



Asociación de Universidades
GRUPO MONTEVIDEO



Hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores de níquel para la producción de gas natural renovable

Santiago Veiga^a, Mariano Romero^b, Ricardo Faccio^b, Darío Segobia^c,
Hernán Duarte^c, Carlos Apesteguía^c, Juan Bussi^a

^a *Área Fisicoquímica, Facultad de Química, Udelar, Uruguay, sveiga@fq.edu.uy.*

^b *Lab. de Cristalografía y Química del Estado Sólido, Facultad de Química, Udelar, Uruguay.*

^c *GICIC, INCAPE, (UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina*

RESUMEN: La hidrogenación de CO₂ fue estudiada para la producción de CH₄ sobre catalizadores NiLaMe (Me = Ce, Ti, Zr). Los catalizadores fueron sintetizados por el método del precursor polimérico modificado y caracterizados mediante diferentes técnicas fisicoquímicas. En todos los casos, los catalizadores reducidos están compuestos por Ni (12% p/p) y un óxido mixto de estequiometría definida. El catalizador NiLaZr que presenta menor tamaño de partícula de Ni, mayor dispersión de la fase activa, y una mayor concentración de los sitios básicos superficiales conduce a una mayor conversión de CO₂ y mayor selectividad a CH₄. Este catalizador presenta buena estabilidad y selectividad a CH₄ durante 100 horas de reacción a 400°C, demostrando poseer buenas propiedades catalíticas para transformar de manera eficiente el CO₂ en CH₄, un gas de amplio uso energético.

PALABRAS CLAVE: CO₂, hidrogenación, CH₄, níquel.

1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad los combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural) siguen representando un elevado porcentaje de las energías primarias fundamentales para nuestra economía y las emisiones de CO₂ procedentes de su combustión son una de las principales causas del efecto invernadero y, en consecuencia, del calentamiento global. Por ello, el control de las emisiones de este gas se ha convertido en un desafío global [1,2]. Diversas estrategias se han propuesto, basadas principalmente en su captura, almacenamiento y posterior transformación en productos de interés [3]. En este sentido, se viene estudiando la hidrogenación de CO₂ para la obtención de hidrocarburos. En particular la obtención de CH₄ despierta interés por ser una fuente de energía para la que ya se dispone de la tecnología del gas natural para su almacenamiento, transporte y utilización y también porque el H₂ necesario puede ser producido en forma renovable mediante la utilización de energía solar o eólica, todo lo cual contribuye al desarrollo de tecnologías sustentables.

La obtención de CH₄ transcurre mediante la reacción de Sabatier (ecuación 1) que forma parte del denominado proceso “*Power to Gas*” [4].



Esta reacción es altamente exotérmica y se encuentra favorecida termodinámicamente a temperaturas bajas y presiones elevadas. Sin embargo, la reducción de CO₂ a CH₄ es un proceso que está cinéticamente limitado. Por ello, para alcanzar conversiones elevadas se requiere utilizar un catalizador adecuado [5]. Los catalizadores para la metanación de CO₂ reportados en la bibliografía consisten principalmente de una fase activa dispersa sobre un óxido metálico (Al₂O₃,

CeO₂, SiO₂, TiO₂ y ZrO₂) [6]. Los catalizadores basados en Ni han sido ampliamente utilizados debido a su elevada actividad y su relativamente bajo precio. Sin embargo, estos catalizadores pueden desactivarse por deposición de coque y/o sinterización de las partículas metálicas. Para resolver estos problemas se vienen estudiando nuevos catalizadores preparados a partir de óxidos mixtos tipo perovskita o pirocloro que han demostrado tener buena actividad y elevada estabilidad térmica [7,8]. Algunos de estos óxidos son utilizados por esta última propiedad como recubrimiento de barrera térmica en turbinas de gas [9]. Por todo lo anterior, el objetivo del presente trabajo ha sido sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad de nuevos catalizadores de níquel en la hidrogenación de CO₂ para la producción de CH₄.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de catalizadores

La síntesis de los catalizadores se realizó mediante el método del precursor polimérico modificado [10]. La relación molar de los metales para los tres catalizadores preparados fue: La:Ce=1:1, La:Zr=1:1 y La:Ti=1:1. En todos los casos el contenido de níquel fue 12% en peso y fueron calcinados a 850°C para obtener el sistema bifásico NiO/óxido mixto [10]. Para su identificación en el resto del trabajo los catalizadores serán citados como NiLaCe, NiLaZr y NiLaTi.

2.2 Caracterización de catalizadores

Los catalizadores fueron caracterizados por isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C, difracción de rayos X de los catalizadores frescos y reducidos, reducción térmica programada, contenido de níquel obtenido por (ICP-AES), dispersión de níquel mediante quimisorción de H₂ y determinación de sitios básicos por quimisorción de CO₂. Las condiciones de trabajo para cada caracterización pueden encontrarse en trabajos anteriores [10].

2.3 Ensayos catalíticos

La actividad de los catalizadores (0,2 g, 120-170 mesh) fue evaluada en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo a presión atmosférica calefaccionado en un horno eléctrico con una trampa a -10°C a la salida de este para recoger el agua. Previo a la reacción el catalizador fue reducido *in situ* en corriente de H₂ (20 mL min⁻¹) durante 1 hora a 700°C. Los gases fueron cuantificados por cromatografía gaseosa utilizando un equipo Shimadzu 14B. En los ensayos se trabajó con una relación H₂/CO₂/Ar = 4/1/3 con un flujo total de 70 mL min⁻¹ que corresponde a una velocidad espacial de 21000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹. Los datos termodinámicos fueron calculados utilizando el software Fact-Web [11]. Se trabajó en el rango 250-550°C. Para cada temperatura, el análisis de la fase gaseosa se realizó luego de alcanzar el estado estacionario (1 hora). La conversión de CO₂, la selectividad hacia CH₄ y CO se determinaron por las fórmulas siguientes y el T₅₀ se define como la temperatura necesaria para convertir el 50 % de CO₂.

$$\text{Conversión CO}_2 (\%) = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{in}} - [\text{CO}_2]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}}} * 100 \quad (2)$$

$$\text{Selectividad CH}_4 \text{ o CO } (\%) = \frac{\text{moles CH}_4 \text{ o CO}}{\text{moles CH}_4 + \text{CO}} * 100 \quad (3)$$

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra diferentes caracterizaciones para los tres catalizadores preparados. Las áreas BET bajas son similares a las ya informadas en trabajos anteriores para otros sistemas de óxidos mixtos. Está reportado que una elevada temperatura de calcinación conduce a la sinterización de este tipo de catalizadores, resultando en sólidos con baja porosidad [12]. Se muestra también que el contenido de Ni está razonablemente cerca del valor nominal (12%). También se observa que no hay diferencias significativas en el diámetro de cristalita de NiO y Ni obtenidos a partir de la ecuación de Scherrer. La baja dispersión metálica es esperable por las bajas áreas obtenidas y la alta carga metálica de los catalizadores. Los valores obtenidos para el diámetro de cristalita de níquel por quimisorción difieren del obtenido por Scherrer. Estos últimos corresponden a un promedio de todas las partículas del catalizador mientras que las obtenidas por quimisorción de H₂ corresponden a las partículas disponibles para la catálisis [13]. El contenido de sitios básicos obtenidos por TPD-CO₂ muestra diferencias significativas entre los catalizadores preparados.

Tabla 1. Parámetros texturales y estructurales de catalizadores.

Catalizador	Área BET (m ² g ⁻¹)	% Ni (p/p)	D _{NiO} ¹ (nm)	D _{Ni} ¹ (nm)	Dispersión ² (%)	D _{Ni} ² (nm)	Sitios básicos ³ (μmol CO ₂ /g cat)
NiLaCe	6,1	11,7	20	20	0,7	112	59
NiLaZr	7,3	11,7	18	18	2,0	41	103
NiLaTi	13,9	11,8	21	21	0,3	287	47

¹ Obtenidos a partir de la ecuación de Scherrer.

² Determinado a partir de la quimisorción de H₂, adoptando geometría cúbica de las partículas metálicas.

³ Determinados a partir de los perfiles de TPD-CO₂

Las fases cristalinas se identificaron por difracción de rayos X utilizando el software Search-Match 3.1.0.2 y la base de datos PDF-2 (ICDD-2013). Los difractogramas de los catalizadores frescos y reducidos se presentan en la Figura 1. Los catalizadores frescos mostraron picos en 2θ = 37,3°, 43,3° y 62,9° asignados a la fase NiO cúbica. Para NiLaCe, el resto de los picos del catalizador se corresponden con la fase La₂Ce₂O₇. Para el catalizador NiLaZr los picos son atribuidos a la fase pirocloro La₂Zr₂O₇. Para el catalizador NiLaTi se identifican la fase La(Ni_{0,5}Ti_{0,5})O₃ y la fase La₂Ti₂O₇. Esto puede estar atribuido a una transición de fase entre la perovskita monoclinica La₂Ti₂O₇ y la perovskita ortorrómbica LaTiO₃ [14].

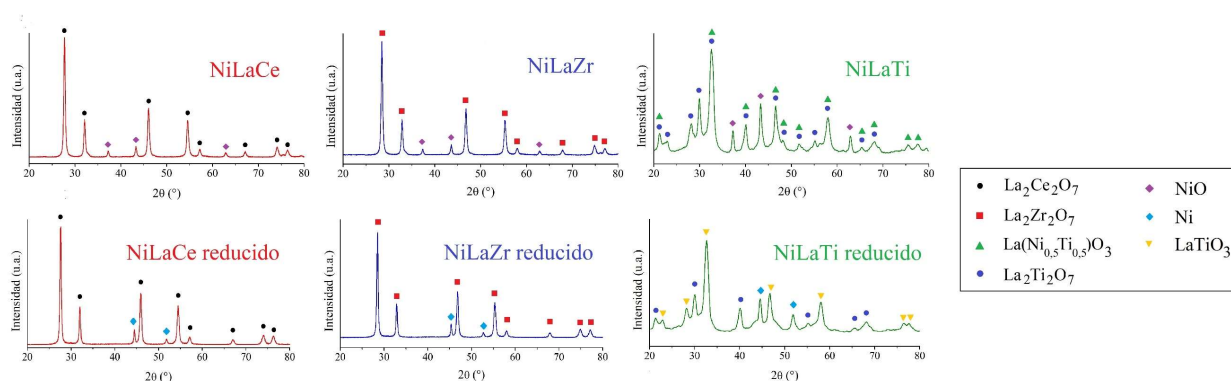


Figura 2. Difractogramas de catalizadores frescos y reducidos.

Para los catalizadores reducidos se observan difractogramas similares a los anteriores en los cuales los picos correspondientes a NiO desaparecen completamente y aparecen picos asignados

a níquel metálico en $2\theta = 44,5^\circ$ y $51,8^\circ$, reflejando que el NiO fue reducido completamente. No se detectaron picos de difracción correspondientes a La_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 ni TiO_2 en los catalizadores frescos ni en los reducidos lo que demuestra que el método de síntesis utilizado permite obtener fases puras de estos óxidos mixtos.

En la Figura 3a. se muestran los perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores preparados. En esta se observan distintas regiones que se atribuyen a la reducción de partículas de NiO con diferente tamaño y distinta interacción con el óxido mixto. La primera (270-350 °C) se atribuye a la reducción de NiO superficial a Ni metálico sin interacción con la superficie del óxido. Una segunda región que comienza en 350 °C y se extiende hasta 800 °C corresponde a la reducción de especies Ni^{2+} a Ni metálico con distinta interacción con el óxido mixto. El catalizador que contiene titanio es más difícil de reducir por la mayor interacción que presenta la fase activa con diferentes óxidos que contienen este elemento [15].

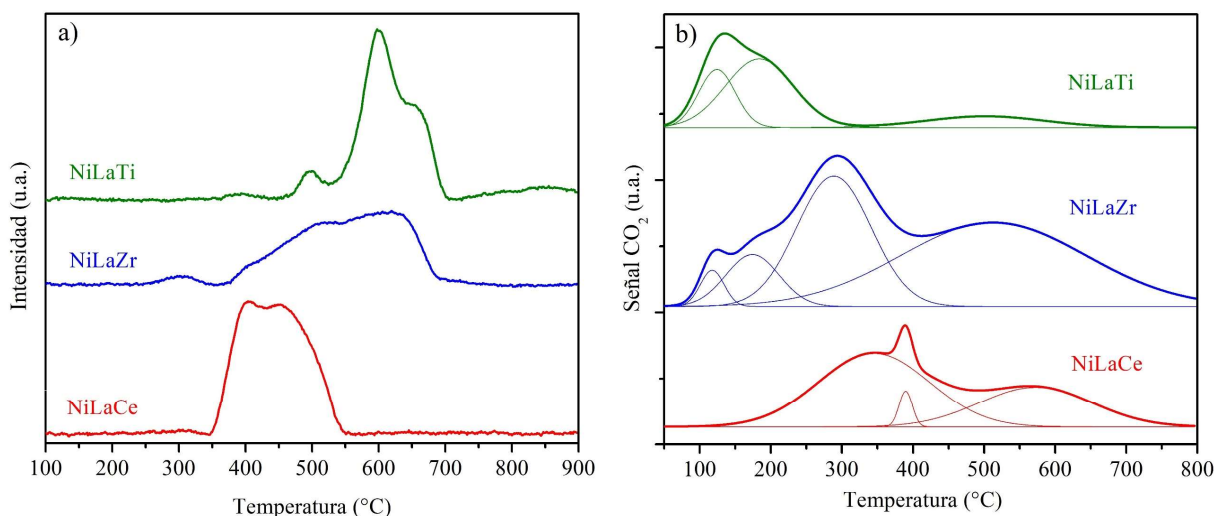


Figura 2. a) Perfiles de reducción térmica programada y b) perfiles de desorción térmica programada de CO_2 .

Los perfiles de TPD- CO_2 de los catalizadores reducidos que se muestran en la Figura 3b. se llevaron a cabo para cuantificar la basicidad superficial. Dado que uno de los reactivos es el CO_2 , que es ligeramente ácido, la presencia de sitios básicos es útil en términos de adsorción y activación de este gas. Los sitios básicos más débiles causan la desorción de CO_2 adsorbido a temperaturas más bajas, mientras que los sitios básicos más fuertes conducen a la desorción de CO_2 a temperaturas relativamente altas [16]. Dado que la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 200 y 500 °C, los centros básicos de naturaleza intermedia son, desde un punto de vista catalítico, los de mayor interés. La composición del óxido mixto que acompaña a la fase activa influye significativamente en la fuerza y concentración de los sitios básicos obteniendo el siguiente orden decreciente: $\text{NiLaZr} > \text{NiLaCe} > \text{NiLaTi}$.

La actividad catalítica de los catalizadores se estudió en el rango de temperatura 250-550 °C, como se muestra en la Figura 3a. Para el catalizador NiLaZr, desde 250 a 400 °C, la conversión de CO_2 se incrementó gradualmente, mientras que, a partir de los 400°C, la conversión disminuye con la temperatura (debido al hecho que la metanación de CO_2 es exotérmica) con valores cercanos al equilibrio termodinámico. Para los otros 2 catalizadores se observa un aumento en la conversión de CO_2 con la temperatura, pero ambos presentan valores de T_{50} inferiores que el catalizador NiLaZr: (55 °C vs. NiLaCe) y (151 °C vs. NiLaTi).

La selectividad hacia CH_4 y CO para los tres catalizadores ensayados se muestra en la Figura 3b. Como se comentó anteriormente la metanación de CO_2 es exotérmica, sin embargo, la reacción

reversa de desplazamiento de agua $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (RWGS por sus siglas en inglés) es endotérmica. Por lo tanto, a bajas temperaturas la selectividad a CH_4 es cercana al 100% mientras que al ir aumentando la temperatura la selectividad de CH_4 comienza a disminuir mientras que la de CO aumenta. Los valores para NiLaZr y NiLaCe están cercanos a lo que predice el equilibrio termodinámico mientras que NiLaTi presenta diferencias significativas con los dos anteriores. Este catalizador convierte CO_2 vía RWGS pero no es eficaz en la metanación.

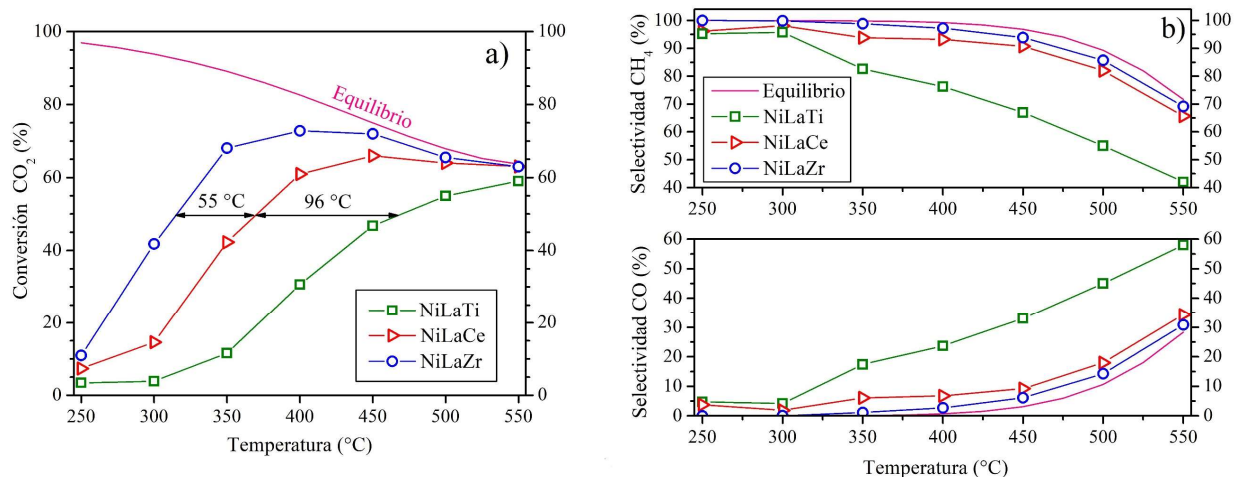


Figura 3. a) Conversión de CO_2 y b) selectividad a CH_4 y CO .

La mejor performance catalítica del catalizador NiLaZr está atribuida a una mejor dispersión de Ni observada en los ensayos de quimisorción de H_2 y a una mayor densidad de sitios básicos observada en los ensayos de TPD- CO_2 .

El ensayo de estabilidad que se muestra en la Figura 4 fue realizado con el catalizador NiLaZr trabajando a 400°C durante 100 horas. En este ensayo la conversión de CO_2 y la selectividad hacia CH_4 y CO se mantuvieron estables alrededor de 72%, 97% y 3%, respectivamente demostrando una desactivación prácticamente nula en el tiempo de reacción estudiado.

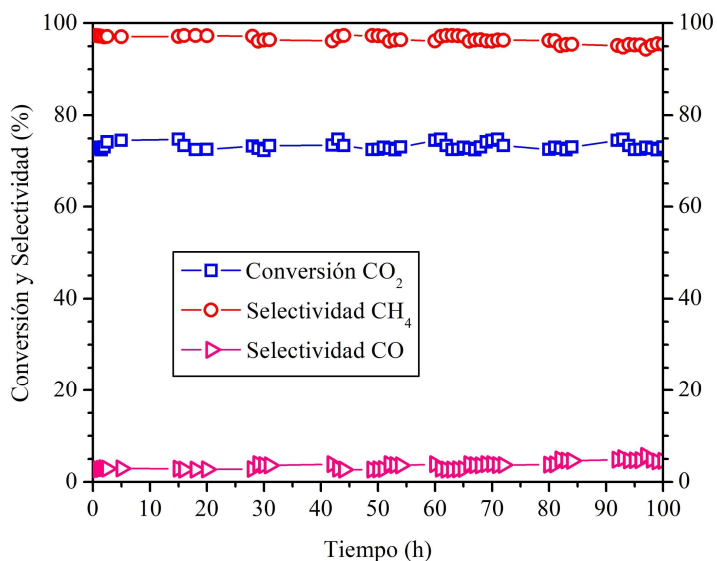


Figura 4. Ensayo de estabilidad para el catalizador NiLaZr trabajando a 400°C .

4 CONCLUSIONES

Catalizadores Ni-La-Me (Me= Ce, Ti o Zr) preparados por el método del precursor polimérico modificado y calcinados a 850°C fueron ensayados en la hidrogenación de CO₂ para la producción de CH₄. En todos los casos los catalizadores reducidos están compuestos por Ni (12% p/p) y un óxido mixto de estequiometría definida. La composición de este óxido que acompaña a la fase activa influye significativamente sobre las propiedades fisicoquímicas y la actividad del catalizador. El catalizador NiLaZr que presenta menor tamaño de partícula de Ni, mayor dispersión de la fase activa, y una mayor concentración de los sitios básicos superficiales conduce a una mayor conversión de CO₂ y mayor selectividad a CH₄. Este catalizador presenta buena estabilidad y selectividad a CH₄ durante 100 horas de reacción a 400°C, demostrando poseer buenas propiedades catalíticas para transformar de manera eficiente el CO₂ en CH₄. Este comportamiento confirma la estabilidad de los sistemas catalíticos presentados en este trabajo basados en níquel disperso en un óxido mixto con elevada estabilidad térmica y química y brinda resultados prometedores para futuros desarrollos.

5 AGRADECIMIENTOS

Al Programa para el Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA) y al Dr. Alejandro Amaya por la determinación de los parámetros texturales de los catalizadores.

6 REFERENCIAS

- [1] Milani D., Khalilpour R., Zahedi G., Abbas A. (2015) *Journal of CO2 Utilization* 10 12–22.
- [2] Zhang C., Jun K., Gao R., Kwaka G., Park H. (2017) *Fuel*, 190, 303–311.
- [3] Iaquaniello, G., Setini, S., Salladini, A., De Falco, M. (2018). *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(36), 17069-17081.
- [4] Meylan, F. D., Pigué, F.-P., & Erkman, S. (2017). *Journal of Energy Storage*, 11, 16-24.
- [5] Mebrahtu, C., Abate, S., Perathoner, S., Chen, S., Centi, G. (2018). *Catalysis Today*, 304, 181-189.
- [6] Falbo, L., Martinelli, M., Visconti, C. G., Lietti, L., Bassano, C., Deiana, P. (2018). *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 354-363.
- [7] Bussi, J., Musso, M., Veiga, S., Bepalko, N., Faccio, R., Roger, A. C. (2013). *Catalysis Today*, 213, 42–49.
- [8] Sekine, Y., Mukai, D., Murai, Y., Tochiya, S., Izutsu, Y., Sekiguchi, K., Sugiura, Y. (2013). *Applied Catalysis A: General*, 451, 160–167.
- [9] Ramachandran, C.S., Balasubramanian, V., Ananthapadmanabhan, P.V. (2013). *Ceramics International*, 39(2), 1413-1431.
- [10] Veiga, S., Romero, M., Faccio, R., Segobia, D., Duarte, H., Apesteguía, C., Bussi, J. (2019). *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.008>.
- [11] Bale C.W., Bélisle E., Fact-Web Suite of Interactive Programs, www.factsage.com.
- [12] Haynes, D. J., Shekhawat, D., Berry, D. A., Zondlo, J., Roy, A., & Spivey, J. J. (2017). *Ceramics International*, 43(18), 16744–16752.
- [13] Gogate, M. R. (2016). *Applied Catalysis A: General*, 514, 203–213.
- [14] Herrera, G., Jiménez-mier, J., Chavira, E. (2014). *Materials Characterization*, 89, 13–22.
- [15] Nichele, V., Signoreto, M., Menegazzo, F., Rossetti, I., Cruciani, G. (2014). *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(9), 4252–4258.
- [16] Xu, L., Wang, F., Chen, M., Nie, D., Lian, X., Lu, Z., Ge, P. (2017). *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 15523-15539.