

OXIDACIÓN TOTAL DE METANO CATALIZADA CON ÓXIDOS DE CERIO-HIERRO

M. del R. Suarez Anzorena^(a), M.O. Mazan^(a), J.R. Casanova^(b), S.A. Larrondo^(b)

^(a) Depto. Ing. Química, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, FIUBA, 1428 Buenos Aires, Argentina. marianomazan@gmail.com

^(b) CINSO, UNIDEF-CONICET, J.B. de La Salle 4397, 1603 Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina

Introducción

Los gases de efecto invernadero como el CH₄ están produciendo un incremento de la temperatura de la superficie terrestre. El CH₄ tiene un potencial de calentamiento global (GWP) 21-25 veces mayor que el CO₂, por lo que, pese a su baja concentración en la atmósfera, participa con un 20% del calentamiento global. La disminución de su emisión causada por actividad antropogénica es objeto de estudio a nivel mundial [1]. Para ello se busca desarrollar catalizadores de bajo costo que permitan su transformación total en CO₂.

El CeO₂ posee la propiedad de almacenar oxígeno en atmósferas oxidantes y liberarlo en atmósferas reductoras y es esta propiedad la que lo posiciona como un componente importante de los catalizadores de oxidación, como por ejemplo en los catalizadores de tres vías. Por otro lado, el hierro es un elemento muy abundante en la naturaleza y sus óxidos catalizan la oxidación de combustibles gaseosos [2].

En este trabajo, se propone sintetizar y caracterizar la performance de catalizadores de CeO₂-Fe₂O₃ en la reacción de oxidación total de metano (CH₄ + 2O₂ → CO₂ + 2H₂O).

Experimental

Los sólidos fueron sintetizados por el método de "citratos" y calcinados a 800 °C por dos horas, en aire. Se sintetizaron 5 catalizadores con las relaciones atómicas: % Fe/(Ce+Fe) = 0, 5, 10, 20 y 100, denominados de ahora en más como 0Fe, 5Fe, 10Fe, 20Fe y 100Fe. Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos-X (DRX), fisisorción de nitrógeno a -196°C y reducción a temperatura programada con hidrógeno (H₂-TPR).

Se analizó la actividad catalítica mediante ensayos en un reactor de lecho fijo, escala laboratorio, operado isotérmicamente y a presión atmosférica. El catalizador fue diluido con material inerte, para evitar la presencia de puntos calientes. Se realizaron ensayos en el rango de temperatura de 300-700°C, concentración de metano en el rango 1-4% molar y concentración de oxígeno estequiométrica. La composición de la alimentación y del efluente del reactor se determinó con un cromatógrafo de gases en línea. Se calcularon la conversión de metano, producción de dióxido de carbono y su selectividad.

Resultados

Los patrones DRX de las muestras 0Fe, 5Fe y 10Fe muestran la presencia de una sola fase que corresponde a la estructura cúbica tipo fluorita característica de los óxidos basados en el CeO₂. La muestra 20Fe presenta como fase mayoritaria la estructura fluorita, y se observa la segregación de Fe₂O₃ con estructura hematita. En la

Tabla 1 se presentan los parámetros de celda obtenidos por refinamiento de los patrones con el método de Rietveld.

De los ensayos de fisiorción de nitrógeno se determinaron las superficies específicas por el método BET. En la Tabla 1 puede observarse la disminución de su valor con el aumento en el contenido de hierro. Sin embargo, cuando el contenido de hierro alcanza el 20% y se produce una segregación de la fase hematita, se observa un aumento de la superficie específica. La muestra 100Fe presenta una superficie específica muy baja indicando que la hematita sinteriza al ser calcinada a altas temperaturas.

Tabla 1. Parámetros de celda y superficies específicas

	Parámetro de celda (Å)			Superficie específica (m ² /g)
	a (cúbica)	a (hematita)	c (hematita)	
0Fe	5,414	-	-	41
5Fe	5,412	-	-	24
10Fe	5,411	-	-	18
20Fe	5,410	5,038	13,747	28
100Fe	-	5,0370	13,750	4,8

En la Figura 1 se presentan los perfiles de H₂-TPR para todas las muestras. La muestra 100Fe muestra el mayor consumo de hidrógeno. Las muestras conteniendo los dos cationes comienzan a reducirse a menor temperatura respecto de las de los óxidos puros. La muestra 10Fe es la que mayor desplazamiento tuvo. Por lo tanto, parece existir cierto efecto sinérgico que mejora la reducibilidad en aquellas muestras donde los dos cationes están presentes.

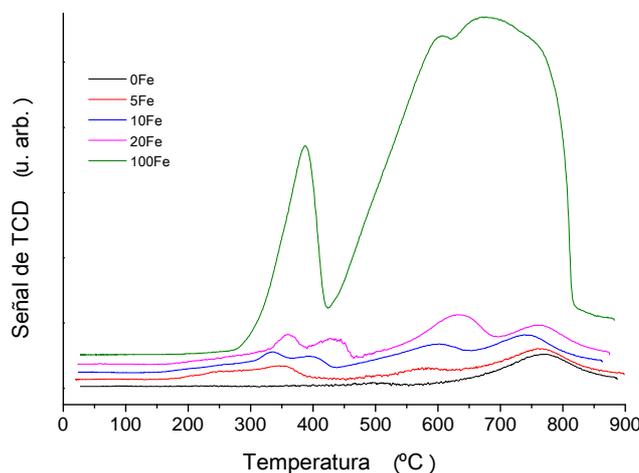


Figura 1. Perfiles de TPR

La Figura 2 muestra la conversión de metano en función de la temperatura del ensayo, con una alimentación de 2% molar de CH₄ y O₂ en proporción estequiométrica. Los catalizadores de CeO₂-Fe₂O₃ tienen una mayor conversión de metano a 700°C respecto de los óxidos puros. La muestra 10Fe tiene la mayor conversión. Además, aumentando la concentración de metano en la alimentación se observa una disminución de la actividad catalítica. La muestra 20Fe presenta una

conversión prácticamente constante para todas las concentraciones. En todos los ensayos se observó una selectividad a CO_2 de $100\pm 5\%$.

Se puede observar una correlación entre los resultados de TPR y la actividad catalítica, ya que el catalizador 10Fe, que muestra el inicio de la reducción a menores temperaturas, es el que mejor actividad catalítica tiene, aunque es el que menor superficie específica presenta entre los óxidos que contienen hierro y cerio. Además, a pesar de que el óxido de cerio tiene la mayor superficie específica, éste no presenta una alta actividad catalítica.

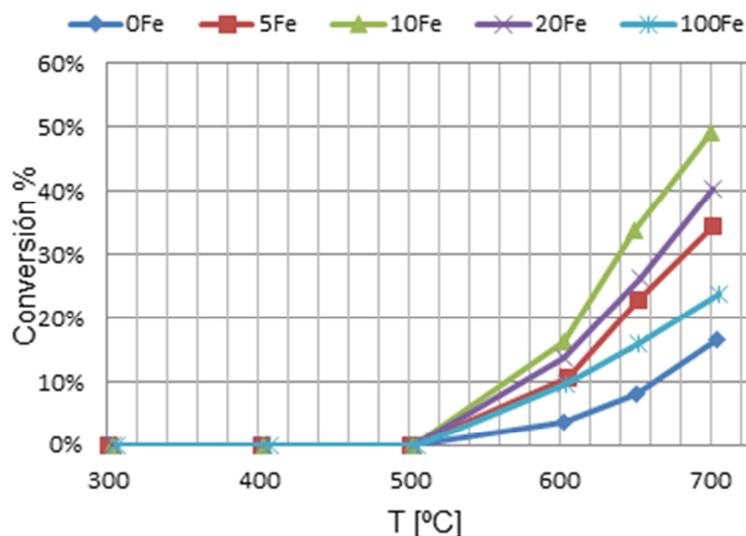


Figura 2. Conversión de metano en función de la temperatura

Conclusiones

Los óxidos de Ce-Fe sintetizados por el método de “citratos” presentan mejoras considerables en las propiedades redox y la actividad catalítica para la combustión de metano respecto de los óxidos de hierro y cerio puros. La sinergia que parece observarse entre los cationes se traduce en una menor temperatura de reducción y una mayor actividad catalítica.

La muestra 10Fe presentó las menores temperaturas de reducción y la mejor actividad catalítica.

Agradecimientos

Al MINDEF (Proyecto PIDDEF 011/11), a UNIDEF-CONICET, al Banco Galicia (Premio Banco Galicia 2013 de la Dra. Susana A. Larrondo). A la Fundación Peruilh (beca de doctorado del Ing. Mazan)

Referencias

- [1] J. Estrada, R. Lebrero, G. Quijano, R. Pérez, I.F. Igueroa-González, P. García-Encina, R. Muñoz, *Chemical Engineering Journal*, **253** (2014) 385-393.
- [2] D. Chadeesingh y A. Hayhurst, *Fuel*, **127** (2014) 169-77.