

Comparación de reactividad entre diferentes nanopartículas de Ni en la reacción de craqueo catalítico de metano

Comparison of reactivities between different Ni nanoparticles in the methane catalytic cracking reaction

ISMAEL GONZÁLEZ^{1,*}, JUAN C. DE JESÚS¹, CARIBAY URBINA²

¹Laboratorio de análisis de superficies, PDVSA-INTEVEP. Los Teques, 1201. Venezuela.

*Tel. 58 212 3308651 Fax. 58 12 3307139 e-mail: gonzalez@pdvsa.com

²Centro de Microscopía Electrónica "Mitsuo Ogura", Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1040. Venezuela.

RESUMEN

Se estudió la reactividad de dos sistemas de nanopartículas de Ni para la reacción de craqueo catalítico de metano. Las nanopartículas fueron sintetizadas a través de dos vías diferentes, a saber, a través de una emulsión agua/aceite (w/o) y por descomposición térmica de acetato de níquel tetrahidratado. Para estudiar en tiempo real en la reacción de craqueo catalítico, se empleó una termobalanza acoplada a un espectrómetro de masas cuadrupolar. Las nanopartículas preparadas vía seca comienzan a catalizar la descomposición del metano alrededor de 400 °C, mientras que las partículas obtenidas vía emulsiones se hacen reactivas a partir de 750 °C. Los valores de la relación atómica C/Ni obtenidos al final de las experiencias indicaron que la reactividad promedio de ambos sistemas es similar, a pesar de que se observó que las nanopartículas obtenidas vía emulsión presentaron inicialmente menor tamaño que las sintetizadas por el método de descomposición del precursor de acetato. En el estudio del material carbonoso resultante de las reacciones evidencio la formación de nanotubos de carbono de pared múltiple.

Palabras clave: Nanopartículas de Ni, emulsión w/o, craqueo de metano, nanotubos de carbono.

ABSTRACT

Reactivity of two Ni nanoparticles systems toward methane catalytic cracking reaction was studied. The nanoparticles were synthesized through two different ways; by water-in-oil (w/o) emulsion and by direct thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate. A thermobalance coupled to a quadrupole mass spectrometer was employed for the real time study over the catalytic cracking reaction. The nanoparticles prepared by dry way started to catalyze the decomposition of methane about 400 °C, while the particles obtained by the emulsion method came to be reactive from 750 °C. The atomic ratios C/Ni obtained at the end of the experiments indicated that the average reactivity of both systems are similar, in spite of been found that nanoparticles obtained via emulsion presented initially smaller size than those synthesized by thermal decomposition of the acetate precursor. The characterization of the carbonaceous material resulting from the reactions evidenced the formation of multi-walled carbon nanotubes.

Keywords: Ni nanoparticles, w/o emulsion, methane cracking, carbon nanotubes.

INTRODUCCIÓN

Las potenciales propiedades catalíticas de nanopartículas de metales de transición han generado gran interés en esta última década. Estas partículas metálicas, por ser más grandes que átomos individuales y moléculas, pero más pequeñas que el respectivo sólido másico obedecen tanto a la química cuántica como a las leyes de la física clásica, lo que las hace presentar propiedades (eléctricas, químicas, magnéticas, etc.) que difieren marcadamente del material másico [1-3]. Un fenómeno responsable de estas diferencias, y en especial en lo que a propiedades catalíticas se refiere, es la alta dispersión alcanzable con estos sistemas nanocristalinos. Cuando el tamaño del cristal es reducido, el número de átomos en la superficie del cristal con relación al número de átomos en el interior del mismo aumenta drásticamente [1,2]. Esto se traduce en una superficie específica muy grande, lo cual implica que propiedades que usualmente son determinadas por la estructura molecular del sólido cristalino, ahora vienen siendo dominadas por los defectos estructurales presentes mayoritariamente en la superficie.

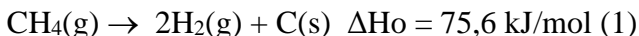
Otro aspecto importante es la estabilización, así como la importancia de preservar su estado finamente disperso durante la mayor cantidad de tiempo posible. Cuando la distancia interpartícula es corta, las fuerzas de Van der Waals hacen que las partículas metálicas se atraigan unas con otras espontáneamente conduciendo a la aglomeración. El uso de un agente estabilizante permite contrarrestar las fuerzas de Van der Waals para proporcionar partículas estables en solución [4,5]. Por otra parte, en nanopartículas de metales como Fe y Ni se puede generar adicionalmente aglomeración debido a atracciones de tipo magnético [6]. En algunas circunstancias, es posible que la presencia de subproductos derivados de la reacción, contribuyan a preservar la estabilidad química de las nanopartículas, como se ha reportado en casos de encapsulamiento de las mismas con carbono [7,8].

Una vía atractiva, que se ha venido aplicando en estos últimos años para la síntesis de nanopartículas, es el empleo de emulsiones w/o [9,10]. Sin embargo existen pocos trabajos publicados sobre la síntesis de nanopartículas de níquel por este procedimiento [11-13]. Partículas de Ni, Co y Fe, fueron preparadas empleando microemulsiones de agua / polioxietilen-4-lauryleter / n-hexano, mediante la reducción de los nitratos del metal con hidracina [11]. Se obtuvieron sistemas monodispersos, con un diámetro promedio de partículas entre 8 y 23 nm. Se observó que el aumento de la relación agua/surfactante conduce a un incremento tanto en el diámetro de las micelas inversas, como en el de las partículas. En el mismo trabajo también se sintetizaron nanopartículas sulfuradas de Ni y Co con un diámetro promedio de 75 nm. Los sólidos mostraron actividad hacia el hidrocraqueo de difenilmetano (Co>Ni) y el hidroprocesamiento de residuo (Fe>Co).

En otro trabajo, empleando también hidracina como agente reductor, pero en microemulsiones catiónicas (agua / CTAB (bromuro de cetil-metilamonio) / n-hexanol), se sintetizaron nanopartículas de níquel a 70 °C, usando NiCl₂ como precursor [12]. Se obtuvieron partículas metálicas cristalinas con estructura fcc. El tamaño de las partículas estuvo entre 4 y 14 nm, observándose que a mayor relación CTAB / n-hexanol, las

partículas eran mas pequeñas. Igualmente, el diámetro promedio disminuyó con el aumento de la concentración de hidracina.

Una prueba que permite evaluar la actividad de las nanopartículas es la descomposición catalítica de metano, el cual es un sistema de reacción limpio y práctico, lo que beneficiaría la caracterización de la reactividad de las partículas, durante y después del proceso catalítico. La descomposición del metano es una reacción endotérmica (reacción 1) que ocurre catalíticamente a temperaturas relativamente bajas (550 °C) [14], y en la cual típicamente se alcanzan conversiones bajas (aproximadamente 15%); sin embargo, la presencia de metales catalíticos (aleaciones bimetálicas o alcalinas) puede conllevar a un considerable aumento en la conversión. A temperaturas mas elevadas (800 °C), se han reportado conversiones de metano de hasta 70% usando catalizadores de níquel dopados con cobre [15].



La descomposición de metano sobre metales catalíticos (preferiblemente níquel) produce H₂ puro sin la formación colateral de óxidos carbonosos, con lo que se elimina la necesidad de emplear costosos procesos de separación de los productos gaseosos, H₂ + CO_x, como ocurre en las tecnologías que comúnmente se emplean a nivel comercial para la generación de hidrógeno, como reformación de gas natural y gasificación de carbón. El craqueo catalítico es una alternativa atractiva para generación de hidrógeno en las celdas de combustibles (Ejemplo: membrana de intercambio de protones, PEM), las cuales requieren hidrógeno libre de CO, para evitar la desactivación de los electrodos de platino, dónde la presencia de trazas de CO es inadmisibles.

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de níquel utilizando dos metodologías diferentes; mediante el uso de emulsiones w/o y por descomposición térmica directa del precursor metálico, con la finalidad de comparar sus posibles reactividades hacia la reacción de craqueo catalítico de metano.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis y caracterización de nanopartículas. Para la preparación de la emulsión se emplearon una solución acuosa de acetato de níquel tetrahidratado, el surfactante comercial Tween-20 y n-heptano (C₇H₁₆) como fase orgánica. Finalmente, se empleó borohidruro de sodio (NaBH₄) como agente reductor. Las emulsiones fueron preparadas mezclando en agitación mecánica volúmenes específicos del surfactante con la respectiva fase orgánica, típicamente durante unos 10 minutos. Seguidamente, manteniendo en agitación se agrega cuidadosamente la solución acuosa que contiene la sal precursora para alcanzar inmediatamente la formación de la emulsión, prolongando la agitación por 25 minutos más. Finalmente se agrega la solución que contiene el NaBH₄, gota a gota y manteniendo permanentemente la agitación, todo lo cual conduce a la precipitación inmediata de las partículas de níquel. Al completar la adición del agente reductor, la mezcla total se

centrifuga para separar por decantación el material sólido del resto de la matriz líquida. Los sólidos se lavan repetidamente con n-heptano hasta observar el líquido de los lavados transparente y luego se separan por centrifugación. Las partículas se secan cuidadosamente en vacío a 60 °C por 2 horas (Ni ex-emulsión). Se mantuvo un exceso estequiométrico de NaBH₄ para asegurar la reducción cuantitativa a metal. El segundo tipo de nanopartículas de Ni (Ni ex-acetato) se obtiene *in situ* mediante la descomposición térmica directa de acetato de níquel tetrahidratado en una corriente de argón a 400 °C [16].

Las nanopartículas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (MET) empleando un equipo JEOL 1200 con un voltaje acelerador de 100kV.

Reactividad de nanopartículas de Ni. Estos estudios se realizaron en una termobalanza marca Netzsch, modelo STA Luxx acoplada a un espectrómetro de masas cuadrupolar marca Pfeiffer modelo Omnistar, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 400 y 930 °C, a una rampa de calentamiento de 20 °C/min y manteniendo a la temperatura de 930 °C durante una hora adicional. En las experiencias se conservó un flujo total de aproximadamente 73 ml/min de Ar – CH₄ (50%p/p), y la cantidad de muestra alrededor de 20 mg, a fin de mantener razonablemente constantes los tiempos de contacto, todo ello a presión atmosférica con el fin de comparar su comportamiento y actividad con las sintetizadas por vía emulsiones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los resultados obtenidos por MET se visualizó, en forma general para las dos muestras estudiadas, gran formación de conglomerados. Sin embargo, en las zonas claras apreciadas en la mayoría de las imágenes fue posible observar partículas altamente dispersas, lo cual permitió determinar la distribución del tamaño de partícula. Las figuras 1 y 2 muestran las imágenes por MET de las partículas Ni ex-emulsión y Ni ex-acetato, respectivamente.

En la Tabla 1, se presentan los tamaños de partícula determinados por MET para cada uno de los dos sistemas estudiados.

Se puede observar que las nanopartículas obtenidas vía emulsión presentan un tamaño promedio considerablemente menor que el reportado por el método alternativo de descomposición térmica del acetato de níquel. Esto puede deberse al hecho de que la descomposición térmica se hace directamente al sólido en ausencia de solventes, y una vez que se logra la descomposición, los átomos formados se encuentran tan estrechamente cercanos que interactúan entre ellos. Adicionalmente, el empleo del agente surfactante en el método de emulsiones garantiza una mejor dispersión de la sal precursora durante el proceso de preparación vía emulsiones, en comparación con el caso de descomposición térmica directa del precursor tipo acetato.

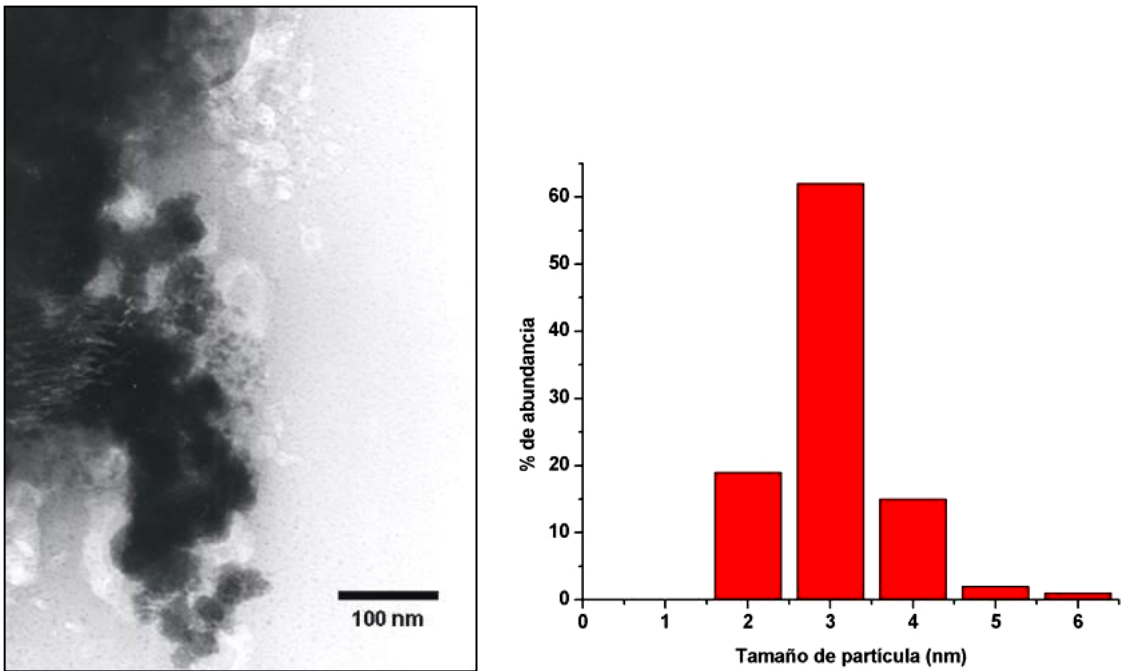


Figura 1. Imagen por MET de nanopartículas de Ni vía microemulsiones (Ni ex-emulsión) y su correspondiente histograma.

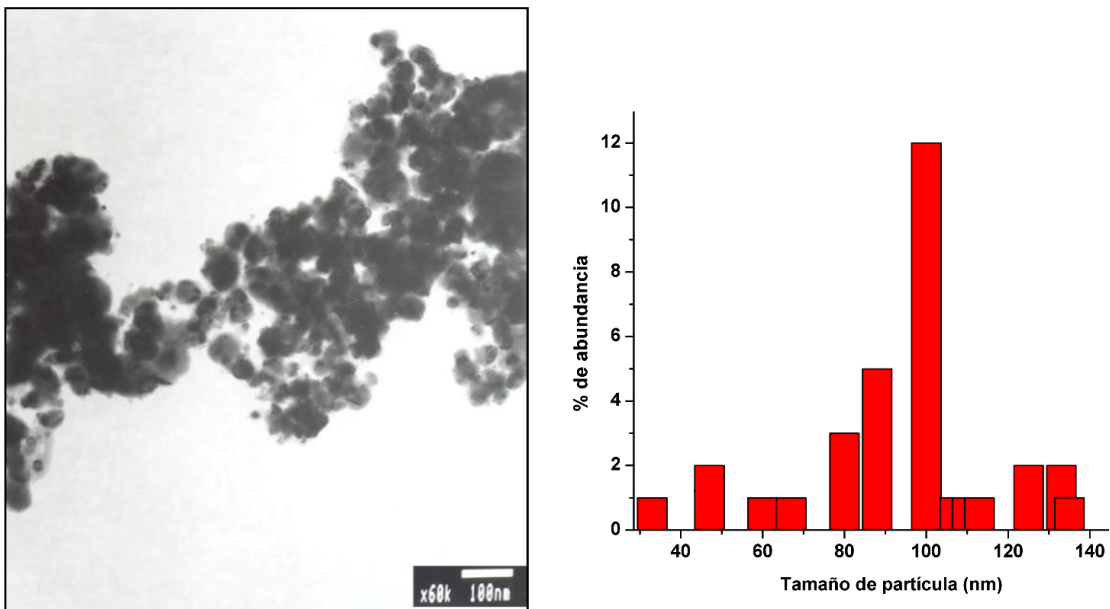


Figura 2. Imagen por MET de nanopartículas de Ni sintetizadas mediante la descomposición de acetato de níquel tetrahidratado en atmósfera de argón (Ni ex-acetato).

Tabla 1. Tamaño promedio de nanopartículas obtenido por MET.

Nanopartículas	Tamaño partícula (nm)
Ni ex-emulsión	2-6
Ni ex-acetato	33-135

Craqueo catalítico de metano. En la figura 3, se muestran los resultados obtenidos para los termogramas que describen la descomposición de CH₄ en cada uno de los dos sistemas de nanopartículas evaluados; en dicha gráfica se expresa el porcentaje de masa ganada por deposición de carbón en función del tiempo y la temperatura.

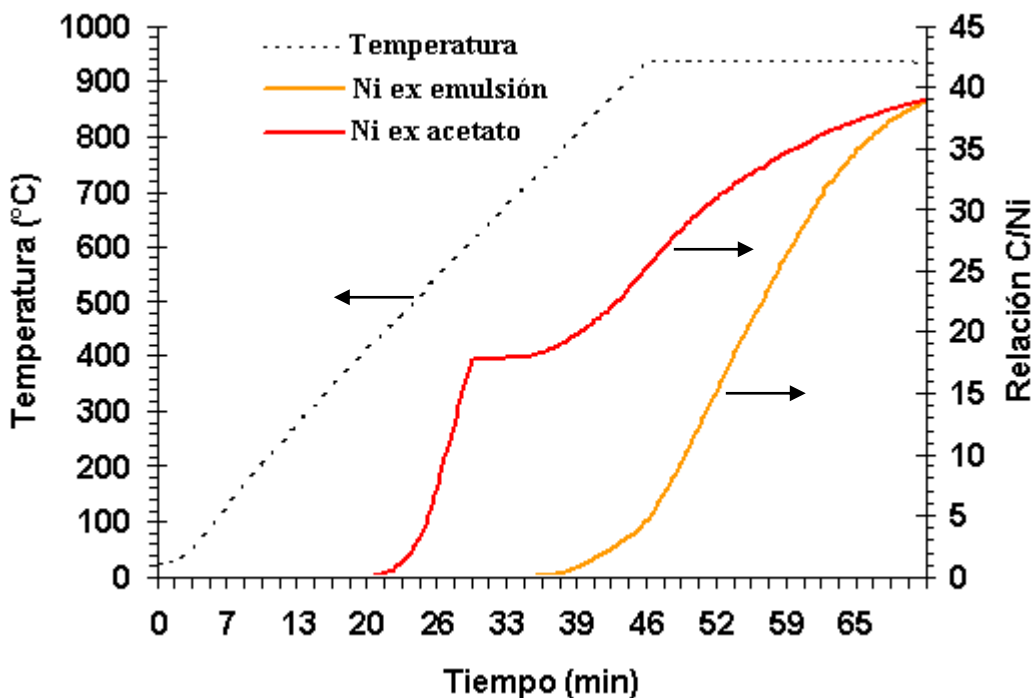


Figura 3. Termogramas de comparación de reactividades de nanopartículas de Ni ex-emulsión y Ni ex-acetato en el craqueo catalítico de metano.

En esta gráfica es posible observar que el sistema de nanopartículas preparadas por descomposición térmica de acetato de níquel, comienza a catalizar el craqueo del metano a aproximadamente 400 °C, mientras que las partículas obtenidas vía microemulsiones pasan a ser reactivas a partir de 750 °C. Este efecto pudiera deberse, a que las partículas sintetizadas vía microemulsiones posiblemente se encuentren parcialmente oxidadas debido a la presencia de agua y de agente surfactante al inicio de la reacción, y por lo tanto es muy posible que requieran de mayor temperatura para activarse por reducción para dar el estado metálico activo catalíticamente. Por otro lado, considerando que el crecimiento de los nanotubos se lleva a cabo a partir de una cara cristalina específica del níquel, no se debe

descartar la posibilidad de haber obtenido, en las nanopartículas preparadas vía emulsiones, caras cristalinas distintas a las necesarias para la descomposición del metano. Las cuales en las condiciones de reacción se reordenan para dar la cara activa a la reacción.

También hay que tomar en cuenta que los métodos de preparación son completamente diferentes lo cual puede influir de considerablemente en las características de las partículas finales. En el caso de las partículas obtenidas por el método de emulsiones, la presencia del agente dispersante (surfactante) y posiblemente trazas remanentes de las sales empleadas para la reducción química, pudieran afectar además la superficie activa de las partículas, requiriendo así mayor temperatura de reacción.

Los valores obtenidos para las relaciones atómicas C/Ni se determinaron considerando la masa de nanopartículas de níquel metálico inicial (20 mg) y calculando que la cantidad de carbono depositado responde estequiométricamente a la reacción (1). El análisis de la evolución de los gases mediante el espectrómetro de masas cuadrupolar acoplado a la termobalanza, corrobora que en los procesos de descomposición catalítica de metano, se obtiene como único producto gaseoso el hidrógeno.

A pesar de las marcadas diferencias de temperatura de inicio para las reacción de craqueo catalítico de metano en cada uno de los sistemas estudiados, las partículas preparadas tanto por descomposición térmica directa del precursor tipo acetato como vía emulsiones, presentaron al final de los ensayos una relación atómica prácticamente idéntica ($C/Ni = 39$), lo cual sugiere que independientemente del método de preparación empleado y del tamaño de partícula inicial, las nanopartículas de níquel tienden a evolucionar durante el curso de la reacción para dar un comportamiento similar.

Por otra parte, se estudió por MET el material carbonoso resultante de las experiencias de craqueo catalítico de metano. Las micrografías mostradas en la figura 4, evidencian la formación de nanoestructuras de carbono tipo nanotubos, cuyos diámetros comprendidos entre los 10 y los 120 nm se corresponden con nanotubos de pared múltiple [17].

Igualmente, se puede verificar en estas micrografías la presencia de nanopartículas de níquel, las cuales corresponden al material más oscuro en las imágenes de MET, y que generalmente se encuentran ubicadas en un extremo de los nanotubos de carbono. En la figura 4A, correspondiente al residuo obtenido empleando nanopartículas Ni ex-acetato, se puede notar la presencia de partículas de mayor tamaño (aglomerados) y también la presencia de nanotubos con un tamaño de diámetro mayor, en comparación con los obtenidos al emplear nanopartículas Ni ex-emulsión (figura 4B). En general, se observa que el diámetro de las nanoestructuras de carbono es proporcional al diámetro de la partícula más oscura de metal contenida en los extremos, lo cual sugiere que es posible obtener nanoestructuras de carbono de diámetro deseado, controlando el tamaño de la partícula del metal catalítico.

Sin embargo, algunos autores alertan que no siempre el tamaño de partícula del metal catalítico encontrado en la punta de una nanoestructura de carbono controla directamente el diámetro de esta última [18,19], ya que las partículas del metal pueden sufrir reconstrucciones, nucleaciones y fragmentaciones durante el proceso de crecimiento de las fibras. Una revisión de la síntesis de las nanofibras de carbono mediante los procesos de descomposición de metano y de reformado de vapor, ha mostrado que el diámetro de la nanofibra de carbono cambia al variar las condiciones de operación y la composición de la mezcla de los reactantes [19], y que las partículas de Ni sufren una reconstrucción importante alcanzando un tamaño de cristal de Ni constante, independientemente del tamaño inicial de las mismas [20].

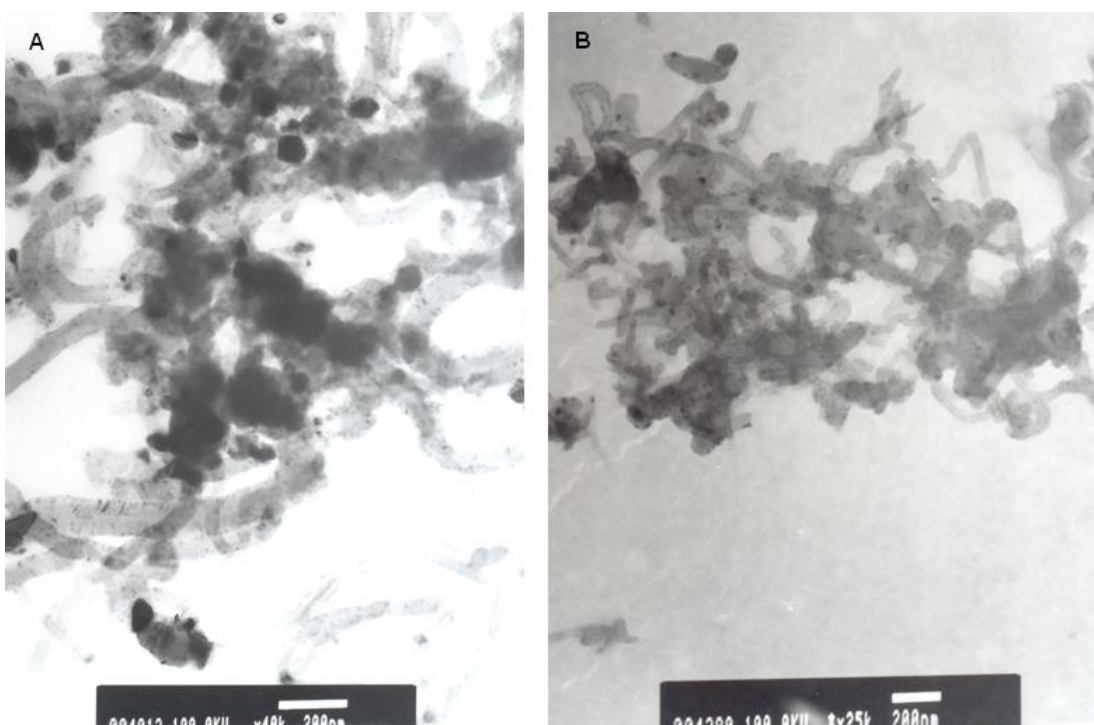


Figura 4. Estructuras de carbono obtenidas en la descomposición termocatalítica de metano empleando nanopartículas de A) Ni (ex-acetato) y B) Ni (ex-emulsión)

CONCLUSIONES

El método de emulsiones permitió obtener nanopartículas de níquel inicialmente de menor tamaño en comparación con el método directo de descomposición térmica del precursor acetato de níquel. Durante el craqueo catalítico de metano, las nanopartículas preparadas vía emulsión reaccionan tardíamente en comparación con el sistema preparado por descomposición térmica del acetato. Sin embargo, la evolución de los sistemas

catalíticos durante el curso de la reacción sugiere que la reactividad de ambos tipos de nanopartículas tiende a equipararse al final de los ensayos, conduciendo a valores similares para la relación atómica C/Ni en el residuo recuperado. Los resultados permiten proponer la utilización de la reacción de craqueo catalítico de metano como un proceso apropiado para la determinación y comparación de la reactividad entre nanopartículas catalíticas.

REFERENCIAS

1. G. Schmid. "Clusters and Colloids: From Theory to Applications", VCH Publishers, New York, 1994.
2. J. D. Aiken III, R. G. Finke. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 145 (1999) 1.
3. A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. B* **100** (1996) 13226.
4. R. G. Finke. "In Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications", D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr., Eds.; Marcel Dekker: New York, 2002.
5. A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin. *Chem. Rev.* **102** (2002) 3757.
6. P. Zhang, F. Zuo, F. K. Urban III, A. Khabari, P. Griffiths, A. Hosseini-Tehrani. *J. Magnet. Magnet. Mater.* 225 (2001) 337.
7. P.E. Nolan, D.C. Lynch, A.H. Cutler. *Carbon* 34 (1996) 817.
8. W. Teunissen, F. M. F. de Groot, J. Geus, O. Stephan, M. Tence, C. Colliexy. *J. Catal.* 204 (2001) 169.
9. S. Ericsson, U. Nylon, S. Rojas, M. Boutonnet. *Appl. Catal. A: Gen.* 265 (2004) 207
10. I. Lisiecki, M.P. Pileni. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 3887.
11. A.G. Hall, A. Duangchan, K.J. Smith. *Canad. J. Chem. Eng.* 76 (1998) 714.
12. D. H. Chen, S. Wu. *Chem. Mater.* 12 (2000) 1354.
13. J. Feng, C. P. Zhang. *J. Coll. Interf. Sci.* 293 (2006) 414.
14. I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, B.M. Corbella, J.M. Palacios. *Int. J. Hydrog. En.* 30 (2005) 1555.
15. L. Yongdan, C. Jiuling, Q. Yongning, L. Chan. *En. Fuels* 14 (2000) 1188.
16. J.C. De Jesus, I. González, M. García, C. Urbina. *J. Vac. Sci. Technol. A* 26 (2008) 913.
17. C. Laurent, F. Flahaut, A. Peigney, A. Rousset. *New J. Chem.* 22 (1998) 1229.
18. C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C.M. Lieber. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2429.
19. K. P Jong, J.W. Geuss. *Catal. Rev-Sci. Eng.* 42 (2000) 481.
20. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, L. M. Plyasova, G. G. Kuvshinov. *Catal. Lett.* 62 (1999) 93.