.M., (2014). Methanation of carbon dioxide on metal-promoted mesostructured silica nanoparticles. *Applied Catalysis A: General* 486, 115-122.

²Saeidi, S., Amin, N.A.S. y Rahimpour, M.R. (2014). *Hydrogenation of CO₂ to value-added products. A review and potential future developments. Journal of CO₂ Utilization* 5, 66-81.

³Abe, T., Tanizawa, M., Watanabe, K., y Taguchi, A., (2009). *CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method. Energy & Environmental Science* (2), 315.

⁴Fernández, C., Karelovic, A., Gaigneaux, E.M., y Ruiz, P., (2016). *New concepts in low-temperature catalytic hydrogenation and their implications for process intensification. The Canadian Journal of Chemical Engineering* (94), 662-677.

⁵Bosko, M.L., Ferreira, N., Catena, A., Sergio Moreno, M., Múnera, J.F., y Cornaglia, L., (2018). *Catalytic behavior of Ru nanoparticles supported on carbon fibers for the ethanol steam reforming*

reaction. Catalysis Communications 114,
19-23.

Agradecimientos

Las imágenes de HRTEM fueron realizadas por el Dr. M. Sergio Moreno en el Centro Atómico Bariloche.

Financiamiento

Los autores agradecen el aporte financiero del proyecto PICT 2014-2151 otorgado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.