

V Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción
Talca, 20-21 Noviembre 2008



EFECTO DE LA POROSIDAD DEL SOPORTE CARBONOSO EN LA GASIFICACIÓN CON O₂ CATALIZADA POR Co Y Cu

Fernando Vallejos-Burgos¹, Alfredo Gordon¹, Ximena García¹,
Hirofumi Kanoh², Katsumi Kaneko² y Ljubisa R. Radovic^{1,3}

¹Department of Chemical Engineering, University of Concepcion, Chile

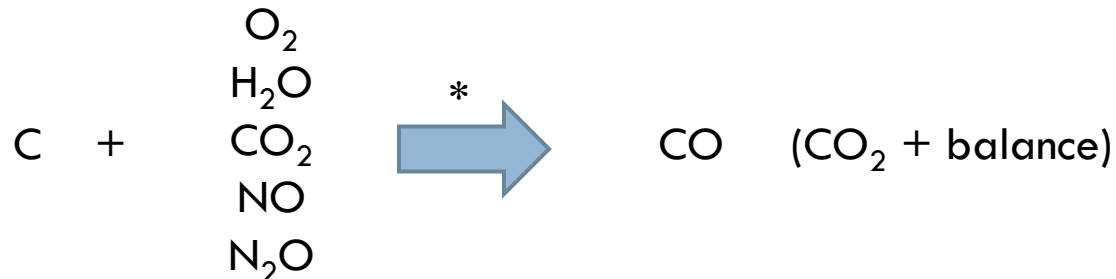
²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Chiba University, Japan

³Department of Energy and Mineral Engineering, PennState University, USA

Introducción

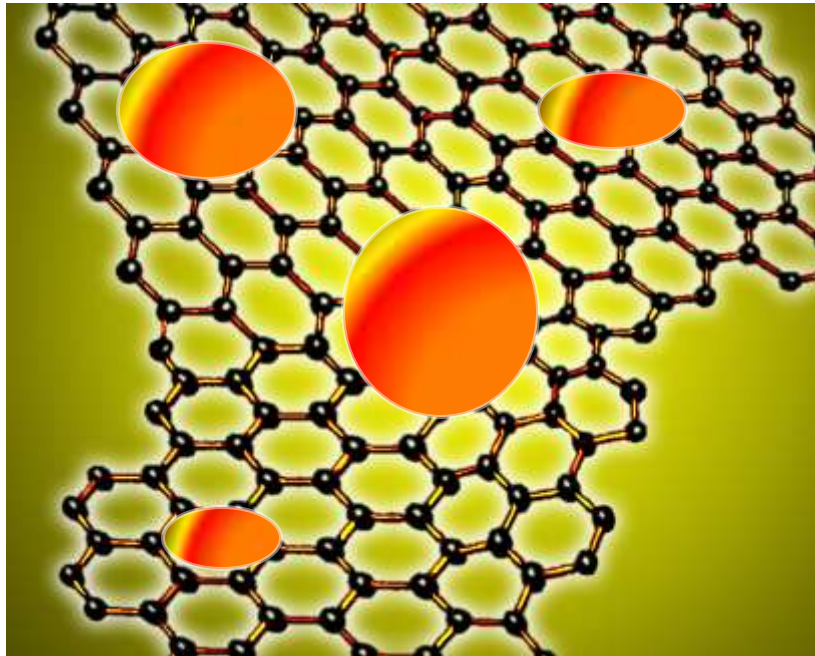
Efecto de la porosidad del soporte carbonoso en la gasificación con O_2 catalizada por Co y Cu

- Parte de la tesis: Transferencia de oxígeno en catalizadores metálicos soportados en carbono
- ¿Puede una mejor porosidad / área superficial aumentar la actividad catalítica en el caso de reacciones de transferencia de oxígeno?

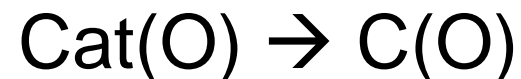
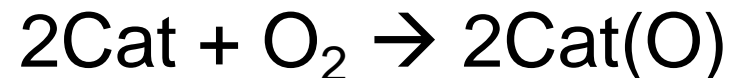
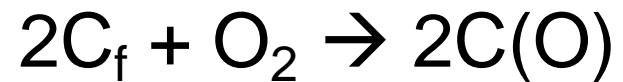


Reacciones con transferencia de oxígeno

Mecanismo catalizado



Reacciones (caso de O₂)



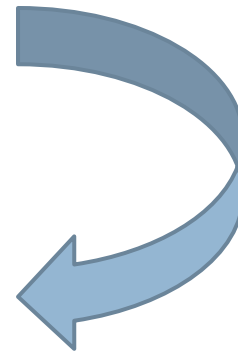
Carbón como soporte y reactivo

- El carbón puede cumplir varias funciones:
 - ▣ Soporte del catalizador metálico
 - ▣ Reactivo gasificable: $C(O) \rightarrow CO$ (o CO_2)
 - ▣ Catalizador por sí mismo(?)

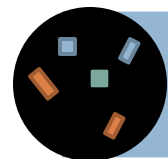
- ¿Lograremos esto algún día?



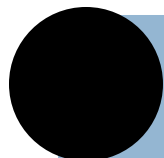
Aumentando la cantidad de C-O superficial es mas probable que ocurra esta reacción: ¿como lo aumentamos?



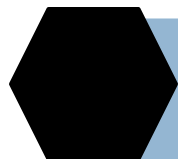
Preparación de las muestras



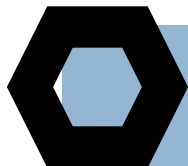
AR
Carbón mineral (bajo rango)



Dem
Carbón desmineralizado



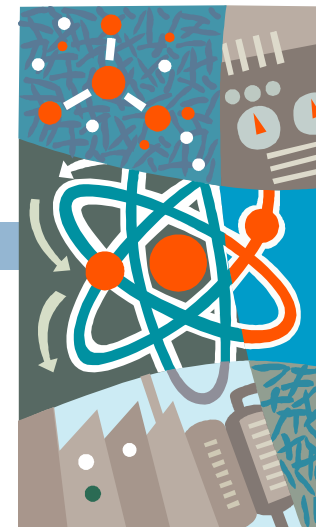
Dem-1000 (N₂, 1000 °C)
Carbón pirolizado



Dem/1h (...6h, 12.5h y 24h a 825°C, CO₂)
Carbón activado

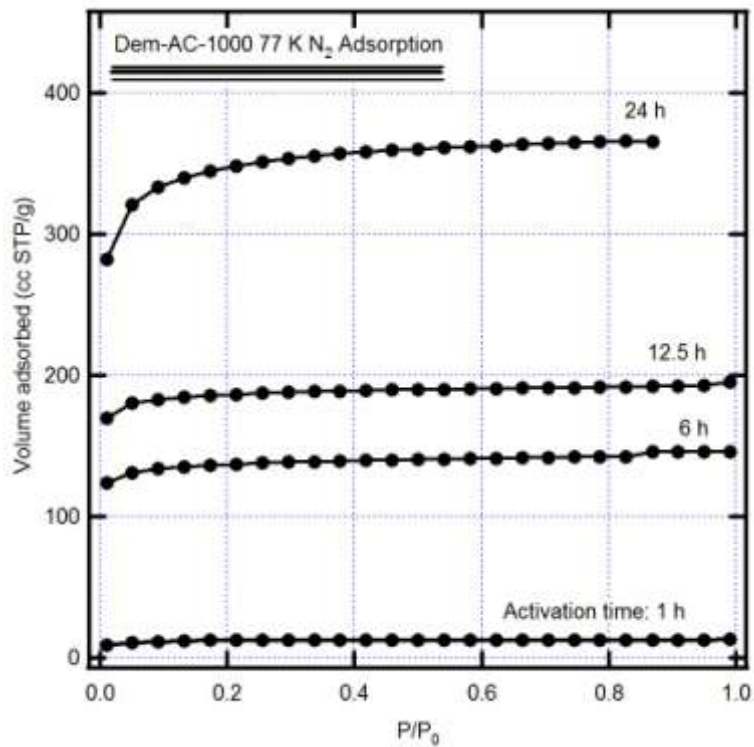


Impregnación a humedad incipiente
Co/1h (Co y Cu) 8% Metal



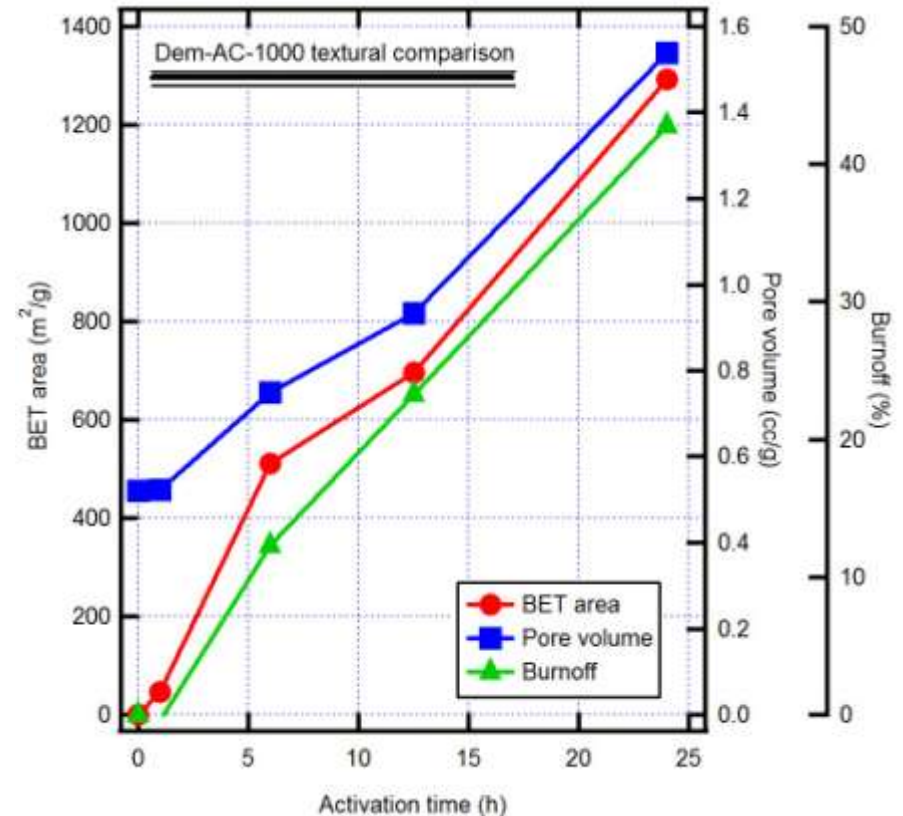
Resultados: adsorción

Isotermas de adsorción N₂



Tamaño de poros efectivo: 0.5 nm (HK)
(Equipo gravimétrico a baja presión)

Tiempo de activación CO₂

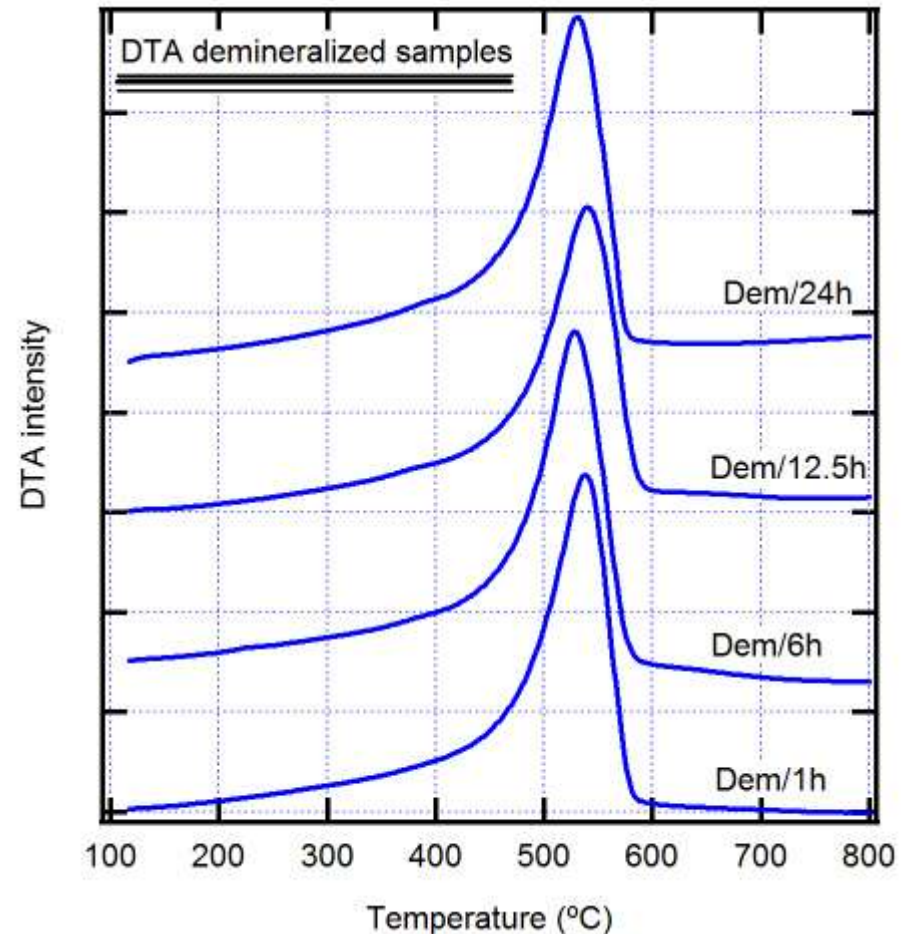


Resultados: actividad (no catalítica)

Gasificación de carbones de distinta porosidad

- O_2 , 1 atm, $5^\circ C/min$, 10 mg
- Los soportes se ‘queman’ a la misma temperatura

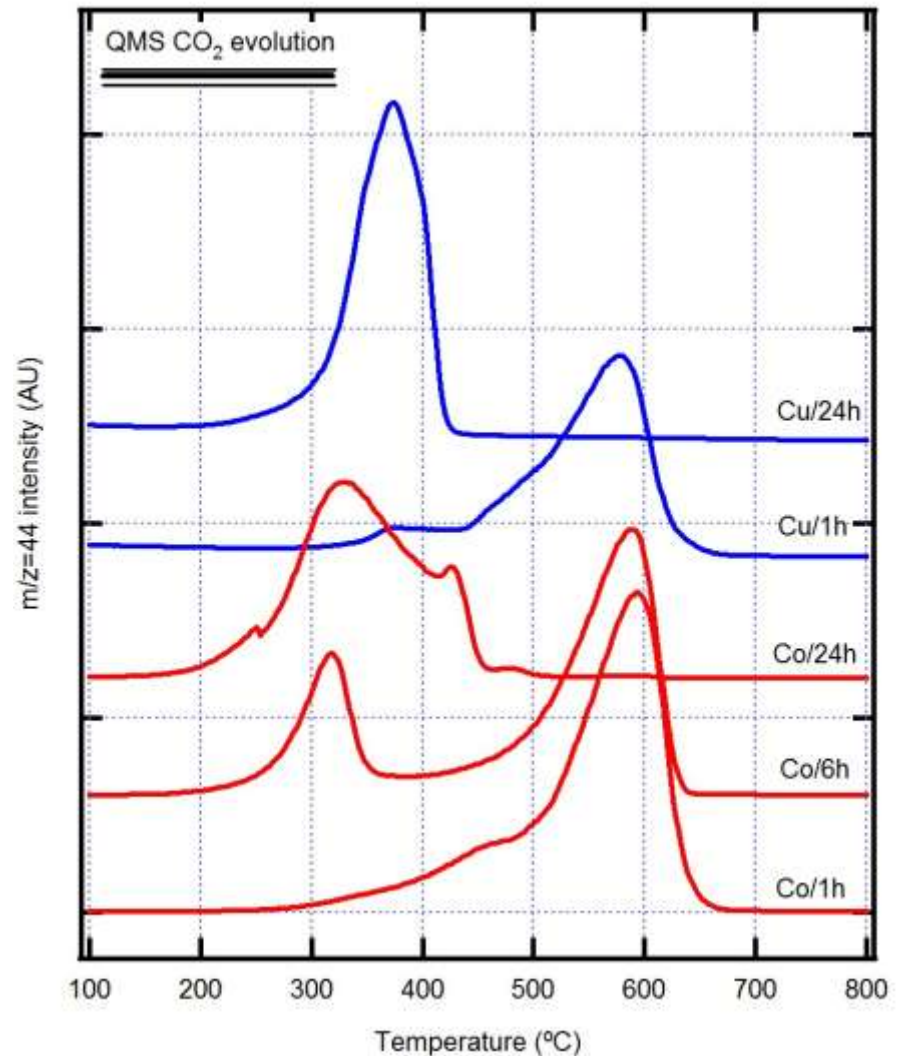
- Mismos resultados (cualitativos) para O_2 a 0.13 atm y NO a 0.01 atm



Resultados: actividad catalítica

Gasificación de carbón impregnado con metal

- O₂, 0.13 atm, 10 mg
 - ¿Qué ocurre?
 - ▣ Ya no quedan carbonos 'desordenados' (?)
 - ▣ La porosidad permite un mejor intercambio
- $O_{CAT} \rightarrow O_{CARBON}$ (?)

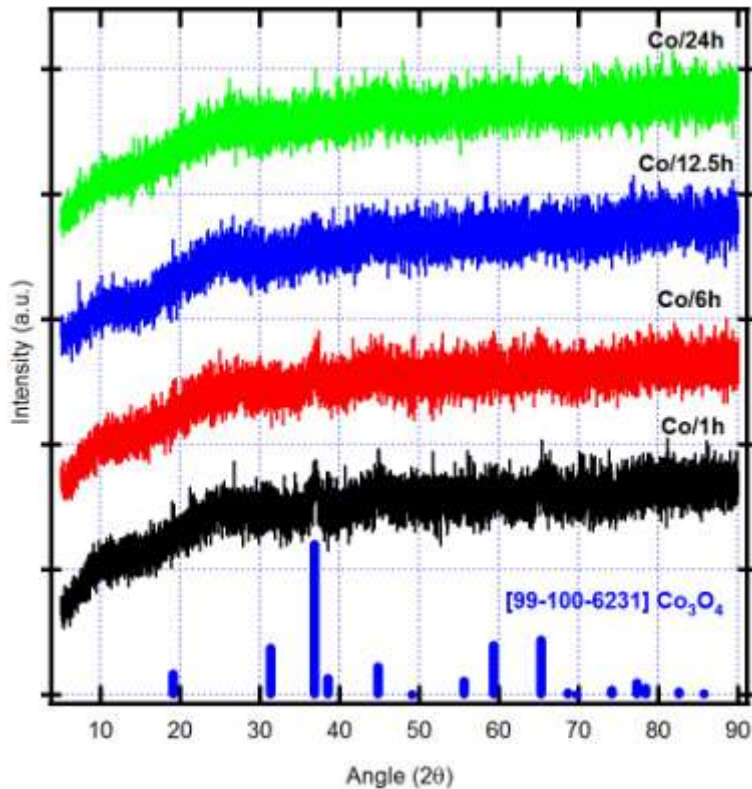


Resultados: XRD



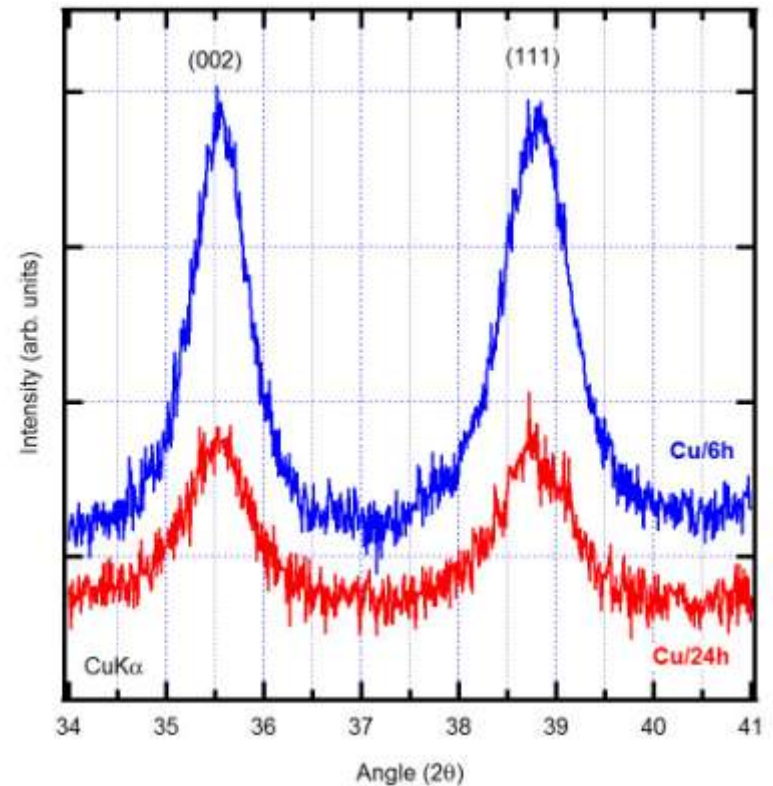
X-Ray

Cobalto (Co_3O_4)



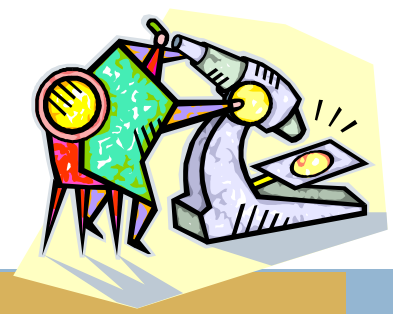
Pico de Co_3O_4 (311) desaparece cuando aumenta la porosidad

Cobre (Cu^0)

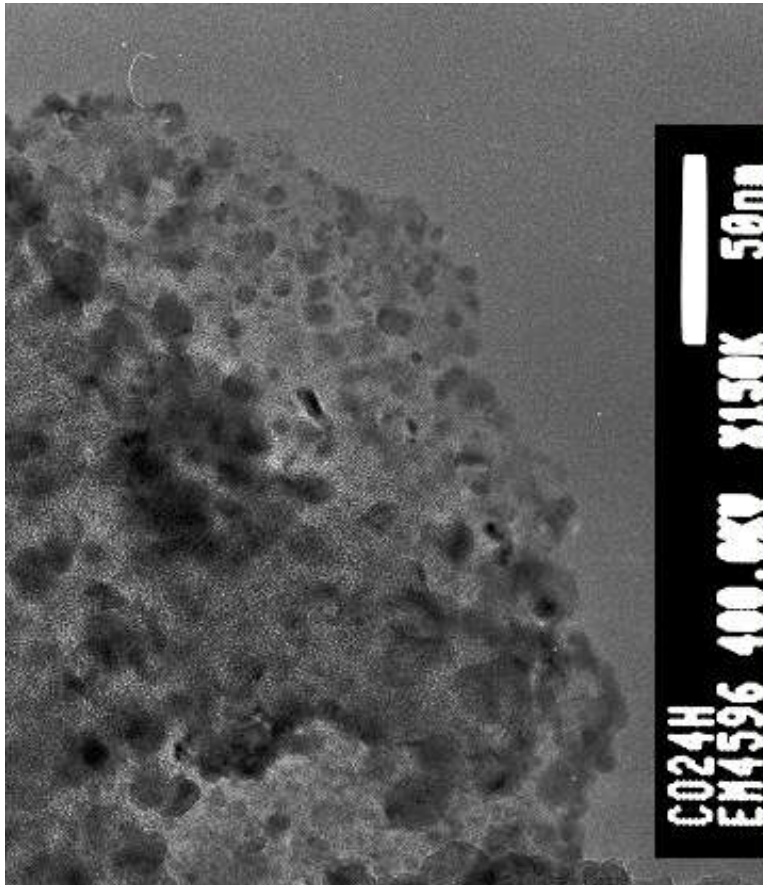


Tamaño (002) Cu/C 6h = 26.5 nm
Tamaño (002) Cu/C 24h = 24.2 nm

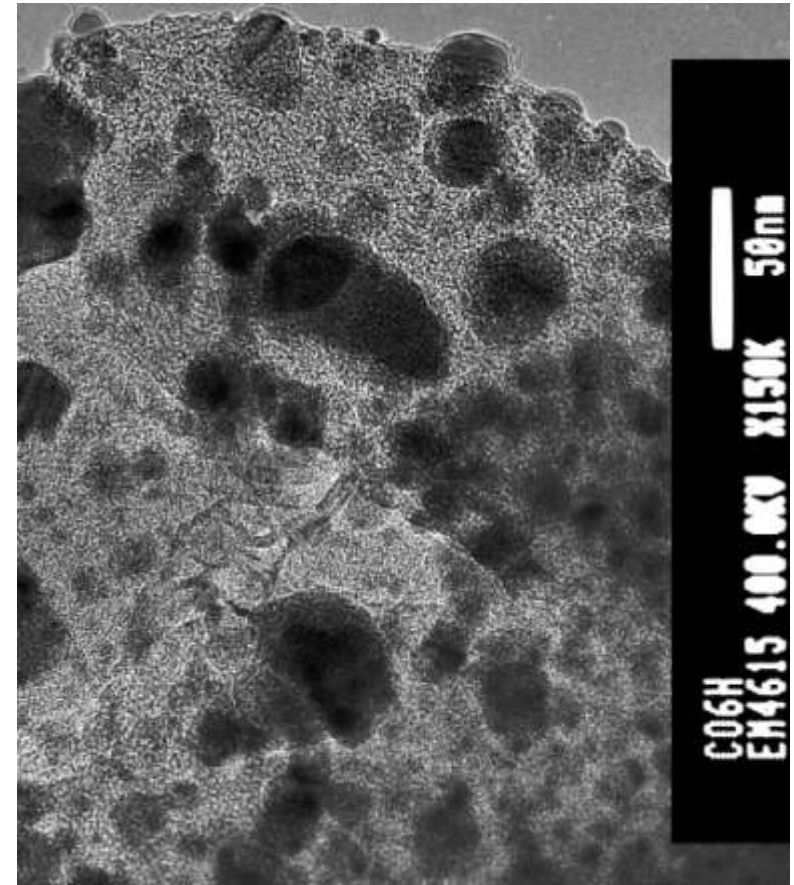
Resultados: TEM



Co/24h (más porosa)



Co/6h (menos porosa)

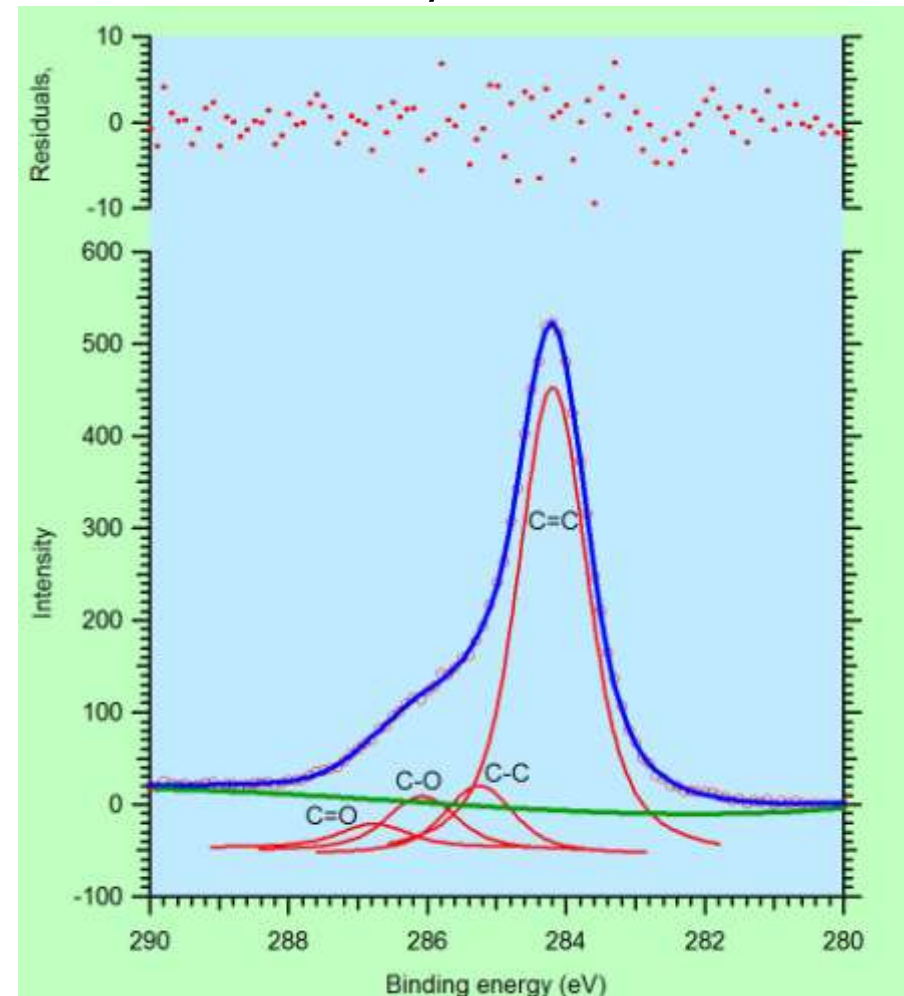


En muestras de mayor porosidad se obtiene un menor tamaño de partículas metálicas

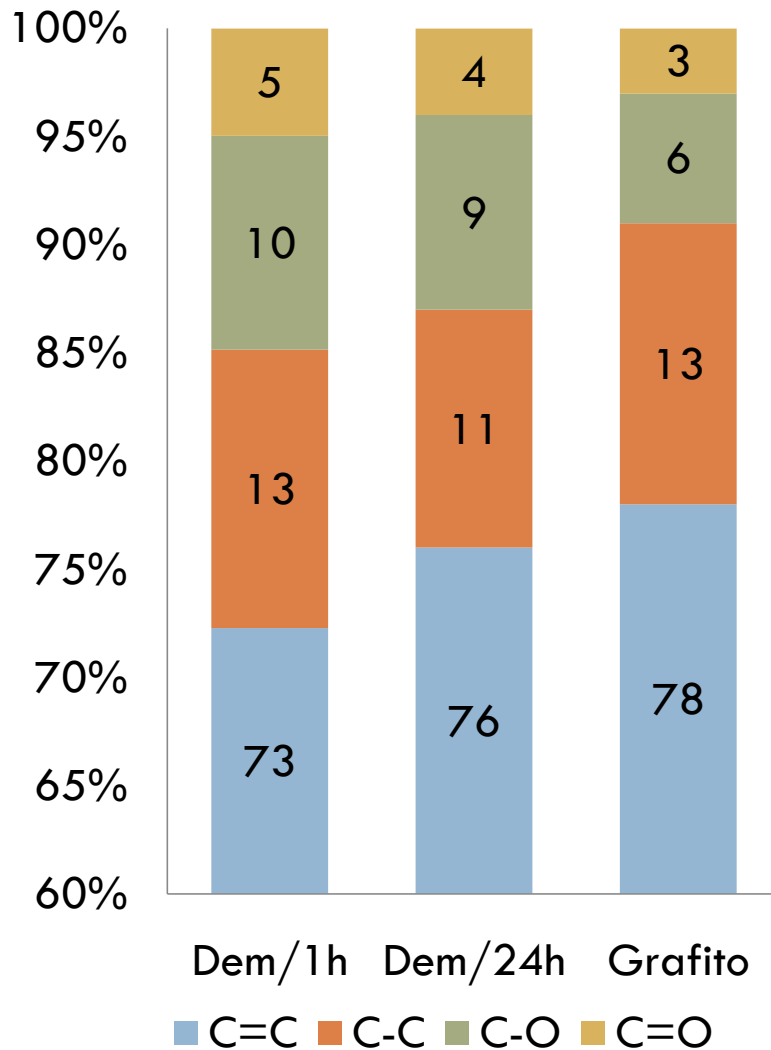
Resultados: XPS C1s

- C=C sp² híbrido*
 - C-C
 - C=O
 - C-O
- Los carbonos ligados a grupos funcionales oxigenados también generan C-C

Dem/24h

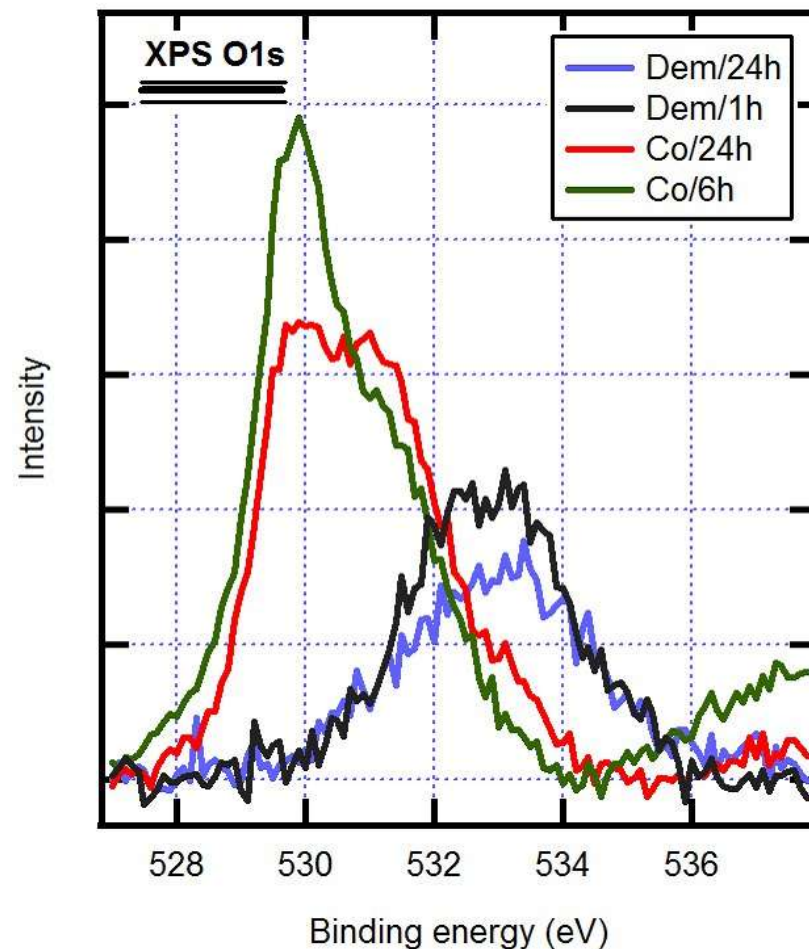
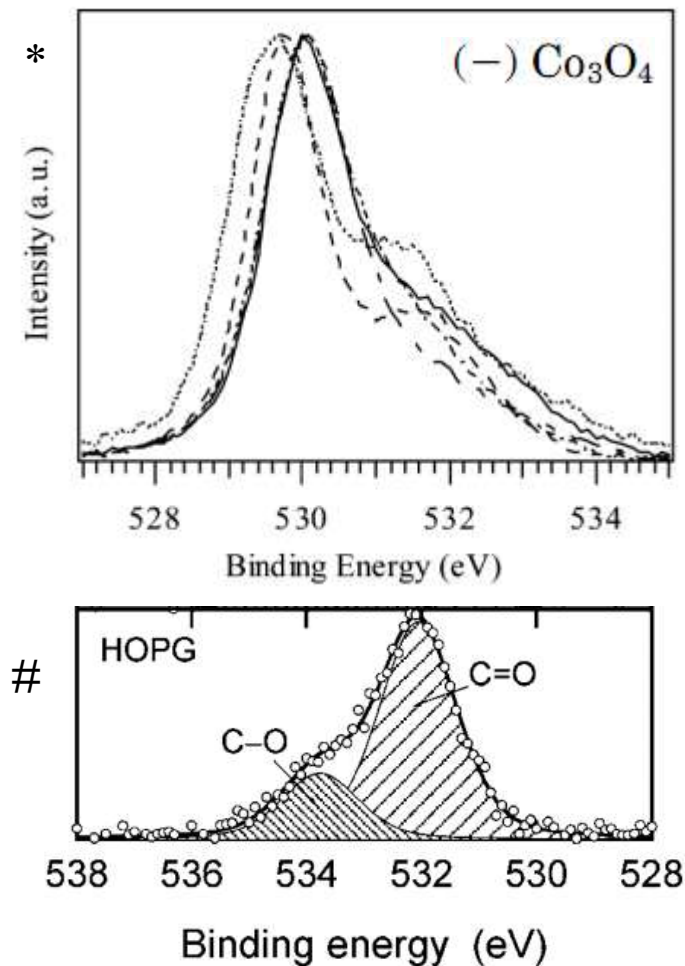


Resultados: XPS C1s



- Química superficial de las muestras es muy similar → aún así tiende a menor desorden
- Un 50% burnoff no tiene un efecto tan dramático en los tipos de enlaces
- ¿Por qué HOPG tiene tanto C-C? → superficie externa
- 'Ion sputtering'!

Resultados: XPS O1s



*Natile_ChemMater_2003

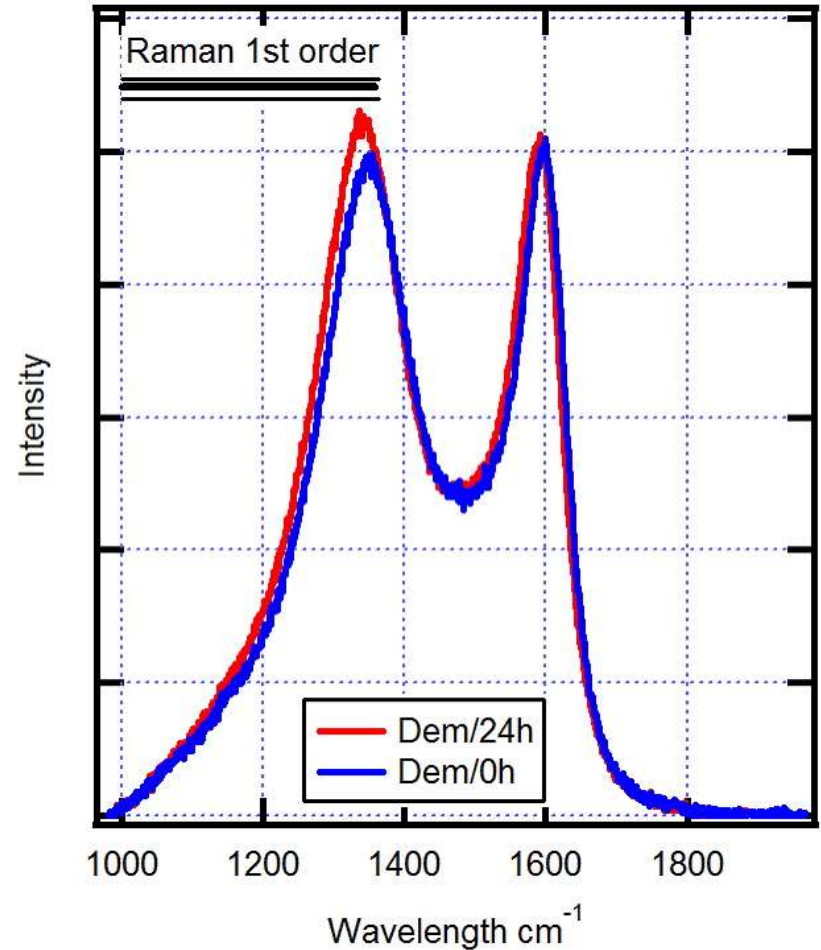
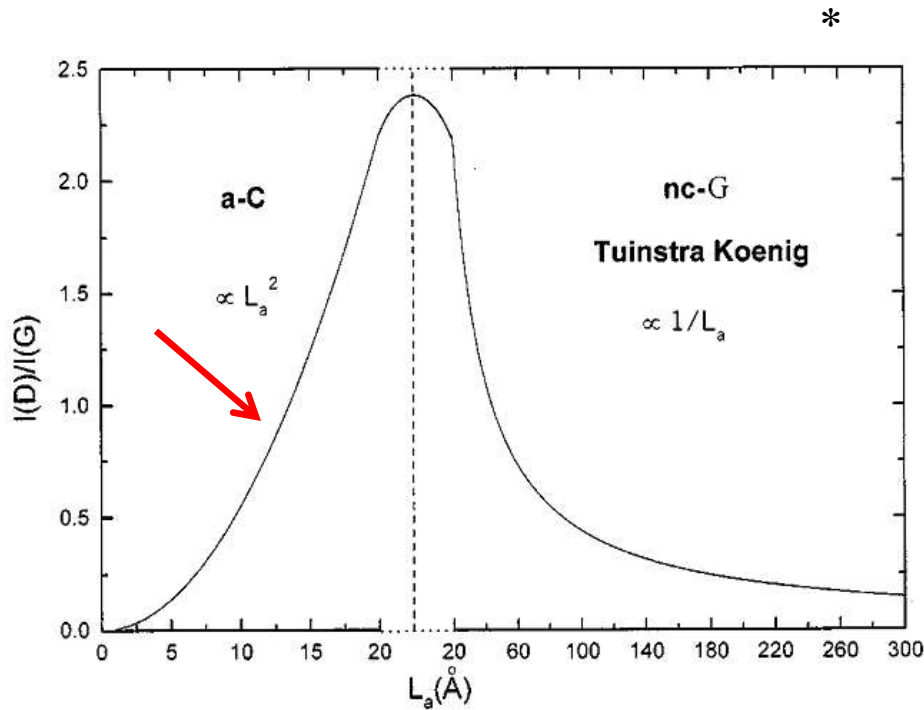
#Utsumi_JPCC_2007

Resultados: XPS % atómico

Muestra	C%	N%	O%	Metal%	Me/O
Dem	82.4	1.0	16.6	-	
Dem-550	91.4	1.0	7.7	-	
Dem-1000	94.0	0.6	5.4	-	
Co/6h	58.4	0.6	30.0	11.0	0.37
Co/24h	72.3	0.9	20.8	6.0	0.29

- La superficie tiene (mucho) más oxígeno que en el caso teórico de poseer sólo Co_3O_4 ($\text{Me}/\text{O} = 0.75$)
- Muestras más porosas tienen menos metal en la superficie! Esto se contradice con XRD y TEM pero puede ser explicado considerando que existe una mayor penetración del metal en la partícula durante la impregnación

Resultados: microespectroscopía Raman

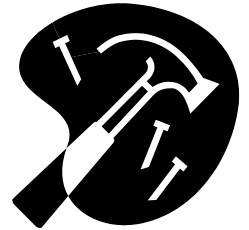


Consistente con XPS: burnoff produce un pequeño aumento en carbono sp^2

Próximas tareas



- Medición de la dispersión (real) de los metales mediante quimisorción por pulsos (equipo en construcción)



- Diseño de experimentos para distinguir entre reactivos C-O e intermediarios C(O): balance de oxígeno en TPR (¿dónde se está almacenando el oxígeno?)

Conclusiones

- Los efectos más importantes del aumento de porosidad en el soporte (O_2 rxns) son:
 1. Menor tamaño partículas de catalizador (TEM, XRD)
 2. Pequeña variación en tipos de carbono superficial (XPS, Raman)
 3. Mejor transferencia de oxígeno desde el catalizador al soporte activando así sitios desorbibles a menor temperatura



FIN

<http://www.udec.cl/~carbocat>