

Reducción de nitrato con catalizadores bimetalicos soportados en materiales de carbono

D.T. González, I. González, J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 28049

dydia.gonzalez@uam.es

Palabras clave: Reducción de NO_3^- , catalizadores de Pd, soportes de carbono.

Introducción

Una de las técnicas más estudiadas en los últimos años para tratar aguas contaminadas con NO_3^- es la reducción catalítica, mediante el uso de H_2 como agente reductor y catalizadores bimetalicos. Se ha visto en diversos estudios que el proceso de síntesis de los catalizadores influye notablemente en el proceso de reducción de NO_3^- . Por ello, en el presente trabajo se estudió la influencia en la preparación de los catalizadores, variando el soporte, metal promotor y relación metálica. Se utilizó como soportes materiales basados en carbono ya que han mostrado en estudios previos buena actividad catalítica [1]. Así, se sintetizaron catalizadores bimetalicos con Pd como metal noble, empleándose Sn, Cu o In como metal promotor.

Experimental

Se sintetizaron catalizadores bimetalicos con 5 % en peso de fase metálica mediante impregnación húmeda usando como soportes carbón activado (CA), negro de humo (ENS350) y óxido de grafeno reducido (OGR). Para la fase metálica se usó Pd como metal noble usando una sal precursora de PdCl_2 y como metales promotores Cu, Sn e In usándose sales de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SnCl_2 o InCl_2 . Se caracterizaron los catalizadores antes de su uso mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y se obtuvieron mapas elementales del catalizador mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersa (EDX). Para el tratamiento de los resultados de XPS se utilizó el software XPSPEAK v4.1 y para los resultados de TEM se usó el software ImageJ. Se realizaron ensayos catalíticos con los catalizadores sintetizados en este trabajo para analizar el efecto de distintas variables durante la preparación de los mismos. Los ensayos se realizaron en un reactor batch encamisado a 30 °C y 1 atm. Durante los ensayos se burbujeó continuamente H_2 (50 N mL/min) y CO_2 (50 N mL/min) y se inyectó una disolución concentrada de NO_3^- al inicio de reacción, de forma que la concentración inicial en todos los ensayos fue de 100 mg/L. Se tomaron muestras líquidas que fueron filtradas y analizadas por cromatografía iónica.

Resultado y discusión

En los ensayos realizados con distintos soportes se observó una conversión de NO_3^- completa para los catalizadores de Pd-Cu soportados en ENS350 y CA. Por otro lado, el catalizador soportado en OGR mostró una conversión de NO_3^- inferior a 30 % (Figura 1a). Mediante el análisis de XPS de los catalizadores, se pudo asociar la buena actividad catalítica de los dos primeros soportes a la presencia mayoritaria de grupos C-O-C y C-OH en la superficie del material carbonoso. La presencia de estos grupos puede mejorar la deposición y dispersión de la fase metálica [2]. Por otro lado, cuando se varió el metal promotor se obtuvo una mejor actividad con el catalizador de Pd-In seguido del Pd-Sn y Pd-Cu (Figura 1b). Se pudo relacionar la baja relación de especies $\text{In}^0/\text{In}^{n+}$ en la superficie del catalizador con su buena actividad, ya que el NO_3^- tiende a adsorberse sobre los sitios de baja coordinación [3]. Además, se realizaron ensayos con catalizadores de Pd-Sn sintetizados con distinta relación metálica en peso (1:1, 1:2 y 2:1). Los resultados mostraron una reducción en la actividad catalítica conforme aumentaba la carga de Sn. De acuerdo a los mapas de dispersión obtenidos por EDX, se observó que el Sn puede cubrir la superficie de Pd. De esta forma se reduce la hidrogenación del catalizador y la actividad se ve afectada negativamente.

Conclusiones

Los catalizadores Pd-Cu soportados sobre CA y ENS350 mostraron mejor actividad catalítica debido a la presencia de grupos superficiales oxigenados. En el estudio realizado con distinto metal promotor, el catalizador Pd-In mostró mejor tasa de conversión relacionada con una mayor proporción de especies In^0 en la superficie del catalizador. Finalmente, para los catalizadores Pd-Sn con distinta relación metálica se observó un descenso en la actividad catalítica con el aumento del contenido en Sn.

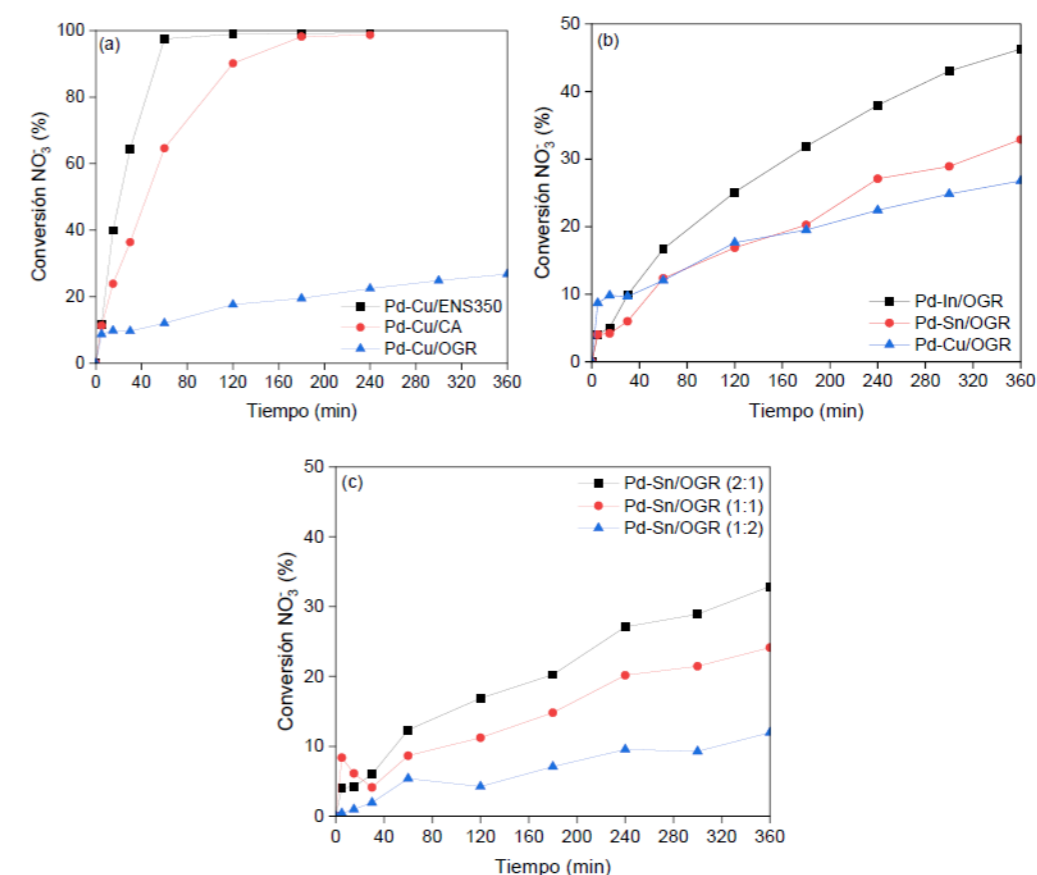


Figura 1. Conversión de NO_3^- vs tiempo de reacción para (a) distintos soportes, (b) distinto metal promotor, (c) distinta relación metálica ($[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, caudal de H_2 : 50 N mL/min, caudal de CO_2 : 50 N mL/min, 0.4 g/L de catalizador).

Agradecimientos

Los autores agradecen enormemente el apoyo de la Agencia Estatal de Investigación Española (AEI, RTI2018-098431-BI00, PID2021-122248OB-I00 y PRE-2019-088601) y por una beca de investigación a la Comunidad de Madrid por una beca de investigación (PEJ-2020-AI/AMB-17551).

Referencias

- [1] J. Martínez, A. Ortiz, I. Ortiz, Applied Catalysis B: Environmental 207; 2017, 42-59.
- [2] D.P. Durkin, T. Ye, J. Choi, K.J.T. Livi, H.C.D. Long, P.C. Trulove, D.H. Fairbrother, L.M. Haverhals, D. Shuai, Appl. Catal. B. 221; 2018, 290-301.
- [3] D.T. Gonzalez, J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, Journal of CO2 utilization, 72; 2023, 102494.