



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Preparación y caracterización de catalizadores nanodispersos de Ag y CaO soportados sobre alúmina

Montaña, Maia^{1*}, Bideberripe, Hernán P.^{1,2}, Siri, Guillermo J.^{1,2}, Casella, Mónica L.¹, Lick, Ileana D.¹

*1*ICINDECA/Departamento de Química/CCT-La Plata CONICET y Facultad de Ciencias Exactas/Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1900, Argentina

*2*Facultad de Ingeniería/Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1900, Argentina

*E-mail: maiamontana@gmail.com

Palabras Claves: catalizadores nanodispersos, CaO, plata.

Resumen

En este trabajo se estudia la preparación y caracterización de catalizadores nanodispersos de Ag y CaO soportados para la reacción de eliminación de ácido acético. Los catalizadores preparados se caracterizaron por DRX, TEM, BET y TPR. Se llevó a cabo la reacción en estudio en un reactor batch a alta presión (2,8 Kg/cm² y 4Kg/cm²) logrando un 97,5% de conversión a la menor presión para el catalizador 10%Ag/CaO-Al₂O₃. Se postulan tres mecanismos de reacción: neutralización, descarboxilación y cetonización. Se identificaron en todos los catalizadores como producto de reacción en el sólido acetato de calcio hidratado por análisis DRX y por FTIR. Para los catalizadores metálicos se revela el grupo carbonilo de la acetona. Se propone la co-existencia de dos mecanismos de reacción: neutralización y cetonización. La presencia de Ag^o orienta la reacción hacia la obtención de acetona.

Abstract

In this work we study the preparation and characterization of Ag and CaO nanodispersed supported catalysts. Catalysts were prepared and characterized by XRD, TEM, BET and TPR. The reaction under study, the acetic acid removal reaction, was carried out in a high pressure batch reactor (2.8 Kg/cm² and 4 Kg/cm²), achieving 97.5% of conversion at the lowest pressure for the 10%Ag/CaO-Al₂O₃ catalyst. Three reaction mechanisms are postulated: neutralization, decarboxylation and ketonization. Calcium acetate hydrate was identified as a reaction product in all the catalysts, by XRD analysis and by FTIR. For the Ag containing catalysts presence of the carbonyl group of acetone was revealed. It is proposed the coexistence of two mechanisms of reaction: neutralization and ketonization. The Ag presence directs the reaction towards the ketonization reaction.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

Los hidrocarburos pueden ser producidos a partir de biomasa a través de procesos biológicos, bioquímicos y termoquímicos. Una de las tecnologías termoquímicas más prometedoras es la pirolisis, con un gran potencial para convertir biomasa lignocelulósica en productos bio-líquidos de manera económica y utilizando materia prima local. Se ha comenzado la construcción de plantas y la operación a escala comercial ya que estos productos químicos y combustibles son compatibles con la infraestructura petroquímica [1]. Sin embargo, el desafío radica en mejorar algunas propiedades del producto líquido final como su alta acidez, alto contenido de agua o su inestabilidad para el almacenamiento [2]. La acidez de los biolíquidos se debe principalmente a los ácidos orgánicos volátiles tales como ácido acético, el cual se encuentra en alta concentración [3].

La adición de catalizadores al sistema de pirólisis mejora la estabilidad de los productos. Otra manera de realizar la mejora consiste en el tratamiento de los biolíquidos obtenidos mediante reacciones catalíticas. Esta mejora o “upgrading” se logra dirigiendo la pirolisis o el post-tratamiento hacia alguna de las diversas reacciones catalíticas que pueden plantearse tales como: craqueo, descarbonilación, descarboxilación, hidrocrqueo, hidrodeshidrogenación e hidrogenación [1]. En este sentido se conoce que la utilización de óxidos básicos como catalizadores conduce a productos de reacciones de condensación, mientras que el agregado de nanopartículas metálicas favorece la ruptura de los enlaces de los grupos carbonilos.

En este trabajo se estudian catalizadores de CaO soportados en alúmina, dado que los óxidos soportados brindan un catalizador de mayor área y de mejor estabilidad. Además se modifican estos catalizadores mediante el agregado de partículas de plata nanodispersas. La reacción estudiada es la eliminación de ácido acético, molécula ácida modelo del producto de pirolisis de biomasa lignocelulósica. El trabajo se enfoca desde el punto de vista de la caracterización de los catalizadores frescos y usados en la reacción catalítica, con el objetivo de determinar la presencia de fases nanométricas soportadas, así como la de hallar evidencias de los compuestos superficiales formados con el fin de dilucidar el mecanismo de la reacción ensayada. Con el propósito establecido se analizaron los catalizadores con diversas técnicas de caracterización.

Experimental

Para la preparación de los catalizadores de CaO, másico y soportado al 20%p/p en γ -Al₂O₃ (60-100 mesh) (CaO y CaO-Al, respectivamente), se utilizó la técnica de precipitación de carbonatos en medio alcalino. El procedimiento consistió en disolver la cantidad necesaria de Ca(NO₃)₂ en agua destilada desionizada o en una suspensión de alúmina, según el caso. A continuación se agregó lentamente, y bajo agitación continua, una solución de (NH₄)₂CO₃ como precipitante. Para controlar el pH entre 8 y 9 se utilizó NH₄OH. Luego de la precipitación se dejó reposar 3 días, posteriormente se filtró en frío y se secó en estufa a 105°C durante 24 h. A través de la calcinación se obtuvo la fase óxido, la temperatura para el catalizador másico fue 750°C y para el soportado 650°C, durante 2 h [4].

Se prepararon catalizadores de plata soportados sobre ambos soportes, por medio de la técnica de impregnación a humedad incipiente en dos niveles de concentración de plata al 1 y 10% p/p, los cuales se denominan x%Ag/CaO-Al, donde x indica la concentración de Ag. Para obtener la fase metálica los precursores se sometieron a reducción por H₂ en un reactor de flujo convencional de cuarzo (16mm d.i.) calefaccionado eléctricamente. Los parámetros operativos se ajustaron: masa de catalizador 600mg, caudal de alimentación de H₂ 100 mL/min, temperatura de reducción 500°C y tiempo de tratamiento 2 h.

Los catalizadores frescos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) para corroborar las fases cristalinas presentes y por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Por fisisorción de



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

N₂ (BET) se obtuvieron las características superficiales y se realizaron ensayos de reducción a temperatura programada (TPR). Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores frescos y usados se compararon mediante estudios de espectroscopía FTIR y DRX para dar evidencia de los mecanismos de reacción propuestos.

Se estudia la reacción de eliminación catalítica de ácido acético. Se preparó una solución al 1%P/V del ácido disuelto en n-decano. Se realizaron ensayos en micro-reactores batch de acero inoxidable, en un horno-mufla diseñado para tener agitación continua a distintas temperaturas: 150°C, 200°C, 250°C y 300°C. El tiempo de reacción fue de 2 h, el volumen fue de 1,5 mL y la masa de catalizador se selecciona entre 4 y 20 mg, de acuerdo al material ensayado. La muestra de salida de reacción se filtró para separar los productos líquidos de los sólidos. Las muestras líquidas se analizaron por medio de ensayos cromatográficos con un equipo SHIMADZU GC-2014 provisto con un detector de ionización en llama (FID). [5]

Además, para conocer la composición de la fase gaseosa se evaluó la actividad catalítica en un reactor batch a presión (Berghof modelo BR 100) de 190 cm³ con agitación magnética. Los ensayos se realizaron para una masa de catalizador de 370 mg, el volumen de solución cargado en el reactor fue de 30 mL, la temperatura de reacción de 200°C y el tiempo de reacción fue de 2 h. Se ensayaron las reacciones a dos presiones manométricas 2,8 Kg/cm² y 4 Kg/cm². Al concluir el ensayo catalítico se muestreó la fase gaseosa y luego se separaron las fases sólidas y líquidas, ésta última separada del sólido por filtración. La muestra gaseosa fue cuantificada mediante cromatografía gaseosa. Los compuestos de la muestra fueron previamente separados en una columna empacada de porapak Q (3m de longitud, 1/8" de diámetro), utilizando hidrógeno como gas portador, y luego metanizada en un reactor convencional de flujo. La fase líquida se analizó de la misma manera explicitada en párrafo anterior.

Las muestras sólidas se caracterizaron mediante FTIR y DRX.

Resultados y discusión

Con el fin de obtener una temperatura óptima para realizar el tratamiento reductor se realizaron experiencias de reducción a temperatura programada (TPR) y los diagramas obtenidos se muestran en la Figura 1. Para todas las muestras aparece un consumo de H₂ a partir de los 650°C, correspondiente al soporte. En los diagramas de las muestras que contienen plata en su composición muestran una señal de consumo de hidrógeno alrededor de los 225°C, característico de la reducción del Ag₂O a Ag(0). Con los resultados obtenidos se seleccionó la temperatura de reducción a 500°C, por lo tanto los precursores fueron pre-reducidos durante 2 h antes de ser evaluados catalíticamente.

Los valores del área superficial y volumen de poro obtenidos por fisisorción de N₂ para las diferentes muestras se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades texturales de los catalizadores

| Catalizador | S _{BET} (m ² /g) | V _{poro} (cm ³ /g) | Tamaño de partícula CaO (nm) | Dln (nm) | Dva(nm) | Dvw(nm) |
|--------------------------------|--------------------------------------|--|------------------------------|----------|---------|---------|
| CaO | 3 | 0,014 | 34 | - | - | - |
| Al ₂ O ₃ | 252 | 0,36 | - | - | - | - |
| CaO-Al | 145 | 0,35 | 40 | - | - | - |
| 1% Ag/CaO-Al | 170 | 0,41 | - | 2,8 | 2,9 | 2,9 |
| 10% Ag/CaO-Al | 127 | 0,32 | 26 | 3,8 | 4,1 | 4,3 |

El catalizador másico CaO presenta un valor bajo de S_{BET} de 3 m²/g. Al soportarlo sobre una alúmina cuya área original es de 252 m²/g se obtuvo un material de 145 m²/g. El volumen de poro permanece casi constante entre la alúmina calcinada y el catalizador. La adición de Ag al catalizador influye en el área superficial, disminuyendo su valor con el aumento del contenido metálico.

En la Figura 2 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores frescos presentados en este trabajo. En la muestra del catalizador CaO másico se presentan las siguientes líneas de difracción de la fase CaO en orden de intensidad $37,3^\circ$ y $53,8^\circ$ (Tarjeta JCPDS N° 43-1001). En el caso del difractograma del catalizador de CaO-Al, las líneas de difracción del CaO aparecen con muy baja intensidad y aparecen las anchas señales de difracción de la alúmina a $66,8^\circ$ y $45,8^\circ$ (Tarjeta JCPDS N° 29-1480). Para el catalizador de 10%Ag/CaO-Al aparecen claramente las líneas de difracción de la fase Ag° a $38,1^\circ$, $44,3^\circ$ y $64,4^\circ$. En el caso del catalizador de 1%Ag el tamaño de los cristales escapa a los límites de la resolución del equipo y no pueden ser detectados por esta técnica.

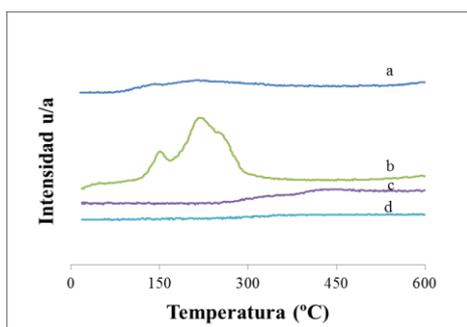


Figura 1. Diagramas de TPR: a) 1%Ag/CaO-Al; b) 10%Ag/CaO-Al; c) CaO-Al y d) γ -Al₂O₃.

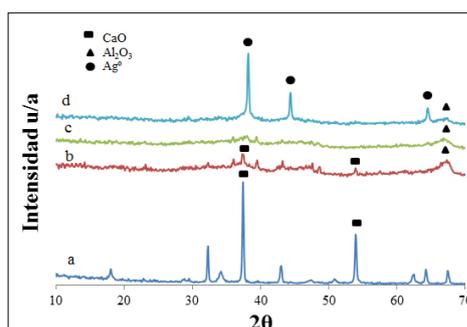
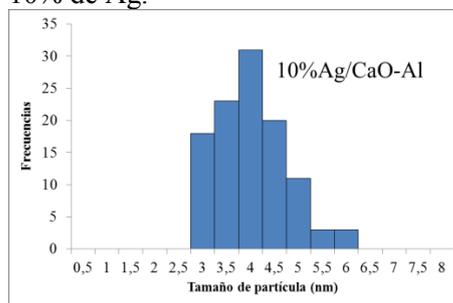
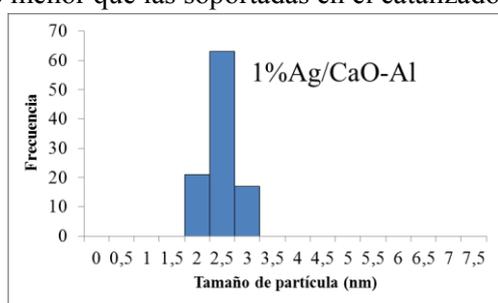


Figura 2. Difractogramas de los catalizadores frescos: a) CaO; b) CaO-Al; c) 1%Ag/CaO-Al y d) 10%Ag/CaO-Al

En la tabla 1 se muestran los tamaños de cristallita del CaO ($37,3^\circ$) calculados de los difractogramas por la ecuación de Debye-Sherrer [6] donde se observa que el tamaño de cristal del CaO del catalizador másico y del CaO soportado sobre alúmina es similar. Para el catalizador metálico de 10%Ag/CaO-Al el tamaño del cristal de la fase CaO alcanza valores menores (26 nm) dentro de la escala nanométrica.

Además en la tabla 1 y en las figuras 3 y 4 se muestran la distribución de los tamaños de partículas de plata promedio de los catalizadores metálicos estudiados por TEM. El soporte CaO-Al ofreció un contraste que dificultó la identificación de las partículas en algunas zonas. Se observa que el tamaño de partícula promedio es de 2,9 nm y 4,1 nm para los catalizadores 1%Ag/CaO-Al y 10%Ag/CaO-Al respectivamente. Estos resultados evidencian la obtención de catalizadores nanodispersos. Sobre el catalizador que contiene 1% de Ag las nanopartículas se encuentran más dispersas y tienen un tamaño promedio menor que las soportadas en el catalizador de 10% de Ag.



Figuras 3 y 4. Histogramas de la distribución de tamaño de partícula de los catalizadores metálicos.

Los resultados catalíticos obtenidos en micro reactores batch muestran que la conversión alcanzada con el CaO disminuye al incrementar la temperatura entre 150 y 250°C desde 89% a valores de 63% de eliminación de ácido acético. Por lo tanto, no se puede descartar una posible adsorción de ácido acético a baja temperatura. En la figura 5 puede verse que el sistema CaO-Al presenta una actividad apreciable, la cual disminuye al incrementar la temperatura. Si bien esta actividad es menor a la hallada con el CaO másico, los resultados con el catalizador CaO-Al son promisorios dado que al estar

la fase activa soportada sobre alúmina permitiría un posterior desarrollo de un catalizador conformado y disminuirá la posibilidad de lixivarse y aumentar la cantidad de sólidos totales en el biolíquido resultante. El aporte de la fase metálica logra un máximo de conversión del ácido acético a los 200°C, incrementando en casi un 20% con respecto al soporte. De esta manera se selecciona 200°C como temperatura de reacción.

En la figura 6 se detallan los resultados para los ensayos en el reactor batch a dos presiones manométricas (2,8 Kg/cm² y 4 Kg/cm²). Se observa que para el catalizador CaO-Al la conversión ha permanecido casi constante para ambas presiones de trabajo. La fase metálica contribuye considerablemente a la menor presión de trabajo, con un valor de 97,5% de eliminación de ácido acético para 10%Ag/CaO-Al y 94,4% para 1%Ag/CaO-Al.

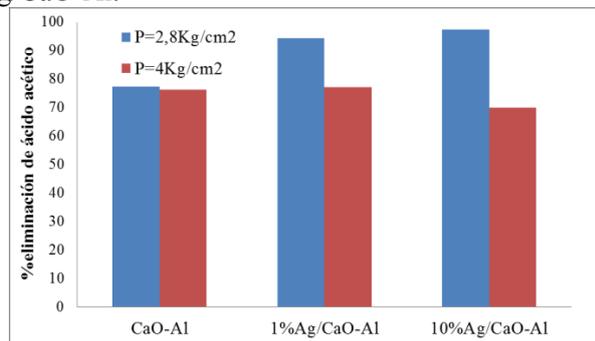
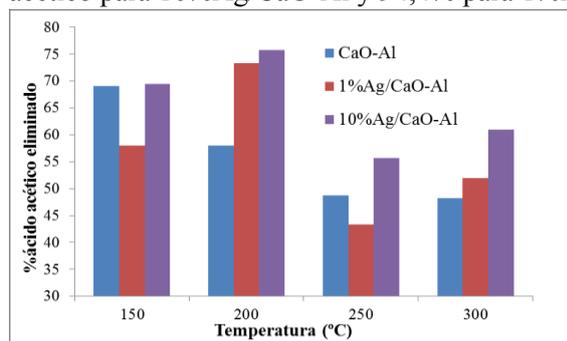


Figura 5. Performance catalítica a distintas temperaturas.

Figura 6. Performance catalítica en reactor a presión a 200°C

Se proponen tres mecanismos posibles para la reacción de eliminación de ácido acético:

- Reacción de Neutralización: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaO} \rightarrow [\text{CH}_3\text{-COO}] \text{Ca}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$ (1)
- Reacción de descarboxilación: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (2)
 $\text{CO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$ (3)
- Reacción de cetonización: $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow [\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3] + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (4)

Las muestras de catalizador colectadas después de la reacción se analizaron mediante DRX y FTIR para identificar los productos de reacción y dilucidar la vía de reacción catalítica más probable.

La Figura 7 muestra los difractogramas obtenidos para los catalizadores de CaO-Al, 1%Ag/CaO-Al y 10%Ag/CaO-Al usados. Al igual que los difractogramas de los catalizadores frescos de la figura 2, se observan las líneas de óxido de calcio a 29,8° y para los catalizadores metálicos las líneas de difracción Ag⁰ a 38,37°, 44,54° y 64,69°. En los catalizadores usados CaO-Al y 10%Ag/CaO-Al, se revela la presencia de acetato de calcio hidratado por las líneas de difracción a 7,62°, 10,39°, 25,41° y 27,21°. La conversión depende de la presión (Fig 6), aumentando la presión la conversión disminuye, lo que indicaría que los catalizadores que contienen plata pueden reaccionar mediante un mecanismo de cetonización. Se descarta el mecanismo de descarboxilación debido a que no se observan evidencias de CaCO₃ en ninguno de los difractogramas así como tampoco existe formación apreciable de CH₄ en la fase gaseosa. Estos resultado estarían indicando que la principal vía de reacción para el sistema CaO-Al es la neutralización, mientras que para el catalizador de 10%Ag/CaO-Al además de la neutralización hay una eliminación de ácido acético por un mecanismo de cetonización.

Los espectros FTIR de los catalizadores usados se muestran en la figura 8. Para todos los catalizadores usados se observó la banda del OH⁻ correspondiente al agua ubicada a los 3470 cm⁻¹ (no mostrada) y frecuencia que también se puede asignar a modos de vibración del enlace O-H del grupo ácido de las moléculas de ácido acético aisladas. La frecuencia νCOO⁻ correspondiente al acetato superficial se identifica en la zona de 1612 cm⁻¹ y 1423 cm⁻¹. En el caso del catalizador CaO-Al se observa una banda de absorción acentuada a los 1605 cm⁻¹, que se asigna al grupo carboxilato del acetato de calcio. En el espectro del catalizador 10%Ag/CaO-Al las bandas más acentuadas se presentan a 1612 cm⁻¹ (del grupo carboxilato del acetato) y una banda a 1565cm⁻¹ del modo de vibración del carbonilo de la acetona. Esta señal también se evidencia en el espectro del catalizador

1%Ag/CaO-Al a los 1584 cm^{-1} . Además, los espectros de los catalizadores CaO-Al y 10%Ag/CaO-Al presentan dos absorciones a 1057 cm^{-1} y 1025 cm^{-1} (la segunda un poco más intensa que la primera), que son similares a las reportadas para las vibraciones $\delta\text{CH}/\nu\text{C-O}/\nu\text{C-C}$ del acetato másico [7].

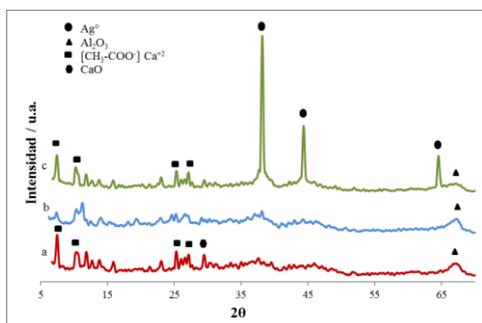


Figura 7. Difractogramas de los catalizadores usados: a)CaO-Al; b)1%Ag/CaO-Al y c)10%Ag/CaO-Al.

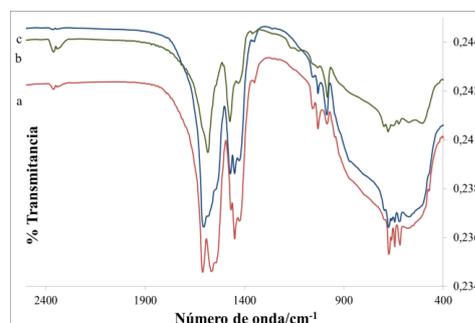


Figura 8. Espectros de los catalizadores usados: a)10%Ag/CaO-Al; b)1%Ag/CaO-Al y c)CaO-Al

De lo expuesto se puede proponer que el catalizador CaO-Al sigue la vía de la neutralización para la eliminación de ácido acético ya que sólo se observa por FTIR la banda asignable al acetato de calcio. Sin embargo, en el caso de los catalizadores metálicos, donde la conversión de ácido acético depende de la presión del sistema, aparece un pico que revela la presencia del carbonilo de la acetona y se propone una segunda reacción por cetonización. Cabe destacar que al disminuir el contenido de plata sobre el catalizador soportado disminuyen las evidencias que sugieren la presencia del grupo carboxilato (por FTIR y DRX), probablemente debido a que presenta una mayor dispersión de las nanopartículas de Ag sobre el óxido de calcio.

Conclusiones

Se puede concluir que se logró preparar catalizadores nanodispersos de CaO y Ag^0 . Para el sistema CaO-Al la principal vía de reacción para la eliminación de la acidez acética es la neutralización, mientras que para los catalizadores con fases metálicas además de la neutralización hay una eliminación de ácido acético por un mecanismo de cetonización. Además, se orienta la cetonización cuando la dispersión de las fases metálicas es mayor, en el catalizador (1%Ag/CaO-Al).

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con fondos provenientes de CONICET (PIP 0276 y PIP 522) y la UNLP (Proyectos X633, X700 y X707).

Referencias

- [1] T. Dickerson, J Soria; *Energies*. 6 (2013) 514-538.
- [2] D.C. Elliott; *Energy Fuels*. 21 (2007) 1792-1815.
- [3] A. Oasmaa, D.C. Elliott, J. Korhonen; *Energy Fuels*. 24 (2010) 6548-6554.
- [4] S. Teo, Y. Taufiq-Yap, F. Ng.; *Energy Conv. Manage*. 88 (2014) 1193-1199.
- [5] M Montaña, M B. Navas, H P. Bideberripe, D A. Luck, G J. Siri, M L. Casella, I D. Lick. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis. Montevideo, Uruguay.
- [6] A.L. Patterson; *Phys. Rev.* 56 (1939) 978-982.
- [7] G.A.H. Mekhemer, S.A. Halawy, M.A. Mohamed, M.I. Zaki.; *Journal of Catalysis* 230 (2005) 109-122.