

Determinación de los parámetros de actividad de los catalizadores Ni-Fe depositados sobre $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$

De Piano, Gabriel^{1,2}, Andrade Gamboa, Julio José¹, Condó, Adriana^{2,3}, Gennari, Fabiana Cristina^{1,2,3}.

¹Departamento Físicoquímica de Materiales, Gerencia de Investigación Aplicada, Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, San Carlos de Bariloche, Argentina.

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

³Universidad Nacional de Cuyo (Instituto Balseiro), Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

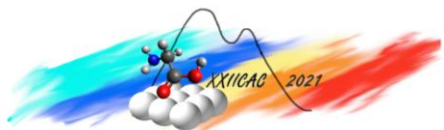
Palabras Claves: metanación, dióxido de carbono, bimetalico Ni-Fe, hidrógeno

Resumen

La conversión catalítica de CO_2 es un proceso efectivo de reducción de gases de efecto invernadero generando productos químicos de interés industrial. Se sintetizaron y caracterizaron una serie de catalizadores bimetalicos Ni-Fe (10:0, 9:1, 3:1 y 1:1) con 10 % p/p soportados sobre $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, (CZ). En los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) de dichos catalizadores, se observaron dos eventos principales. El primero correspondiente a la reducción del soporte y la formación de Ni-Ce-O superficial (centrado a 270 °C); y el segundo, a la reducción de óxidos de Ni y/o Ni-Fe (centrado a 400 °C). Se estudió la actividad catalítica de los catalizadores en el intervalo de temperatura entre 150 y 400 °C. El catalizador Ni/CZ presentó mayor conversión a CO_2 y mayor selectividad a CH_4 . La formación de nanopartículas Ni-Fe no resultó en un efecto promotor de la metanación. Esto puede deberse a la posible formación de especies Fe-O, que restringe la interacción entre el CO_2 adsorbido en el soporte y el H_2 disociado en las nanopartículas. Por último, se evaluó el desempeño de los catalizadores CZN10 y CZN3F1 durante largos períodos de operación (30 h-96 h), obteniendo buena estabilidad sin depósitos carbonosos.

Abstract

CO_2 catalytic conversion is an effective process in order to reduce greenhouse effect as its produce valuable industrial products. Bimetallic and monometallic Ni-Fe catalysts (1:1, 3:1, 9:1 and 10:0) with 10 wt.% were synthesized over $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, (CZ) support. The temperature programmed reduction (TPR) essay showed two events. The first one corresponds to the support reduction and the formation of superficial Ni-Ce-O (around 270 °C). The second peak corresponds to the Ni and/or Ni-Fe oxides reduction (around 400 °C). The activity of the catalysts was studied for temperatures between 150 and 400 °C. Ni/CZ catalyst showed the best CO_2 conversion and the highest selectivity to CH_4 . The formation of Ni-Fe nanoparticles didn't result in a promotion of the methanation process. Probably Fe-O species restrict the interaction between CO_2 adsorbed over the support and the H_2 dissociated over the NPs. Finally, catalyst stability was evaluated for CZN10 and CZN3F1 over long time operation process (30h - 96h). The catalysts showed high stability without any type of carbonaceous deposition.



Introducción

La metanación de CO₂ está ganando interés en los últimos años, dado que permite almacenar energía proveniente de fuentes renovables y a la vez reutilizar CO₂, uno de los gases de efecto invernadero mayoritarios. Específicamente en el caso en que haya ausencia de consumidores directos de H₂, la metanación es un proceso conveniente dado que permite convertir energía limpia (H₂) en un combustible (metano) [1]. La reacción global de metanación de CO₂ (1) (reacción de Sabatier) es:



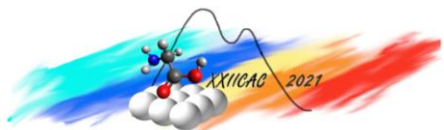
Esta reacción es altamente exotérmica ($\Delta H^\circ_{298} = -252,9$ kJ/mol), ocurre entre 150°C y 450°C a presiones entre la atmosférica y los 100 bar. A pesar de ser favorable termodinámicamente, presenta importantes limitaciones cinéticas. Por esta razón, debe ser promovida por catalizadores. Los catalizadores basados en níquel son los más atractivos debido a su alta actividad y selectividad al metano, y su relativo bajo costo. Sin embargo, como Ni presenta desactivación (por deposición de carbón y/o sinterizado) su aplicabilidad comercial directa resulta limitada. Para sortear estas dificultades, se postuló el agregado de un segundo metal, en especial Fe.

Durante el estudio de los catalizadores bimetalicos Ni-Fe soportados sobre Al₂O₃ se encontró que la actividad catalítica fue dependiente de la naturaleza del soporte. Los catalizadores más activos fueron aquellos con una composición Ni-Fe 75:25 [2]. La importancia del soporte y su relación con la presencia de diferentes tipos de sitios básicos fue demostrada por Pan et al. [3]. La diferencia de fuerza básica entre los sitios de Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ respecto al Ni/ γ -Al₂O₃ promueve la formación de especies formato monodentadas, que son rápidamente hidrogenadas. En un estudio reciente, Frontera encontró que el Ni-GDC (GDC impregnado con Ni) presentaba mayor actividad catalítica que los catalizadores bimetalicos Ni₃Fe y NiFe₃ [4]. Los autores atribuyeron estos resultados a tres factores: la presencia de vacancias de oxígeno inducidas por el soporte GDC; la mayor basicidad de los catalizadores en los compuestos con mayor carga de Ni respecto de los otros compuestos; y a la habilidad del Ni para interactuar más eficientemente con el GDC.

A la fecha, no hay estudios de la metanación de CO₂ empleando catalizadores de Ni-Fe sobre soportes basados en Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ (CZ), por lo que en este trabajo se propone dispersar nanopartículas de Fe y Ni sobre el soporte CZ, buscando formar catalizadores bimetalicos de Ni-Fe. Los catalizadores obtenidos (con las proporciones dadas en peso) de Ni-Fe 10:0 (N10), Ni-Fe 9:1 (N9F1); Ni-Fe 3:1 (N3F1) y Ni-Fe 1:1 (N1F1) fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía electrónica de Transmisión (TEM), adsorción de N₂ (Métodos BJH y BET), Reducción a Temperatura Programada (TPR), Desorción a temperatura programada (TPD-CO₂), y quimisorción de CO [5]. Se estudió el efecto del contenido de Fe de los catalizadores bimetalicos en la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄ a temperaturas entre 150 y 400 °C. Se evaluó la estabilidad de los catalizadores CZN3F1 y CZN10 durante largos períodos de operación (30-96 horas) a 350 °C.

Experimental

Los soportes nanoestructurados de composición Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ (CZ), se sintetizaron por coprecipitación a partir de soluciones acuosas de Ce(NO₃)₃.6H₂O (Acros, 99,5 %) y ZrO(NO₃)₂.xH₂O (Acros, 99,5 %). Las partículas metálicas de Ni-Fe fueron incorporadas al soporte por impregnación simultánea, usando soluciones acuosas de Ni(NO₃)₂.6H₂O (Aldrich, 99,99 %) y Fe(NO₃)₃.9H₂O (Aldrich, 99,99 %). Los catalizadores obtenidos fueron calcinados a 600 °C por 5 h, y referidos de



acuerdo a la proporción en peso de cada metal: 1:1 (CZN1F1); 3:1 (CZN3F1); 9:1 (CZN9F1) y 10:0 (CZN10), con una carga total de 10 % p/p de los metales.

Los estudios de TEM se llevaron a cabo con un microscopio Philips CM 200 UT, equipado con un detector EDAX para microanálisis por espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDXS). Las muestras se analizaron por difracción de rayos X (XRD) en el equipo BrukerD8Advance, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$.

Los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo AutoChem 2920 (Micromeritics). Las muestras fueron limpiadas con pulsos de oxígeno a 450 °C. A continuación se realizó la reducción en flujo de 5% H_2/Ar a 40 cm^3/min desde 30 °C hasta 600 °C a 5°C/minuto. Se llevaron a cabo ensayos de desorción a temperatura programada (TPD- CO_2) en el mismo equipo. Para ello, las muestras fueron pre-tratadas en forma análoga a la TPR. Luego los catalizadores fueron limpiados con He y enfriados hasta 250 °C. Se modificó el gas carrier a CO_2 y se enfriaron las muestras hasta 40 °C, manteniendo esa temperatura por 30 minutos. Luego se purgó con He hasta que la línea de base fue constante y se procedió a la medición de la desorción, en el rango de temperaturas 40-800 °C, con una rampa de 10 °C/min en flujo de He (25 mL/min).

La reacción de metanación de CO_2 fue estudiada en un reactor de cuarzo (diámetro interno 10 mm) con forma de U, a presión atmosférica. Inicialmente, 140 mg de catalizador suspendido sobre sílice inerte se trata con pulsos de O_2 y se procede a la reducción de las nanopartículas (NPs), de acuerdo al protocolo antes mencionado para la TPR. La composición de la alimentación fue la siguiente: 8% en mol de CO_2 , 32% en mol de H_2 , balance de He, con un caudal total de 50 mL/min (regulado por controladores de flujo). Se midió la actividad catalítica a temperaturas entre 150 y 400 °C, en intervalos de 50°C, purgando con He en cada paso de aumento de temperatura. La velocidad espacial para esta reacción, fue de 23000 mL/gh . Los gases se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases GC Agilent, equipado con detectores TCD y FID.

La conversión de CO_2 (2) y la selectividad a CH_4 (3) se determinaron de acuerdo a las siguientes expresiones:

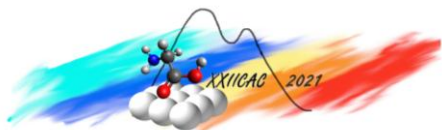
$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{n_{\text{CO}_2,\text{in}} - n_{\text{CO}_2,\text{sal}}}{n_{\text{CO}_2,\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

$$S_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{CO}_2,\text{in}} - n_{\text{CO}_2,\text{sal}}} \times 100 \quad (3)$$

donde $n_{\text{CO}_2,\text{in}}$ corresponde al número de moles de CO_2 medidos que ingresa al reactor, $n_{\text{CO}_2,\text{sal}}$ corresponde al número de moles de CO_2 medidos que salen del reactor, y n_{CH_4} corresponde a los moles de metano medidos a la salida del reactor.

Resultados

Se evaluó la diferente reducibilidad de las NPs Ni-Fe sobre CZ mediante mediciones de TPR (Figura 1A). Para todos los catalizadores se apreciaron dos picos. Uno a aproximadamente 270 °C, y otro a 400 °C. La zona de menor temperatura se pudo asignar a la reducción de la superficie del soporte promovida por spillover o por activación de H_2 sobre NiO [6]. Esta reducción ha sido asociada con la formación de vacancias de oxígeno y la formación de una solución sólida Ni-O-Ce. Una muestra analizada por XRD luego de la reducción a 270°C muestra la presencia de NiO. El máximo del segundo pico de reducción se desplaza a mayor temperatura con el aumento del contenido de Fe. El consumo de H_2 en la zona de mayor temperatura (400 °C) se asignó a la reducción completa de NiO a Ni (verificado por XRD), así como a la reducción parcial de los óxidos de Ni-Fe.



La tabla 1 resume el consumo de H₂ de cada catalizador, tanto los valores estimados en forma teórica (suponiendo la reducción de NiO→Ni y de Fe₂O₃→Fe) como estimando la reducción del soporte de acuerdo a su área específica [7] a partir del ajuste de las curvas de TPR. Se determinó que la mayor parte de las NPs soportadas no se encuentran totalmente reducidas. Así mismo, la reducción es casi completa en los catalizadores CZN10 y CZN9F1 (Fig. 1A y Tabla 1). A la vez, a partir de los datos de la Tabla 1, se puede inferir que para los catalizadores con mayor cantidad de Fe, la cantidad de H₂ consumido no es suficiente para completar la reducción. Esto se puede corroborar observando el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) en función de la temperatura para diversas reacciones de reducción de los óxidos de Ni y Fe (Fig. 1B). La reducción de NiO→Ni and Fe₂O₃→Fe₃O₄ se favorece desde temperatura ambiente, mientras que la reducción de NiFe₂O₄ → Fe₃O₄ + NiO requiere temperaturas mayores a 190 °C. Por otro lado, la reducción de Fe₃O₄ → FeO y Fe₃O₄ → Fe requiere temperaturas mayores a 700 °C para ser favorable desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo, debido a la falta de datos termodinámicos para las aleaciones Ni_{1-x}Fe_x, no se pudo analizar la posible reducción de Fe₃O₄ + Ni → Fe + Ni_{1-x}Fe_x. Teniendo en cuenta que se observó la formación de la aleación Ni_{1-x}Fe_x en los catalizadores [5], la última reacción puede haber ocurrido en cierta extensión.

Tabla 1. Consumo experimental y teórico de H₂ durante el proceso de TPR hasta 600°C.

| Muestra | Consumo teórico de H ₂ (μmol/g de muestra) | | | | Consumo experimental de H ₂ (μmol/g de muestra) | | |
|---------|---|---|------------------------|-------|--|------------------|---------------------------------|
| | Ni Ni ²⁺ →Ni ⁰ | Fe Fe ₂ O ₃ →Fe ⁰ | Soporte ^[7] | Total | Primer pico TPR | Segundo pico TPR | Total de consumo H ₂ |
| CZN10 | 1703 | 0 | 239 | 1942 | 379 | 1426 | 1805 |
| CZN9F1 | 1533 | 537 | 279 | 2349 | 686 | 1667 | 2353 |
| CZN3F1 | 1277 | 1343 | 252 | 2872 | 801 | 1632 | 2433 |
| CZN1F1 | 852 | 2686 | 231 | 3769 | 153 | 2320 | 2473 |
| CZ | 0 | 0 | 369 | 369 | 188 | 203 | 391 |

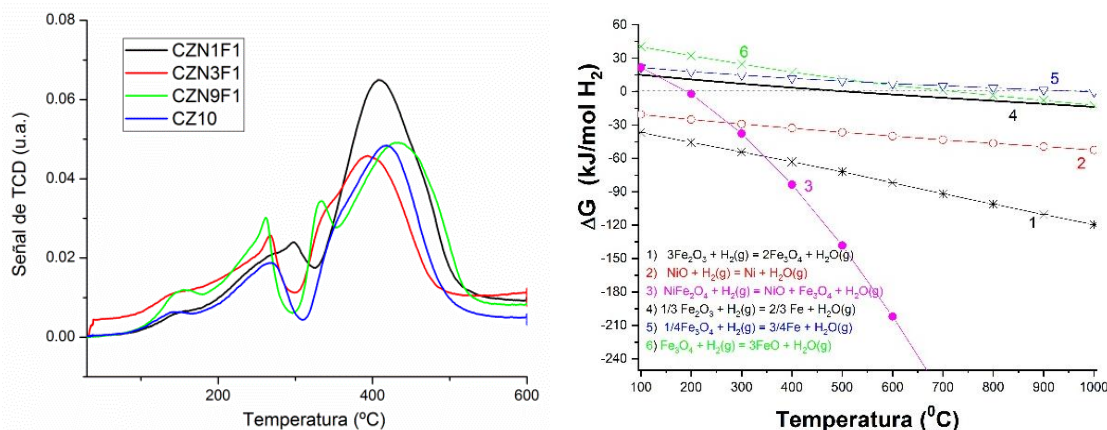
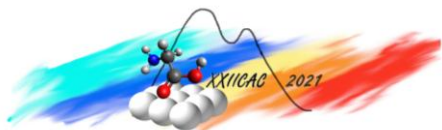


Figura 1. A. TPR hasta 600 °C de los catalizadores analizados; **B.** Cambio de energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la reducción de los óxidos de Fe y Ni.



En las mediciones realizadas de TPD-CO₂ (resultados no mostrados) se distinguen tres regiones de desorción a diferente temperatura, que corresponden a sitios de basicidad baja ($T < 200^{\circ}\text{C}$), moderada ($200-450^{\circ}\text{C}$) y alta ($T > 450^{\circ}\text{C}$). Los catalizadores (Ni/CZ y Ni-Fe/CZ) exhibieron una gran densidad de sitios básicos débiles y moderados. La cantidad de CO₂ adsorbido es similar en el caso de los catalizadores Ni/CZ comparado con los catalizadores Ni-Fe/CZ.

Se determinó la conversión de CO₂ y la selectividad a metano para cada conjunto de catalizadores (Figura 2.A y B). Se observó que la conversión de CO₂ es de 68 % en el caso del catalizador Ni/CZ, mientras que en los bimetálicos Ni-Fe/CZ, la máxima conversión es de 60% (CZN9F1). Así mismo, se apreció que a medida que se aumenta el contenido de Fe en la muestra, disminuye la conversión de CO₂. Estos resultados son opuestos a lo estimado partir de cálculos teóricos por DFT, para materiales bimetálicos involucrados en el proceso de metanación [8]. Se comprobó que la selectividad a CH₄ aumenta a medida que el contenido de Fe disminuye en la muestra, llegando en el caso de los catalizadores CZN9F1 y CZN10 a ser aproximadamente 100 %.

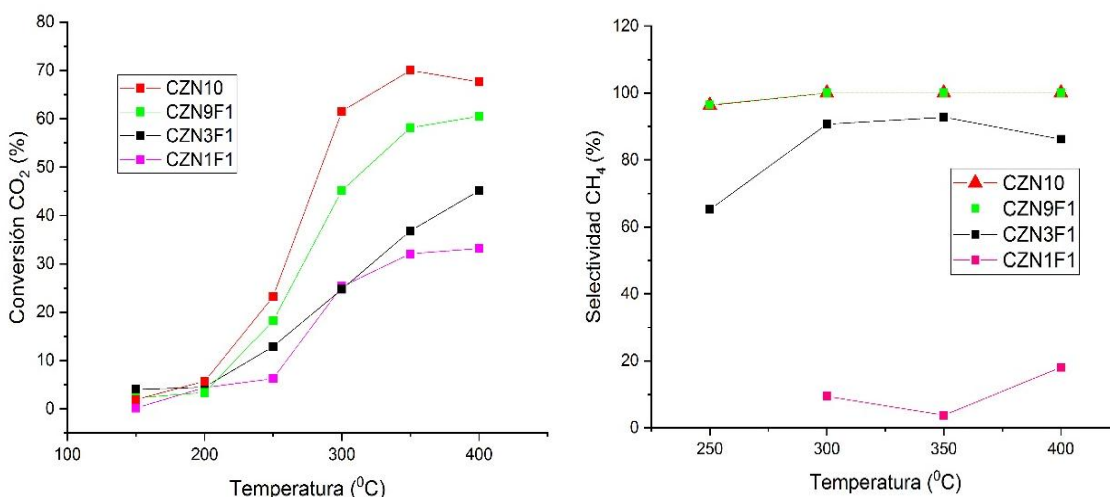


Figura 2. A. Conversión de CO₂ medida para catalizadores Ni-Fe soportados sobre CZ. **B.** Selectividad a CH₄ para catalizadores Ni-Fe soportados sobre CZ.

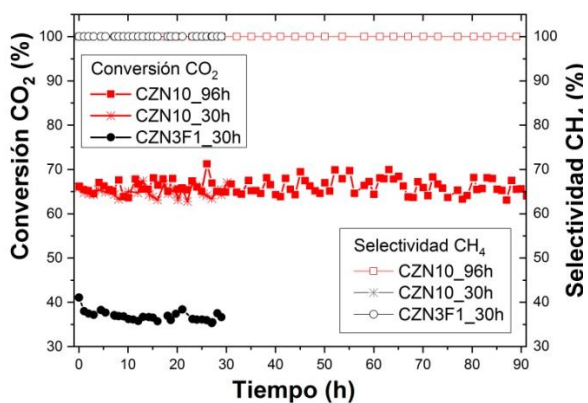
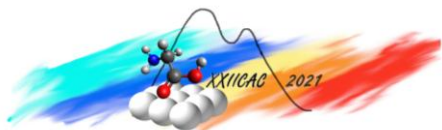


Figura 3. Pruebas de estabilidad para los catalizadores Ni-Fe 3:1 y Ni 10:0 soportados sobre CZ

Se comprobó que los catalizadores presentaron una buena estabilidad manteniendo luego de 96 hs de servicio una conversión de CO₂ del orden del 68 % para el catalizador CZN10 y 37 % para el CZN3F1. La selectividad fue del orden del 100 % para ambos catalizadores. La actividad promisorio del catalizador CZN10 en términos de estabilidad, se debió principalmente a la resistencia al sinterizado del Ni y a la ausencia de depósitos de carbono.



Estas afirmaciones fueron confirmadas por TEM y XRD, donde no se observaron picos de carbono en el difractograma o depósitos de carbón rodeando a las NPs de níquel (Figura 3), y el tamaño de cristalita no cambia marcadamente (entre 17 a 20 nm) antes y después de la prueba de estabilidad.

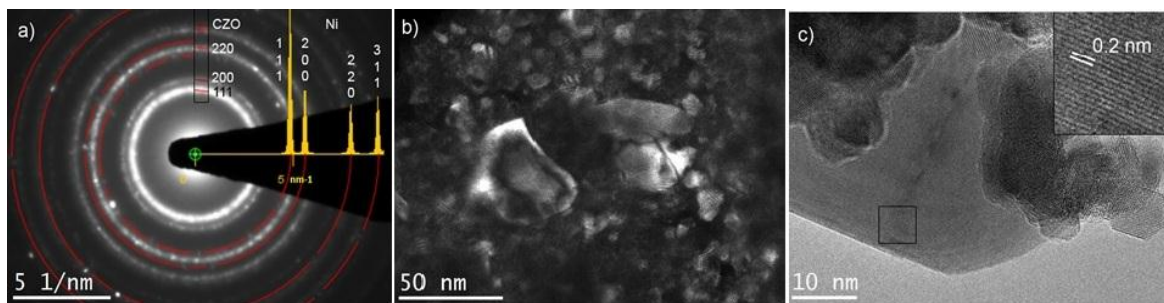


Figure 4. a) Patrón SAED correspondiente al soporte CZ y a las reflexiones correspondientes al Ni FCC. b) Imagen de campo oscuro correspondiente a la reflexión 111 del Ni. c) Imagen HR-TEM del Ni, emergiendo del sustrato. No se observan depósitos de Carbono.

Conclusiones

Se evaluó la reacción de metanación del CO_2 para catalizadores Ni/ Ni-Fe depositados sobre CZ. Se determinó que el catalizador CZN10 presenta mayor conversión a CO_2 y mayor selectividad a CH_4 que los catalizadores bimetalicos Ni-Fe. Probablemente esta mayor actividad se deba a que la presencia de especies Fe-O en los catalizadores bimetalicos Ni-Fe/CZ limita el contacto entre el H activado suministrado por las NPs y el CO_2 adsorbido sobre CZ. Los experimentos a largo tiempo de operación mostraron una conversión relativamente constante (68 % para CZN10, 36 % CZN3F1) y una selectividad del orden del 100 % para ambos catalizadores (CZN10 y CZN3F1). Se comprobó la ausencia de carbono depositado sobre la superficie del catalizador mediante estudios de TEM y DRX.

Referencias

- [1] H. Blanco, W. Nijss, J. Ruf and A. Faaij, *Appl. Energy*, 232 (2018), pp. 323-340
- [2] D. Pandey, G. Deo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 382 (2014) 23.
- [3] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang and S. Wang. *Catal. Commun.*45 (2014) 74.
- [4] Frontera P. et al., The role of Gadolinia Doped Ceria support on the promotion of CO_2 methanation over Ni and Ni-Fe catalysis, *International Journal of Hydrogen Energy* (2017)
- [5] De Piano, G., Andrade-Gamboa, J.J., Condó, A., Gennari, F., Presentación oral “Síntesis y caracterización de catalizadores bimetalicos Ni-Fe soportados sobre $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$, para su empleo en la metanación de CO_2 ”, XXI Congreso Argentino de Catálisis (2019), 234.
- [6] T.A. Maia, E.M. Assaf, Catalytic features of Ni supported on $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution in the steam reforming of glycerol for syngas production, *RSC Adv.* 4 (2014) 31142-31154
- [7] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Frety, L. Tournayan, *J. Chem. Soc. Far. T* 90 (1994) 773-781.
- [8] Nørskov, J., Bligaard, T., Rossmeisl, J. et al. Towards the computational design of solid catalysts. *Nature Chem* 1, (2009), 37.