

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Rh MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y QUIMISORCIÓN DE CO

Betina Faroldi (1), John Múnera(1), Inmaculada Rodríguez (2), Silvia González(3) y Laura Cornaglia (1).

(1)Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ, UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina. (2) Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Madrid, España.(3)Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas (Universidad de Salamanca), Salamanca, España.
Email: bfaroldi@fiq.unl.edu.ar

El empleo de soportes binarios, CaO(x)-SiO₂ permitió obtener catalizadores de Rh activos, estables y con altas dispersiones, para la reacción de reformado seco de metano. El soporte empleado y el tamaño de las partículas de Rh pueden influenciar tanto la actividad como la estabilidad de los sólidos, ya que es conocido que partículas metálicas muy pequeñas pueden sufrir una re-oxidación en condiciones de reacción. En este trabajo se enfatizará el análisis de la distribución del Ca en los sustratos y la comparación de los tamaños de partículas determinados mediante TEM y quimisorción de CO.

Se prepararon soportes con 20, 27 y 35% en peso de CaO mediante impregnación a humedad incipiente de SiO₂ (Aerosil 200, calcinada a 1173 K, 170 m² g⁻¹) con nitrato de calcio (Panreac). La incorporación del Rh se realizó mediante impregnación a humedad incipiente con [NH₄]₃[RhCl₆].3H₂O y RhCl₃.3H₂O como compuestos precursores. La carga de Rh fue de 0,36% y 0,6% en peso. Tanto los soportes como los catalizadores fueron calcinados a 823 K en flujo de aire y previo a la reacción los sólidos se redujeron en H₂ a la misma temperatura. Las medidas de estabilidad se realizaron en condiciones diferenciales en un reactor de flujo convencional a temperatura de reacción de 823 K para la reacción de reformado seco de metano. El reactor se alimentó con una mezcla equimolecular de CH₄ y CO₂ diluido en Ar. Los sólidos fueron caracterizados mediante el empleo de diversas técnicas de caracterización para conocer sus propiedades fisicoquímicas superficiales y volumétricas. Los patrones de DRX de las muestras de Rh/CaO-SiO₂ calcinadas presentan características de materiales amorfos, siendo similares al sustrato de SiO₂ calcinado a 1073 K y observándose además un ensanchamiento en la región de 2θ entre 20°-35° que podría corresponder a la formación incipiente de CaO, Ca₂SiO₄ y/o fases de CaCO₃ [37- JCPDS 1497, JCPDS 31-298, JCPDS 5-586].

Con microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) no fue posible detectar la presencia de fases cristalinas o distinguir entre CaO y SiO₂. Por lo tanto se utilizó el modo de STEM para analizar la distribución de CaO sobre SiO₂. La información que se puede obtener utilizando este modo se basa en que la intensidad de la imagen depende del número atómico de los elementos, además se puede analizar la composición de un área seleccionada con el detector EDX. Los resultados del análisis para Rh/CaO(20)-SiO₂ se muestran en la Figura 1. La Figura 1B muestra el área seleccionada para el mapeo EDX, y las Fig. 1A y C muestran el mapeo de Si y Ca, respectivamente. De acuerdo con las diferentes asignaciones, se observa que el CaO se distribuye uniformemente sobre SiO₂ y que no se detecta segregación de estas partículas.

Las partículas y estructuras nanocristalinas de Rh en los catalizadores reducidos se caracterizaron a través de HRTEM. También se empleó quimisorción de CO para determinar la dispersión metálica de los catalizadores reducidos. El número de partículas de Rh que pueden ser contadas en las imágenes es relativamente bajo debido al bajo contenido de metal (< 1%). En algunas imágenes se pueden observar las partículas metálicas aunque es difícil determinar correctamente el tamaño de las mismas (Tabla 1).

Además, se compararon los tamaños de partículas de Rh, observado mediante TEM y estimados a partir de medidas de quimisorción de CO y se encontró una coincidencia razonable en estos materiales de Rh/CaO-SiO₂.

El tamaño medio de las partículas de Rh varió entre rangos de 1,2 y 2,6 nm. Estos tamaños de partículas indican que el Rh está bien disperso en la superficie del catalizador y que no existe aglomeración de las mismas.

REFERENCIAS

[1] J. Múnera, B. Faroldi, E. Frutis, E. Lombardo, L. Cornaglia, S. González Carrazán, (2014) "Supported Rh nanoparticles on CaO-SiO₂ binary systems for the reforming of methane by carbon dioxide in membrane reactors" *Appl. Catal.* 474:114-124.

4° Congreso de la Asociación Argentina de Microscopía (SAMIC 2016)

[2] B. Faroldi, J. Múnera, J. Falivene, I. Rodríguez, L. Tejedor, S. González, L. Cornaglia, (2015) "Novedosos catalizadores para la producción de H₂ en reactores de membrana a partir del reformado seco de metano" XIX Congreso Argentino de Catálisis VIII-Congreso de Catálisis del Mercosur. Bahía Blanca, Argentina.

AGRADECIMIENTOS

A la ANPCyT, UNL y CONICET por el aporte financiero.

FIGURAS

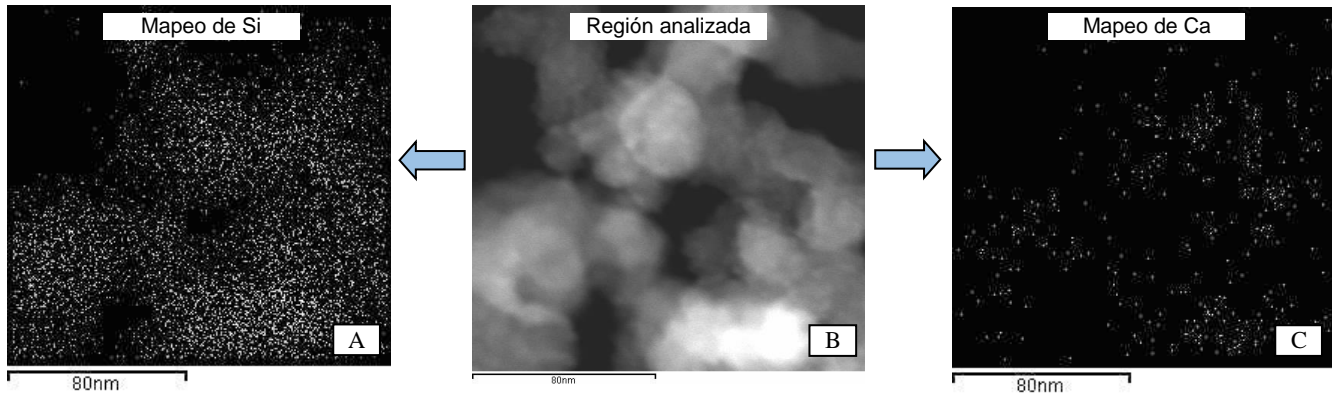


Figura 1. Imágenes que muestran la distribución del Ca y Si en sistemas mixtos CaO-SiO₂ obtenidas en el modo STEM

Tabla 1. Comparación de los tamaños de partículas medidos mediante TEM y determinados a partir de quimisorción de CO

Catalizador ^a	D _{CO} (%)	dp _{CO} (nm) ^b	dp _{TEM} (nm) ^c
Rh(0,6)/CaO(20)-SiO ₂ Cl	83	1,3	2,6
Rh(0,6)/CaO(27)-SiO ₂ Cl	69	1,6	1,7
Rh(0,6)/CaO(35)-SiO ₂ Cl	40	2,7	-
Rh(0,36)/CaO(27)-SiO ₂ NCl	94	1,2	1,4
Rh(0,6)/CaO(27)-SiO ₂ NCl	75	1,5	1,6

^aNomenclatura: Cl, precursor de Rh es RhCl₃·3H₂O y NCl: cuando es [NH₄]₃[RhCl₆]·3H₂O.

^bTamaño de partícula de Rh calculado mediante: $dp = (6 v_m) / (D a_m)$; donde D es la dispersión metálica, v_m es el volumen ocupado por átomos de metal m en el volumen (v_m es 13,78 x 10⁻³ nm³ para Rh), y a_m es el área ocupada por un átomo m (7,58 x 10⁻² nm²) [7]. ^cDiámetro promedio de las partículas de Rh estimado contando alrededor de 250 partículas en las imágenes TEM, utilizando la siguiente ecuación: $d = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$; siendo d denota el diámetro de partícula y n es el número de partículas de cada diámetro.

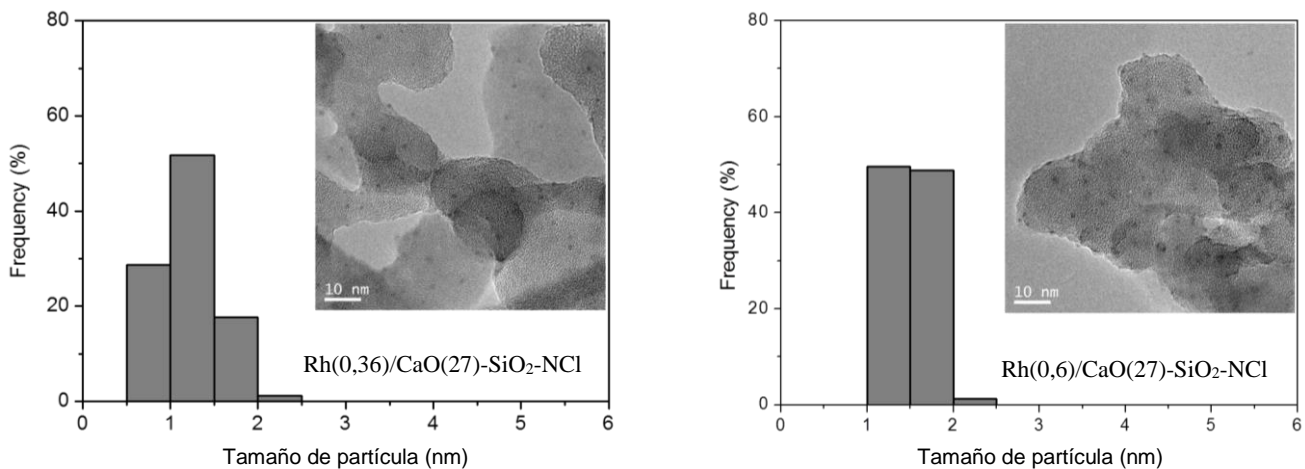


Figura 2. Imágenes HRTEM e histogramas de los catalizadores reducidos: A: Rh(0,36)/CaO-SiO₂-NCl (diámetro promedio = 1,4 nm) y B: para Rh(0,6)/CaO-SiO₂-NCl (Tamaño promedio = 1,6 nm).