

Nanopartículas de Ru soportadas en fibras de carbono para la producción de H₂ empleando un reactor de membrana

Bosko, María Laura; Imbachi Carlos; Cornaglia Laura; Múnera John*

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica-INCAPE (FIQ UNL-CONICET) Santa Fe Capital, Argentina. *jmunera@fiq.unl.edu.ar*

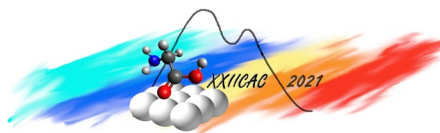
Palabras Claves: Recuperación de H₂, reformado de etanol con vapor, Ru/Fibras carbono

Resumen

Se prepararon sólidos de Ru (4,5% en peso) sobre fibras de carbono mediante deposición autocatalítica, para su aplicación en el reformado de bioetanol empleando un reactor de membrana. Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión y Espectroscopias de Fluorescencia de Rayos X, entre otras técnicas. Mediante TEM se encontró que el tamaño promedio de las nanopartículas de Ru fue de 2,1 nm, determinándose una alta dispersión del metal sobre el soporte (70%). Los sólidos se evaluaron en condiciones de reacción (H₂O/Etanol = 5 y a 450 °C) empleando un reactor de membrana. Para lo cual, se utilizó como fuerza impulsora entre ambos lados de la membrana, diferentes flujos de gas de arrastre. Los resultados en el reactor de membrana empleando el catalizador estructurado mostraron las ventajas de este tipo de reactores en comparación con el sistema de flujo convencional, lográndose un incremento del 20 % en la producción de H₂ y una recuperación del 53%.

Abstract

Ru solids (4.5% by weight) on carbon fibers were prepared by autocatalytic deposition, for their application in the reforming of bioethanol using a membrane reactor. The physicochemical properties of the catalysts were characterized by Transmission Electron Microscopy and X-ray Fluorescence Spectroscopies, among other techniques. By means of TEM, it was found that the average size of the Ru nanoparticles was 2.1 nm, determining a high dispersion of the metal on the support (70%). The solids were evaluated under reaction conditions (H₂O / Ethanol = 5 and at 450 °C) using a membrane reactor. For which, different entrainment gas flows were used as the driving force between both sides of the membrane. The results in the membrane reactor using the structured catalyst showed the advantages of this type of reactors compared to the conventional flow system, achieving an increase of 20% in the production of H₂ and a recovery of 53%.



Introducción

En los últimos años el incremento de la demanda de energía, obtenida en gran medida a partir de la combustión de combustibles fósiles, ha llevado a un aumento constante en la concentración de CO₂ en la atmósfera. En consecuencia, es necesario implementar un cambio global acelerado hacia tecnologías bajas en carbono para cumplir con los objetivos de cambio climático. A corto plazo teniendo en cuenta los proyectos que se están implementando para la producción de bioetanol en Argentina, el H₂ obtenido a partir del reformado de dicho biocombustible se convierte en una buena opción para ser usado como fuente de energía. Sin embargo, pensando en el escalado de dicho proceso existen varios desafíos como por ejemplo el desarrollo de materiales catalíticos que presenten excelentes propiedades catalíticas en esta reacción y el estudio de diferentes estructuras de catalizador, buscando disminuir la pérdida de carga que genera un material en polvo.

Diversos catalizadores basados en metales nobles (Ru, Rh, Pd, etc.) sobre diferentes sustratos (óxidos, soportes carbonosos) [1], han sido extensamente estudiados. Entre los cuales, el rutenio se presenta con un alto potencial debido a su menor costo. Por otra parte, la dispersión metálica y el tamaño de las nanopartículas depositadas son importantes al fin de desarrollar catalizadores activos y selectivos. En este contexto, las fibras de carbono son candidatos a emplear debido a que permitirían reducir las limitaciones de transporte y la caída de presión en los reactores, además aportan alta flexibilidad mecánica, estabilidad térmica y elevada superficie específica.

En este trabajo se sintetizó un catalizador basado en Ru soportado sobre fibras de carbono por el método de deposición autocatalítica. El material fue caracterizado por diferentes técnicas (TEM, XPS) y posteriormente se evaluó en condiciones de la reacción de reformado de etanol empleando un reactor de membrana.

Experimental

Síntesis de los catalizadores

Fibras de carbono comerciales (ACN 211-15), suministradas por American Technical Trading, Inc., se emplearon como sustratos. Las telas se cortaron previamente en piezas anulares ($\varnothing_{\text{int}} = 10$ mm, $\varnothing_{\text{ext}} = 3,6$ mm). El sustrato se pretrató en una solución acuosa de HCl (4,8 M) durante 2 h a 50 °C para eliminar impurezas orgánicas, luego se enjuagó con agua desionizada (AD) y se secó a 80 °C durante toda la noche. La densidad del sustrato se estimó en 90 g L⁻¹ a partir del peso (180 g m⁻²) y el espesor (2 mm) datos proporcionados por el proveedor. La técnica seleccionada para depositar nanopartículas de Ru a velocidad controlada fue la deposición autocatalítica [2]. En este método de síntesis, el Ru (4,5% en peso) es depositado en la superficie del sustrato mediante una reacción redox entre el ión del metal complejo y el agente reductor. Las fibras acondicionadas se sumergieron en una solución compleja de Ru (1,2 g L⁻¹) incorporando gradualmente el agente reductor (hidracina 12,4 g L⁻¹). Las síntesis se realizaron a 35 °C (90 min), luego se enjuagaron con AD y se llevaron a estufa (80 °C) [2]. Toda la deposición fue asistida mediante ultrasonido.

Test catalítico

El catalizador de Ru (4.5% en peso) soportado en fibras de carbono, fue evaluado en la reacción de reformado de etanol empleando un reactor acoplado a una membrana de Pd-Ag. Para lo cual, se cargaron 105 mg del catalizador, empacado en contacto con la membrana, hasta alcanzar una área de 2,7 cm². El reactor fue calentado a 5 °C min⁻¹ en flujo de Ar hasta 450 °C y posteriormente a esta temperatura se realizó la reducción por 2 horas en flujo de H₂. Se alimentó al reactor una mezcla agua/etanol, relación molar 5 (R=5), diluida en Ar, empleando una bomba jeringa (Apema PC11U). Todas las líneas del equipo fueron calentadas a 180 °C para evitar condensaciones. Los productos y reactivos fueron analizados mediante un cromatógrafo Shimadzu GC-2014, equipado con una columna empacada Hayesep D® de 10 m de longitud y un detector de conductividad térmica (TCD). La capacidad de recuperación de H₂ del sistema de reacción, se definió mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Recuperación de } H_2 = \frac{H_2 \text{ permeado}}{H_2 \text{ producido}} \times 100$$

Caracterización de las muestras

Los análisis de XPS se realizaron en un sistema multitécnica (SPECS) equipado con una fuente dual Mg/Al de rayos X. Los espectros se obtuvieron a 200 W y 12 kV. Los análisis se realizaron sobre los sólidos reducidos y además se trataron en la cámara interna en flujo de H₂/Ar durante 10 min a 400 °C.

Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se obtuvieron empleando un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 G², operado a temperatura ambiente y 200 kV.

Los análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) se realizaron en un espectrómetro Shimadzu. Este equipo está equipado con un sistema de energía dispersiva (Model EDX-720) y opera a 50 kV a 100 μA.

El área superficial del sustrato se determinó empleando un ASAP 20020 luego del tratamiento durante 2 h a 300 °C. La superficie BET de las fibras de carbono, luego de su exposición a los pasos de síntesis con una solución libre de Ru, fue de 1020 m² g⁻¹.

Los patrones de difracción de las muestras se obtuvieron mediante un difractorómetro Empyrean Panalytical.

Resultados y discusión

En este trabajo se buscó desarrollar catalizadores de Ru soportados en fibras de carbono con tamaño controlado de las nanopartículas depositadas, empleando deposición autocatalítica como método de síntesis. El contenido de rutenio y la dispersión se determinaron mediante FRX y quimisorción de CO, siendo iguales a 4,5 p/p.% y 70 %, respectivamente.

El sólido RuC-2ED fue caracterizado mediante HRTEM (**Figura 1**). El tamaño de las nanopartículas y su distribución se estimaron basados en imágenes de HRTEM y a partir del conteo de más de 200 nanopartículas. Pudo observarse una alta dispersión de las nanopartículas con tamaños en el rango de unos pocos nanómetros. En el sólido pueden observarse nanopartículas con bordes redondeados formados por pequeños agregados. La Transformada Rápida de Fourier (FFT) aplicada en la región limitada por el recuadro rojo exhibió solo las reflexiones correspondientes al rutenio metálico a 2,34 Å, 2,14 Å y 2,05 Å.

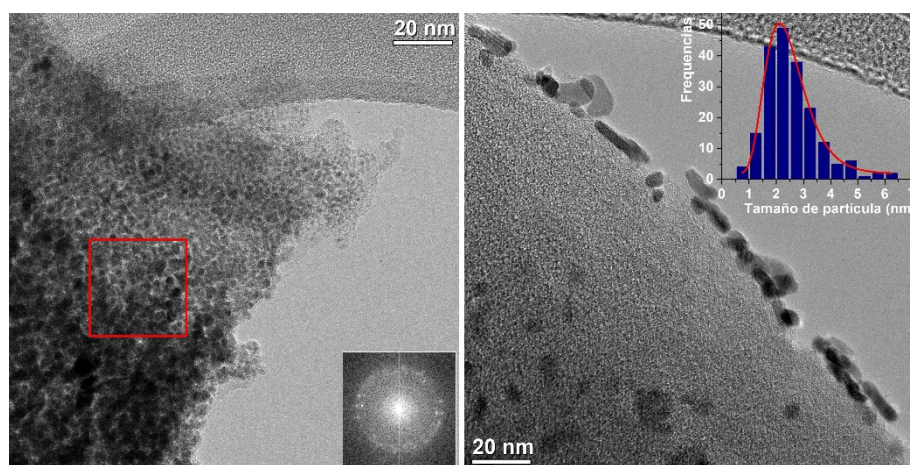


Figura 1. Imágenes HRTEM del sólido reducido RuC₂ED.

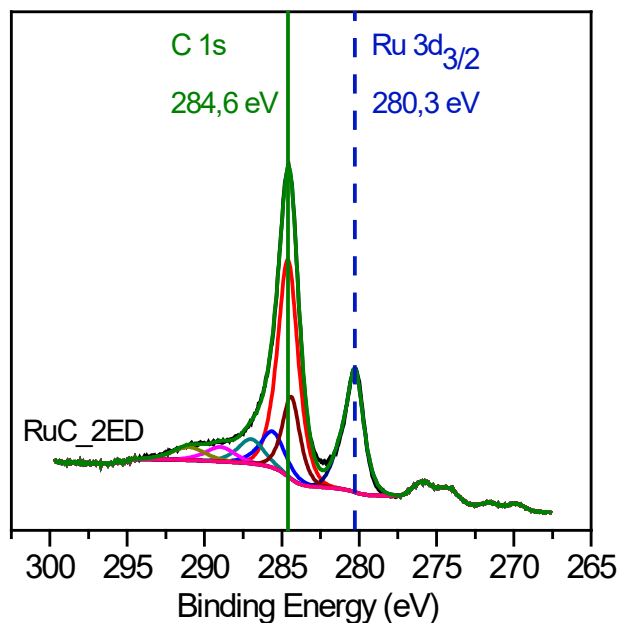


Figura 2. Análisis XPS en la región del Ru 3d.

El histograma reveló una distribución amplia de nanopartículas (0,9-6,2 nm). A partir del ajuste matemático de esta gráfica mediante distribución Log Normal, se estimó el tamaño promedio de las nanopartículas en 2,1 nm, en concordancia con el valor estimado mediante quimisorción de CO (1,9 nm).

Con el propósito de obtener una relación entre la naturaleza de la fase metálica y el desempeño catalítico, análisis de XPS en la región de Ru 3d fueron realizados, luego de un tratamiento corto de 10 min en atmósfera de H₂ (5 %) (**Figura 2**). Los espectros revelaron los dobletes característicos de Ru 3d3/2 -3d5/2, con una separación de 4,1 eV. El nivel 3d exhibió una única señal a 280,3 ± 0,1 eV correspondiente a Ru⁰ [3,4] con una FWHM de 1,4 ± 0,1 eV. Esto sugiere que el rutenio metálico podría estar disponible durante la reacción cuando está en presencia de hidrógeno.

Reactor de membrana

En la **Figura 3**, se muestra la evaluación del catalizador en el reactor de membrana. Se estudió el efecto del gas de arrastre sobre el rendimiento (Figura 3 a) y la recuperación de H₂ (Figura 3 b). En todas las evaluaciones se alcanzó una conversión de etanol del 100%. Se observa que al extraer el H₂ del medio de reacción es posible favorecer las reacciones que involucran su producción, obteniendo un aumento del 20 % con respecto a un reactor de flujo convencional (Flujo de gas de arrastre = 0), además de una recuperación de H₂ del 53 % (Figura 3a y 3b respectivamente). En la Figura 4 se muestra la distribución de productos del lado de reacción. Se observa una caída en la concentración de H₂, debido a la recuperación de este gas a través de la membrana.

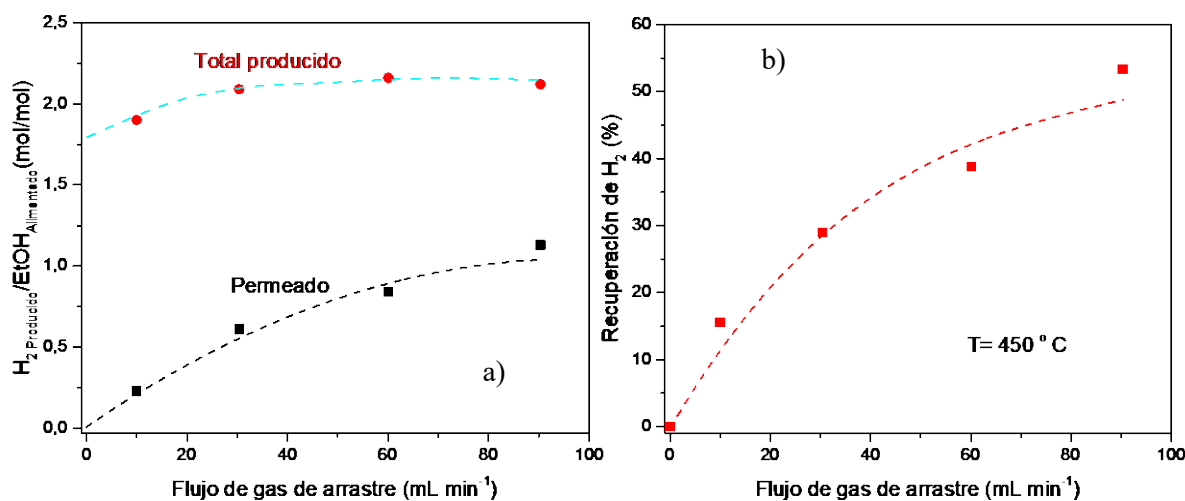


Figura 3. Evaluación en el reactor de membrana. Área de membrana = 2,7 cm², W/F= 2,6 x 10⁻² g h L⁻¹, T= 450 ° C. P= 1 atm.

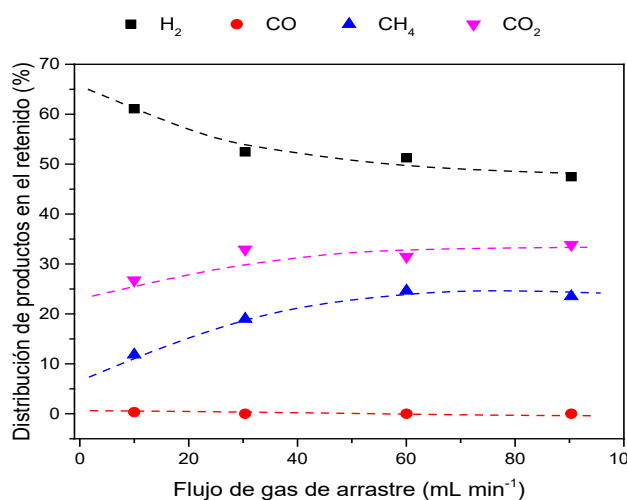


Figura 4. Distribución de productos del lado retenido. Área de membrana = 2,7 cm², W/F= 2,6 x 10⁻² g h L⁻¹, T= 450 ° C, P= 1 atm.

En relación a los demás productos, se observa que las composiciones de CO₂ y el CH₄ aumentan con la fuerza impulsora impuesta entra ambos lados de la membrana. Mientras que, el CO permanece prácticamente constante. Lo anterior quizás puede deberse a que al extraer el H₂ del medio de reacción se estarían favoreciendo la reacción directa del gas de agua, favoreciendo así la producción del CO₂. Por otro lado, la formación de metano se podría estar favoreciendo a partir de la reacción de descomposición de etanol. Cabe mencionar que debido a la temperatura a la cual se realizó la evaluación catalítica (450 °C), es probable que el reformado de metano con vapor de agua no esté contribuyendo de manera significativa a la producción de H₂.

Conclusiones

La deposición autocatalítica fue una técnica de síntesis apropiada para la deposición de nanopartículas de rutenio sobre fibras de carbono. El número de deposiciones controló el tamaño promedio y la carga de rutenio. El sólido RuC2ED luego de una reducción a 400 °C mostró un tamaño promedio de nanopartículas de 2,1 nm con una distribución de 0,9-6,2 nm. Además, presentó alta actividad, selectividad y estabilidad en condiciones de la reacción de reformado de etanol (450 °C y 1 atm). Los resultados en el reactor de membrana acoplado al catalizador estructurado mostraron las ventajas de este tipo de reactores en comparación con el sistema de flujo convencional, lográndose un incremento del 20 % en la producción de H₂ y una recuperación del 53%.

Agradecimientos

Se agradece al CONICET y al ANPCyT por el apoyo económico y a Fernanda Mori por las medidas de XPS.

Referencias

- [1] M.S. Duyar, A. Ramachandran, C. Wang, R.J. Farrauto; J. CO₂ Util., 12 (2015) 27-33.
- [2] M.L. Bosko, N. Ferreira, A. Catena, M. Sergio Moreno, J.F. Múnera, L. Cornaglia; Catal. Commun., 114 (2018) 19-23.
- [3] P.J.L. Gómez de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Hernández-Fernández, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M.A. Peña; Appl. Catal. B 88 (2009) 505–514.
- [4] X. Yang, J. Zheng, M. Zhen, X. Meng, F. Jiang, T. Wang, C. Shu, L. Jiang, C. Wang; Appl. Catal. B 121–122 (2012) 57–64.