

Estabilidad de catalizadores Ni soportados en ZrO_2 durante la hidrogenación selectiva de CO_2 hacia metano

Martínez Salcedo Jeremías*, Hernández Ramírez Edgar, Alfaro Hernández Salvador, Valenzuela Zapata Miguel A.

Laboratorio de Catálisis y Materiales, ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, 07738 CD. México.

*Autor para correspondencia: salcedo20@hotmail.com

Recibido:

3/Junio/2016

Aceptado:

2/Agosto/2016

Palabras clave

Dióxido de carbono,
hidrogenación, metano

Keywords

Carbon dioxide,
hydrogenation, methane

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto del método de síntesis de soportes de ZrO_2 , y el efecto de la carga metálica sobre la hidrogenación catalítica del CO_2 para la producción de metano. Los soportes utilizados fueron ZrO_2 comercial (ZrO_{2-COM}), y óxidos de zirconio sintetizados por los métodos de coprecipitación (ZrO_{2-COP}) y Sol-Gel (ZrO_{2-SG}). Para los catalizadores sintetizados se utilizaron cargas metálicas de níquel del 10 y 20% peso. La evaluación catalítica se llevó a cabo a presión atmosférica, en un intervalo de temperatura de 350-500°C, utilizando una relación molar estequiométrica de CO_2/H_2 . Los resultados más sobresalientes se obtuvieron con los catalizadores 20%/Ni ZrO_{2-COM} y 20%/Ni ZrO_{2-COP} con conversiones de CO_2 cercanas al 50% a temperaturas de 400°C. El catalizador 20%/Ni ZrO_{2-COP} presentó una buena estabilidad con una caída en la conversión de solo el 8% a un tiempo de corrida experimental de 200 horas.

ABSTRACT

In this work the effect of synthesis method for ZrO_2 as support, and the effect of metal loading on the catalytic hydrogenation of CO_2 to methane production were studied. The supports were commercial ZrO_2 (ZrO_{2-COM}), and zirconia synthesized by the coprecipitation (ZrO_{2-COP}) and the Sol-Gel (ZrO_{2-SG}) methods. Nickel metal loading of 10 and 20 wt. % were impregnated on the synthesized catalyst. Catalytic evaluation test was performed at atmospheric pressure conditions, in a temperature range of 350-500°C, and using a stoichiometric CO_2/H_2 molar ratio. The most outstanding results were obtained with the catalysts 20%/Ni ZrO_{2-COM} and 20%/Ni ZrO_{2-COP} with CO_2 conversions close to 50% at temperatures of 400°C. The catalyst 20%/Ni ZrO_{2-COP} showed a very good stability with a decrease in CO_2 conversion of only 8% after 200 hours of experimental test.

Introducción

La concentración de CO₂ en la atmósfera a escala mundial se incrementó de 280 ppm en 1750 a 367 ppm en 1999 (Metz, et al., 2007) en 2013 alcanzaron las 396 ppm (OMM y GAW, 2014) y de acuerdo con la Organización Meteorológica Mundial en abril de 2014 se superó por primera vez el umbral de las 400 ppm en todo el hemisferio norte (OMM, 2014), mientras que el promedio mensual global estimado para el mes de marzo de 2016 fue de 403.94 ppm (NOAA, 2016). El umbral de 400 ppm se estableció en base al análisis de diferentes escenarios de emisiones de CO₂ de los cuales se observa que si se mantienen las concentraciones de CO₂ en el intervalo de 350-400 ppm en el periodo 2000-2015, con una reducción de emisiones del 50 al 85%, el aumento esperado en la temperatura media mundial respecto a los valores pre-industriales sería de 2 a 2.4°C (Metz, et al., 2007).

La conversión química del CO₂ hacia combustibles alternativos es un tema de gran interés puesto que posibilita la sustitución de los combustibles fósiles y de manera simultánea permite reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera. Mediante la hidrogenación catalítica del CO₂, una de las rutas para su transformación, es posible obtener productos tales como el metanol, el ácido fórmico, el dimetil éter, y el carbonato de dimetilo (OMM, et al., 2005), los cuales pueden ser utilizados como combustibles en máquinas de combustión interna, además de que pueden ser fácilmente almacenados y transportados (Bakavoli, et al., 2014).

De los trabajos reportados en la literatura el níquel es la fase activa que más se ha estudiado en combinación con soportes de Al₂O₃, TiO₂, MgO, CeO₂, así como diferentes soportes mixtos (Azelee et al., 2015; Frey et al., 2015; Gao et al., 2009; Graca et al., 2014; Liu et al., 2012; Mutz et al., 2015; Ocampo et al., 2011; Ocampo et al., 2009; Tada et al., 2014; Tada et al., 2012; Xu et al., 2016; Zhen et al., 2015; ; Zhi et al., 2011) de los cuales se reportan conversiones superiores al 90% y selectividades hacia la formación de metano cercanas al 100% (Azelee et al., 2015; Tada et al., 2012; Tada et al., 2014) a temperaturas de 350 y 400°C; sin embargo, es importante resaltar que la velocidad espacial horaria del gas (GHSV) a la que se obtienen dichos valores de conversión es muy baja (<10,000 h⁻¹), lo que implica un mayor tiempo de residencia de las especies reactantes. Para catalizadores de níquel soportados en óxidos mixtos de cerio y zirconio, a una temperatura de 350°C y GHSV de 43,000 h⁻¹, se reportan valores de selectividad hacia la formación de metano del 99%, y

conversiones del orden del 80% (Ussa-Aldana et al., 2013; Ocampo et al., 2011; Ocampo et al., 2009) las cuales se encuentran muy próximas a la conversión de equilibrio (86%) (Gao et al., 2012).

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar el efecto del contenido de níquel sobre soportes comerciales y sintetizados de ZrO₂, y el efecto de la carga metálica, así como la estabilidad de catalizador más eficiente durante tiempos prologados de operación para la reacción de hidrogenación selectiva del CO₂ hacia la formación de metano, a condiciones de presión atmosférica y manteniendo una relación estequiométrica de H₂/CO₂ en la alimentación.

Metodología

Preparación de los soportes

Como soporte comercial se utilizó óxido de zirconio IV de Sigma-Aldrich (ZrO_{2-COM}). Para la síntesis del soporte ZrO_{2-COP} se utilizaron 10 mL de butóxido de zirconio IV (80% en 1-butanol, Sigma-Aldrich) y se disolvieron en 150 mL de alcohol ter-butílico (99%, Meyer Corp.). La mezcla se mantuvo en agitación constante, se llevó a reflujo a 70°C, y se ajustó el pH a 9 con NH₄OH (30%, J. T. Baker). Se adicionaron por goteo 25.66 mL de agua desionizada, lo cual originó la formación inmediata del precipitado (Bokhimi et al., 1998). Para el soporte de ZrO_{2-SG} se disolvieron 41.25 g de n-butóxido de zirconio IV en 90 mL de alcohol etílico grado absoluto (99.9%, Fermont), y se le adicionaron 0.6 mL de ácido nítrico (70%, Meyer Corporation). La mezcla se puso en agitación en una atmósfera de nitrógeno, y se le adicionaron por goteo 42 mL de una solución de alcohol etílico al 85.4 % v/v (Stocker et al., 1995). El gel resultante se dejó madurar por 24 horas. Ambos soportes se lavaron con alcohol etílico grado absoluto y se secaron a 60°C en atmósfera de aire por 12 horas. Posteriormente se calcinaron en una mufla tubular Thermolyne 21100 a una temperatura de 500°C durante dos horas con una rampa de calentamiento de 10°C/minuto, con un flujo de aire de 180 mL/min.

Preparación de los catalizadores

Como precursor de níquel se utilizó Ni(NO₃)₂·6H₂O de J. T. Baker. Las cargas metálicas teóricas utilizadas fueron del 10 y 20% en peso. La deposición de níquel se realizó por el método de impregnación en un evaporador rotatorio de la serie Hei-VAP de Heidolph, a una velocidad de 60 rpm, 55°C y presión de vacío de 450 mmHg. Los materiales resultantes se tritularon y se secaron a una temperatura de 60°C en atmósfera de aire durante 12 horas, y posteriormente se calcinaron a

500°C en la mufla tubular, con un flujo de aire de 180 mL/min durante 4 horas.

Evaluación catalítica

Las pruebas experimentales para la evaluación de catalizadores Ni/ZrO₂-COM, Ni/ZrO₂-COP, y Ni/ZrO₂-SG fueron realizadas a presión atmosférica en un reactor tubular en forma de "U" utilizando 0.1 g de catalizador diluido en 2.5 mL de SiC. Para la reducción de la fase activa se utilizó un flujo de 20 mL/min de hidrógeno diluido en argón al 70% v/v. En la alimentación se mantuvo una relación de H₂/CO₂ de 4, diluida con argón en una relación 50% v/v del flujo total de 215 mL/min, utilizando controladores de flujo másico Brooks de la serie 5850E. Las temperaturas de reacción fueron 350, 400, 450 y 500°C.

Efecto de la velocidad espacial horaria del gas

Para estudio del efecto de la velocidad espacial horaria del gas se utilizó el catalizador 20% Ni/ZrO₂-COP. Se mantuvo constante es flujo total de 215 mL/min en alimentación con una relación de H₂/CO₂ de 4, diluida con argón en una relación 50% v/v del flujo total. Se varió la masa de catalizador utilizada en el intervalo de 0.1- 0.5 con incrementos de 0.1 g.

Prueba de estabilidad catalítica

Para la prueba de estabilidad se utilizó un GHSV de 43,500 mL h⁻¹ g⁻¹, manteniendo un flujo constante en la alimentación de 110 mL/min con una relación de H₂/CO₂ de 4, diluida con argón en una relación 50% v/v del flujo total. La evaluación catalítica se llevó a cabo a una temperatura de 400°C, con una duración de 200 horas.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan los difractogramas obtenidos para el soporte comercial de ZrO₂ y los sintetizados por los métodos de co-precipitación y método de sol-gel. Para el soporte comercial se observa que este está conformado principalmente por estructuras cristalinas monoclinicas, mientras que en los soportes sintetizados se evidencia la presencia fases cúbicas y fases tetragonales en ángulos 2θ de 30 y 50° respectivamente.

En la Tabla 1 se presenta el efecto que tiene el método de preparación sobre el área específica de estos materiales y la disminución de la superficie específica para los catalizadores 20% Ni/ZrO₂. El soporte obtenido por el método de sol-gel resultó ser el de menor superficie específica, seguido por el soporte comercial,

mientras que el soporte obtenido por el método de co-precipitación es el que presenta un mayor valor de superficie específica.

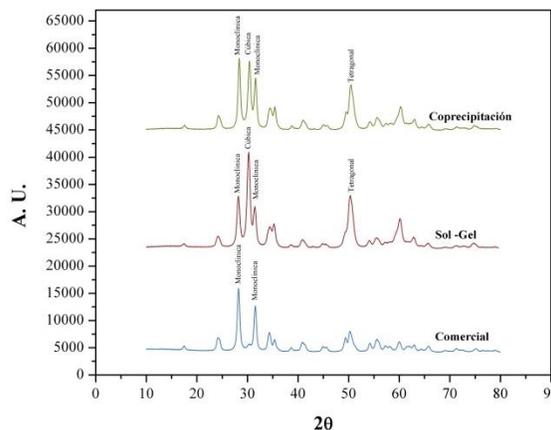


Figura 1. Difractogramas de los soportes sintetizados y comerciales de ZrO₂.

Tabla 1. Superficie específica de los soportes de ZrO₂.

Soporte	Método de preparación	Superficie específica (BET), m ² /g	
		ZrO ₂	20%Ni/ZrO ₂
ZrO ₂ -COM	Comercial	41.60	32.34
ZrO ₂ -COP	Co-precipitación	75.24	52.74
ZrO ₂ -SG	Sol-Gel	21.80	19.26

En la Figura 2 se presentan los difractogramas del soporte comercial de ZrO₂ impregnado con 10 y 20% níquel, en el cual se confirma la presencia compuestos de óxidos de níquel en la estructura del soporte.

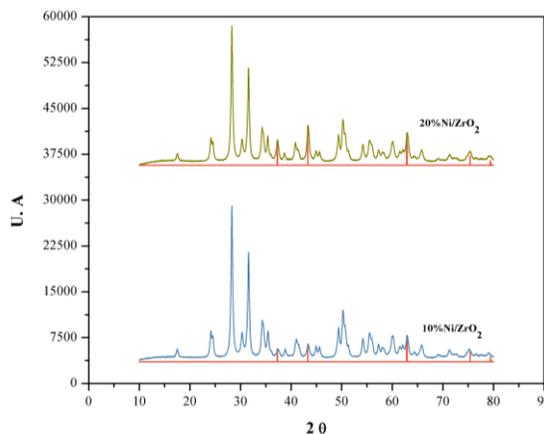


Figura 2. Difractograma de los catalizadores Ni/ZO₂.

De acuerdo con los valores de superficie específica obtenidos, se esperaría que los catalizadores Ni/ZrO₂-COP presentaran una mayor conversión del CO₂ respecto a

los catalizadores de Ni/ZrO_{2-COM}, no obstante, en la Figura 3 se observa que la mayor conversión del CO₂ se obtiene con los catalizadores Ni/ZrO_{2-COP}.

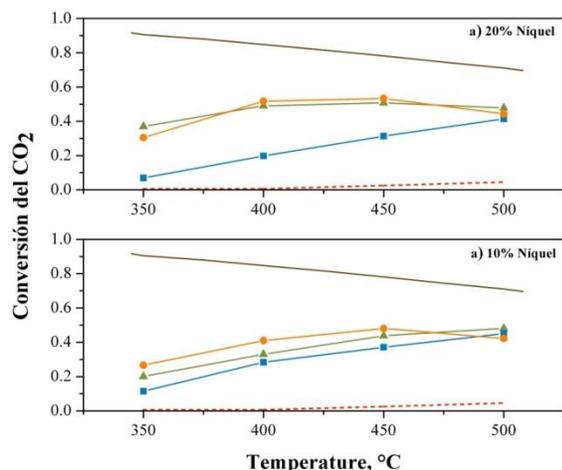


Figura 3. Efecto del método de preparación del soporte de ZrO₂ sobre la conversión del CO₂: conversión al equilibrio (-), conversión por efecto de la temperatura (···), ZrO_{2-COM} (•), ZrO_{2-COP} (▲), ZrO_{2-SG} (◻).

Este resultado puede atribuirse al bloqueo de la entrada a los poros por partículas de níquel de mayor tamaño, lo cual origina que muchos sitios activos queden inaccesibles para los reactantes. El diámetro promedio de poro del Ni/ZrO_{2-COM} es mayor respecto al de los otros catalizadores, lo cual contribuye a disminuir el bloqueo de los poros permitiendo que se tenga una mayor cantidad de sitios activos disponibles para que se lleve a cabo la reacción de hidrogenación del CO₂.

En la Figura 3a, puede observarse que, a temperaturas de 350 y 500 °C se obtiene una conversión ligeramente mayor con el catalizador 20%Ni/ZrO_{2-COP} respecto al catalizador 20%Ni/ZrO_{2-COM}, mientras que a temperaturas de 400 y 450°C este comportamiento se invierte. No obstante, la diferencia la conversión obtenida entre ambos catalizadores resultó ser del 5%. En base a lo anterior se eligió el catalizador 20%Ni/ZrO_{2-COP} para estudiar el efecto del GHSV sobre la conversión de CO₂ hacia metano.

En la Figura 4 puede observarse que a medida que se incrementa el valor de GHSV hasta 135,000 ml h⁻¹ g⁻¹, se tiene una disminución en la conversión del CO₂ de hasta el 20% respecto al valor más bajo de GHSV, sin embargo, también puede notarse que el valor de conversión de CO₂ permanece constante en la región de los 30,000 a los 70,000 ml h⁻¹ g⁻¹. El valor de 43,500 ml h⁻¹ g⁻¹ de GHSV se estableció como valor óptimo para la evaluación del catalizador 20%Ni/ZrO_{2-COP}.

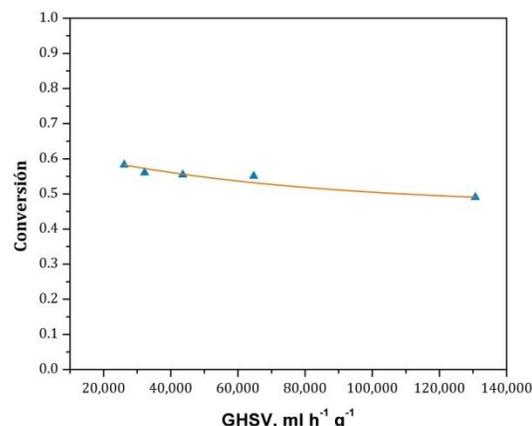


Figura 4. Efecto del GHSV sobre la conversión del CO₂. Catalizador: 20%Ni/ZrO_{2-COP}, temperatura: 400°C. Experimental (▲), Tendencia (—).

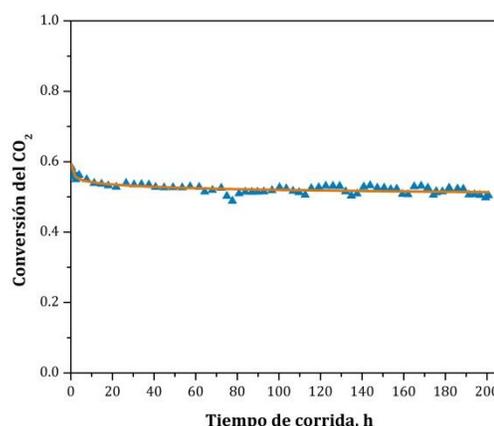


Figura 5. Evaluación de la estabilidad del catalizador 20%Ni/ZrO_{2-COP}. GHSV: 43,500 ml h⁻¹ g⁻¹, temperatura: 400°C. Experimental (▲), Tendencia (—).

Los resultados de la prueba de estabilidad para el catalizador 20%Ni/ZrO_{2-COP} se muestran en la Figura 5. Durante las primeras horas se observa una disminución en la conversión del CO₂, lo cual se atribuye principalmente a la pérdida de actividad originada por la coalescencia de las partículas de níquel. No obstante, se puede apreciar que la diferencia entre la conversión inicial de CO₂ y la obtenida a las 200 horas de corrida experimental es únicamente el 10%, valor que permanece constante a partir de las 10 primeras horas de reacción. Esto denota que el catalizador 20%Ni/ZrO_{2-COP} es un material estable, con alta resistencia a la desactivación a las condiciones que se realizó la evaluación catalítica.

Conclusiones

Se estudió el efecto del contenido níquel y el efecto del método de preparación de soportes de ZrO_2 , así como el efecto de la velocidad espacial horaria del gas y la estabilidad del catalizador 20%Ni/ ZrO_{2-COP} a 200 horas de corrida experimental.

Los valores mayores de conversión de CO_2 se obtuvieron con los catalizadores Ni/ ZrO_{2-COM} , con valores cercanos al 50%, y selectividades en base seca del 100%. Debido a su baja superficie específica, los catalizadores con ZrO_2 preparados por el método de sol-gel presentan la menor conversión de todos los catalizadores estudiados.

A pesar de tener la mayor superficie específica, los catalizadores Ni/ ZrO_{2-COP} presentan una menor conversión en comparación con los catalizadores Ni/ ZrO_{2-COM} . Esto se atribuyó al bloqueo de la entrada de los poros por partículas de níquel de mayor tamaño, lo cual origina que muchos sitios activos queden inaccesibles para los reactantes. No obstante, la diferencia la conversión obtenida entre ambos catalizadores resultó ser del 5%.

En base a lo anterior se eligió el catalizador 20%Ni/ ZrO_{2-COP} para estudiar el efecto del GHSV sobre la conversión de CO_2 hacia metano.

Del estudio del efecto del GHSV se encontró que el valor óptimo para el estudio de la reacción de CO_2 utilizando el catalizador 20%Ni/ ZrO_{2-COP} es de $43,500 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, mientras que de la prueba de estabilidad se encontró que dicho catalizador es un material estable, y con una alta resistencia a la desactivación.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional el apoyo financiero para el desarrollo de este proyecto de investigación. JMS agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología la Beca Posdoctoral otorgada para el desarrollo de este proyecto.

Referencias

Azelee W., Bakar W.A., Ali R., Mohammad N.S. (2015). The effect of noble metals on catalytic methanation reaction over supported Mn/Ni oxide based catalysts. *Arabian Journal of Chemistry*, 8: 632–643.

Bakavoli M., Zamani Y., Akbarzadeh M. (2014). Study on the carbon dioxide hydrogenation to hydrocarbons over nanoparticles iron-based catalyst. *Petroleum & Coal*, 56: 480-486.

Bokhimi X., Morales A., Novaro O., Portilla M., López T., Tzompantzi F., and Gómez R. (1998). Tetragonal Nanophase Stabilization in Nondoped Sol-Gel Zirconia Prepared with Different Hydrolysis Catalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 135: 28-35.

Frey M., Édouard D., Roger A.C. (2015). Optimization of structured cellular foam-based catalysts for low-temperature carbon dioxide methanation in a platelet milli-reactor. *C. R. Chimie*, 18: 283–292.

Graca I., González L.V., Bacariza M.C., Fernandes A., Henriques C., Lopes J.M., Ribeiro M.F. (2009). CO_2 hydrogenation into CH_4 on NiHNaUSY zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147: 101–110.

Gao J., Wang Y., Ping Y., Hu D., Xu G., Gu F. and Su F. (2012). A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv.*, 2:2358–2368.

Gao J., Jia L-S., Fang W-P., Li Q-B., Song H. (2009). Methanation of carbon dioxide over the $LaNiO_3$ perovskite catalysts activated under the reactant stream. *J Fuel Chem Technol*, 37: 573-577.

Liu H., Zou X., Wang X., Lu X., Ding W. (2012). Effect of CeO_2 addition on Ni/ Al_2O_3 catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21: 703–707.

Metz B., Davidson O.R., Bosch P.R., Dave R., Meyer L.A. (2007). Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Mutz B., Carvalho H.W.P, Mangold S., Kleist W. (2015). Methanation of CO_2 : Structural response of a Ni-based catalyst under fluctuating reaction conditions unraveled by operando spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 327: 48–53.

NOAA (2016). Earth System Research Laboratory. Global Monitoring Division. Recuperado el 24 de mayo de 2016, de: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>

Ocampo F., Louis B., Roger A-C. (2009). Methanation of carbon dioxide over nickel-based $Ce_{0.72}Zr_{0.28}O_2$ mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method. *Applied Catalysis A: General*, 369: 90–96.

Ocampo F., Louis B., Kiwi-Minsker L., Roger A-C. (2011). Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based $Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts for carbon dioxide methanation. *Applied Catalysis A: General*, 392: 36–44.



OMM, GAW. (2014). Boletín de la OMM sobre los gases de efecto invernadero". Nº 10, 9 de septiembre de 2014. Recuperado el 26 de Mayo de 2016, de: https://www.wmo.int/pages/documents/ghg-bulletin_10_es.pdf

OMM. (2014). Comunicado de prensa Nº 991. Ginebra, 26 de mayo de 2014. Recuperado el 22 de Mayo de 2016, de: <http://public.wmo.int/es/media/press-release/no-991-%E2%80%93-las-concentraciones-de-co2-superan-400-partes-por-mill%C3%B3n-en-todo-el>

OMM. GIPCC, PNUMA. (2005). La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono". Informe especial del IPCC. Recuperado el 25 de Mayo de 2016, de: https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_spm_ts_sp.pdf

Stocker C., Schneider M., Baiker A. (1995). Zirconia Aerogels and Xerogels: Influence of Solvent and Acid on Structural Properties. *Journal of Porous Materials*, 2: 171-183.

Tada S., Ochieng O. J., Kikuchi R., Haneda T., Kameyama H. (2014). Promotion of CO₂ methanation activity and CH₄ selectivity at low temperatures over Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalysts". *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 10090-10100.

Tada S., Shimizu T., Kameyama H., Haneda T., Kikuchi R. (2012). Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 5527-5531.

Ussa-Aldana P. A., F. Ocampo F., K. Kobl, Louis B., Thibault-Starzyka F., Daturi M., Bazin P., Thomas S., Roger A. C. (2013). Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catalysis Today*, 215: 201-207.

Xu J., Lin O., Su X., Duan H., Geng H., Huang H. (2016). CO₂ Methanation over TiO₂ - Al₂O₃ Binary Oxides Supported Ru Catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24: 140-145.

Zhen W., Li B., Lu G., and Ma J. (2015). Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion. *Chem. Commun.*, 51: 1728-1731.

Zhi G., Guo X., Wang Y., Jin G., Guo X. (2011). Effect of La₂O₃ modification on the catalytic performance of Ni/SiC for methanation of carbon dioxide. *Catalysis Communications*, 16: 56-59.