



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

**“DESARROLLO DE CATALIZADORES
METÁLICOS SOPORTADOS PARA LA
OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS.”**

Tesista: Ocsachoque Marco Antonio

Directora: Dra. María Gloria González

“Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias
Aplicadas, Dr. J. Ronco”. (CINDECA)

Año: 2012

Indice

Contenido

Página

CAPITULO 1

1.- PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS.....	8
1.1.- Hidrogeno como vector energético	8
1.2.- Procesos de producción de gas de síntesis.....	11
1.2.1.- Proceso de reformado de metano con vapor.	11
1.2.2.- Proceso de oxidación parcial de metano.	14
1.2.3.- Proceso de reformado de metano con CO ₂	15

CAPITULO 2

2.- CATALIZADORES EN ESTE PROCESO.....	26
2.1.- Introducción.	26
2.2.- Propiedades catalíticas fundamentales.	26
2.3.- Reformado del gas natural.	28
2.3.1.- Catalizadores para el reformado de metano con vapor de agua (SR).....	31
2.3.2.- Catalizadores para la oxidación parcial de metano (POM).	32
2.3.3.- Catalizadores para el reformado con CO ₂	33
2.4.- Desactivación de los catalizadores.	34
2.4.1.- Desactivación por envenenamiento por azufre.	35
2.4.2.- Desactivación por sinterizado.	36
2.4.3.- Desactivación por formación de carbón.....	39

CAPITULO 3

3.- DESCRIPCION DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES.	47
3.1.- Preparación de los catalizadores.	47

3.2.- Análisis químico elemental.....	48
3.3.- Isotermas de adsorción de N ₂	49
3.4.- Difracción de rayos X	50
3.5.- Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS).....	51
3.6.- Microscopía electrónica de barrido y microsonda de rayos X (SEM-EDAX).....	53
3.7.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	54
3.8.- Reducción a temperatura programada (TPR).	55
3.9.-Espectroscopia Raman	57
3.10.- Determinación de área metálica.	58
3.11.- Técnica termogravimetrica (TGA).....	60
3.12.- Ensayos de Actividad catalítica.	61

CAPITULO 4

4.- CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES.....	66
4.1.1.- Propiedades texturales.....	68
4.1.2.- Propiedades estructurales. Difracción de Rayos X (DRX).....	69
4.1.3.- Caracterización Morfológica por Microscopía electrónica de barrido (SEM).	72
4.1.-Caracterización de los soportes.	66
4.2.- Catalizadores preparados.	74
4.3.- Catalizadores de Ni-Rh/ α -Al ₂ O ₃ , Rh / α -Al ₂ O ₃ y Ni/ α -Al ₂ O ₃	76
4.3.1.-Propiedades texturales.....	76
4.3.2.-Propiedades estructurales.	77
4.3.3.-Reducibilidad de los catalizadores. Reducción a Temperatura Programada.	78
4.3.4.-Dispersión metálica. Quimisorción de hidrógeno.	79
4.3.5.- Características Superficiales. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	80
4.3.6.- Composición química superficial. Espectroscopia XPS.	84
4.4.- Catalizadores de Ni-Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃ , Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃ y Ni/Ce- α -Al ₂ O ₃	87
4.4.1.-Propiedades texturales.....	88
4.4.2.- Propiedades estructurales. Difracción de Rayos X (DRX).....	89
4.4.3.- Reducción a Temperatura Programada.	90
4.4.4.- Dispersión metálica. Quimisorción de hidrógeno.	91

4.4.5.- Caracterización morfológica. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	92
4.4.6.- Características superficiales. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	94
4.4.7.- Composición química Superficial. Espectroscopia XPS.....	97
4.5.- Catalizadores de Ni-Rh/ γ -Al ₂ O ₃ , Rh / γ -Al ₂ O ₃ y Ni/ γ -Al ₂ O ₃	102
4.5.1.- Propiedades texturales.....	103
4.5.2.- Propiedades estructurales. Difracción de Rayos X (DRX).....	103
4.5.3.- Dispersión metálica. Quimisorción de hidrógeno.	104
4.5.4.- Reducibilidad de los catalizadores. Reducción a temperatura programada	121
4.6.- Catalizadores de Ni-Rh/Ce- γ Al ₂ O ₃ , Rh /Ce- γ -Al ₂ O ₃ y Ni/Ce- γ Al ₂ O ₃	107
4.6.1.- Propiedades texturales.....	107
4.6.2.- Propiedades estructurales. Difracción de Rayos X (DRX).....	108
4.6.3.- Reducibilidad de los catalizadores. Reducción a Temperatura Programada.	109
4.6.4.- Dispersión metálica. Quimisorción de hidrógeno.	110
4.6.5.- Características superficiales. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	111
4.7.- Conclusiones Parciales.....	111

CAPITULO 5

5.- PROPIEDADES CATALITICAS.....	116
5.1.- Introducción.	116
5.2.- Actividad y estabilidad en la reacción de reformado de metano.	116
5.3.- Catalizadores basados en α -Al ₂ O ₃	118
5.3.1.- Efecto del agregado de Rodio.....	119
5.3.2.- Efecto del agregado de CeO ₂ al soporte α -Al ₂ O ₃	121
5.3.3.- Efecto del contenido de Ce en el soporte.....	124
5.3.4.- Efecto de la temperatura de calcinación del soporte modificado.	126
5.4.- Catalizadores basados en γ -Al ₂ O ₃	128
5.4.1.- Efecto del agregado de Rodio.....	128
5.4.2.- Efecto del agregado de Cerio.	131
5.5.- Efecto de las condiciones de operación	133
5.5.1.- Efecto de las presiones parciales de metano.	134
5.5.2.- Efecto de la variación de la P _{CO2}	136
5.5.3.- Influencia de la temperatura de reacción	138

5.6.- Conclusiones parciales.....	138
-----------------------------------	-----

CAPITULO 6

6.- DESACTIVACION DE LOS CATALIZADORES.	143
6.1.-Desactivación por deposición de carbón.	143
6.2.- Catalizadores soportados sobre Ce- α -Al ₂ O ₃	145
6.2.1.- Efecto del contenido de Ce en el soporte.....	145
6.2.1.1- Desactivación por sinterizado de la fase metálica.	146
6.2.1.2.- Deposición de carbón. Análisis Termogravimétrico (TGO).	147
6.2.2.- Efecto del agregado de Rh.....	149
6.3.- Efecto de la temp. de calcinación del soporte modificado sobre la desactivación.....	154
6.3.1.- Sinterizado metálico.....	155
6.3.2.- Deposición de carbón. Análisis Termogravimétrico (TPO).	156
6.4.- Efecto del orden de impregnación de los metales en la fase activa.....	157
6.5.- Catalizadores basados sobre γ -Al ₂ O ₃	161
6.6.- Catalizadores basados en Ce- γ -Al ₂ O ₃	166
6.7.- Desactivación por envenenamiento con azufre.	171
6.7.1.-Catalizadores basados en α - Al ₂ O ₃	172
6.7.2.-Catalizadores basados en γ - Al ₂ O ₃	178
6.8.- Conclusiones parciales.....	182

CAPITULO 7

7.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.	187
---------------------------------------	-----

Agradecimientos:

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Maria Gloria Gonzalez por haberme brindado un lugar en el CINDECA, por su constante apoyo tanto en todos los aspectos de la investigación como así también en la elaboración de esta tesis. También le agradezco por haber confiado en mí y también por darme un buen ejemplo a seguir, por combinar la formación científica con la calidez humana.

Le agradezco a mi codirectora la Dra. Claudia E. Quincoces por sentar las bases de este proyecto por todo el aporte de conocimientos y por su constante seguimiento e interés en mi trabajo, y aunque ya no este aca siempre estará presente en mi memoria.

A la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haber financiado mis estudios doctorales otorgándome una beca.

A mi familia, y en forma muy especial a mis padres quienes me brindaron su amor incondicional, me educaron, formaron como persona y creyeron en mí a pesar de todo. A ellos les debo mi vida y les dedico este trabajo.

A mis amigos y compañeros del CINDECA y de la Fac. de Cs.Exactas por haber estado en cada uno de los momentos de la realización de esta tesis, por haber compartido buenos momentos en torno a la investigación y demás, llamese Silvia, Pablo, Maria, Hernan, Gustavo P., Gabriel, Toa, Leticia, M. Luisa, Julia, Leo, Leandro, Gustavo F. Mercedes, Natalia etc.

A todos los que de alguna manera hicieron posible que pueda llevar a cabo mi tesis de doctorado, simplemente MUCHAS GRACIAS!!

Capítulo 1

Procesos de producción de gas
de síntesis.

1.- PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS.

1.1.- Hidrógeno como vector energético.

Desde principios del siglo XIX, la comunidad científica ha reconocido al hidrógeno como una potencial fuente de energía. Hasta ahora, la producción de hidrógeno se ha dirigido en su mayor parte hacia la industria petroquímica en procesos tales como hidrotratamientos e hidrocraqueos o a la industria química básica en procesos tales como la producción de amoníaco, metanol, etc. A nivel mundial el mayor uso del hidrógeno está focalizado en la obtención de amoníaco [1,2], en este caso la mezcla ingresante al reactor de síntesis de amoníaco es hidrógeno y nitrógeno, en una relación de 3 a 1. Las principales aplicaciones del amoníaco se orientan a la producción de fertilizantes, cuya utilización ha crecido enormemente en Argentina en los últimos años y seguirá con esa tendencia, fuertemente influenciada por la industria agrícola-ganadera, que requiere mayor eficiencia en la elaboración de materias primas.

Los procesos de hidrocrqueo e hidrotratamiento, existentes en la mayor parte de las refinerías, se encuentran en segundo lugar como consumidores de hidrogeno [3]. El hidrocrqueo es una de las etapas principales para la producción de combustible liviano a partir de hidrocarburos pesados. Los hidrotratamientos principalmente la hidrodesulfurización, han crecido en importancia los últimos años debido a las restricciones ambientales requeridas con respecto al contenido de azufre en los combustibles [4]. El hidrógeno consumido por estos procesos proviene generalmente, de la reformación catalítica de las naftas (para producir aromáticos o para aumentar el número de octanos de las naftas). Aquí también, las restricciones ambientales a la producción de naftas con alto contenido en aromáticos, han obligado a disminuir la severidad de los reformadores y así se ha provocado una caída en la disponibilidad de hidrógeno en las refinerías, lo que lleva un déficit en este componente.

Actualmente, existe una necesidad evidente de encontrar una alternativa energética que sustituya, al menos parcialmente y de forma progresiva, a los combustibles fósiles en un futuro próximo y el hidrógeno se está revelando como la opción más viable y ventajosa entre las disponibles.

Las ventajas del hidrógeno como fuente energética, no residen únicamente en el hecho de ser una materia prima prácticamente inagotable, cuyo calor de combustión con oxígeno (14.19×10^4 KJ/kg) es bastante superior al de los combustibles fósiles clásicos como la gasolina ($\sim 4.5 \times 10^4$ KJ/kg) sino que, además, su combustión no produce CO_2 , sino exclusivamente vapor de agua, lo que le convierte en un candidato ideal para la reducción del llamado “*efecto invernadero*“. Si bien esta última afirmación es cierta, es necesario matizar su validez, ya que los métodos comerciales actuales de producción de hidrógeno, implican necesariamente la utilización de combustibles fósiles, generando cantidades importantes de contaminantes (fundamentalmente CO_2).

En los últimos años se ha incrementado la investigación enfocándola al desarrollo de tecnologías económicamente viables para la producción de hidrógeno, impulsado por la posibilidad de incorporar al hidrógeno como combustible en vehículos eléctricos. Las llamadas “*pilas de combustible*“, han experimentado una fuerte evolución tecnológica en el pasado reciente, y su eficiencia ha dejado de ser el obstáculo principal para el desarrollo en el futuro próximo de vehículos comerciales impulsados por hidrógeno. En este sentido los problemas se centran más en el manejo y almacenamiento de éste, que en los propios vehículos.

A su vez los cambios en las regulaciones ambientales, combinado con la creciente utilización de los petróleos crudos deficientes en hidrógeno y una demanda cada vez menor para los combustibles pesados, hacen prever un gran crecimiento en la demanda de hidrógeno para este nuevo siglo.

Debido a que el hidrógeno se encuentra en la naturaleza solo en forma de compuestos, debe ser en primera instancia producido mediante un gasto energético para luego el mismo estar disponible con fines energéticos. En todo caso, el hidrógeno será producido bien a partir de una fuente primaria de energía o una fuente secundaria. La electricidad es en el presente el único portador secundario de energía del cual se obtiene hidrógeno en cantidades

apreciables, ya sea por electrólisis del agua o como subproducto de la electrólisis de cloruro de sodio en solución. Otro método de obtención a partir de una fuente secundaria es el reformado de metanol con vapor. Por otro lado la producción a partir de recursos primarios esta basada en la actualidad en el reformado con vapor de hidrocarburos livianos (principalmente de gas natural), reformado con CO_2 y la oxidación parcial de combustibles fósiles pesados.

Si bien en estos procesos el hidrógeno aparece como uno de los productos de la reacción, los mismos están orientados fundamentalmente a la obtención del gas de síntesis. El mismo consiste en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono ($\text{H}_2 + \text{CO}$) que se usa para la obtención de un amplio rango de productos químicos y combustibles. La mayor parte del gas de síntesis obtenido en la industria se destina a la producción de H_2 . Del total de hidrógeno producido, aproximadamente el 70% se emplea en la síntesis de amoníaco y el 30% restante se utiliza en los procesos de hidrotratamientos que se llevan a cabo en las refinерías. De acuerdo con la Figura 1.1, tras la producción de H_2 , el gas de síntesis se utiliza principalmente para la síntesis de metanol y para la producción de hidrocarburos líquidos a través de la reacción de Fischer-Tropsch y reacciones relacionadas.

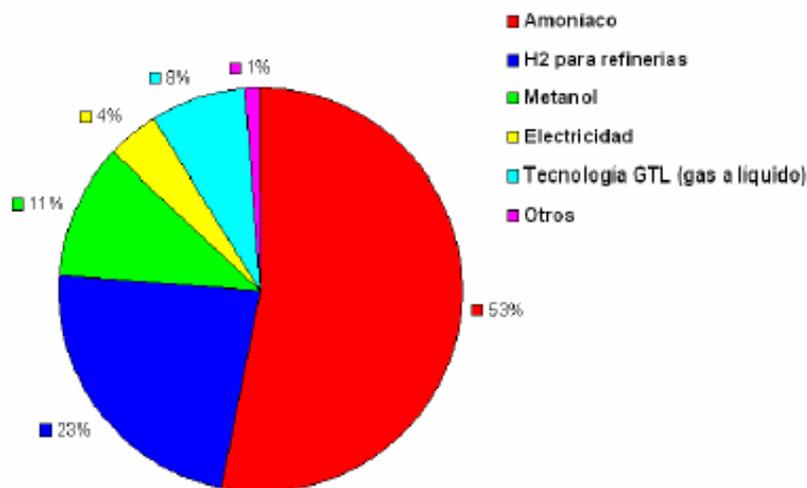


Figura 1.1. Mercado mundial para gas de síntesis [5].

La figura 1.2 muestra otras aplicaciones para el gas de síntesis, las cuales son la producción de alcoholes y aldehídos de cadena larga, por medio de la reacción del gas de síntesis con olefinas (reacción de hidroformilación), y la síntesis de un gran número de compuestos químicos, como formaldehído, ácido acético, tolueno, isobutano, etanol, etileno o etilenglicol, entre otros, por la reacción de metanol con CO (carbonilación) o con gas de síntesis.

Además, una pequeña proporción de la producción total de gas de síntesis se destina a la generación de electricidad, principalmente a través de la gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC) [6,7].

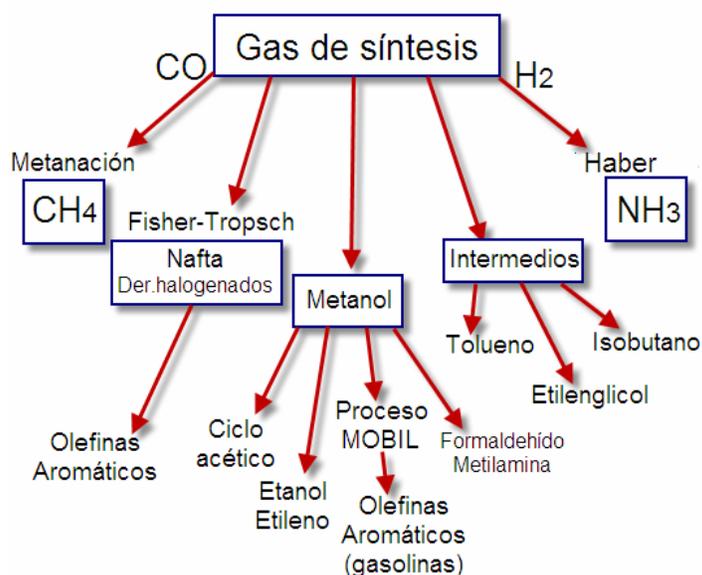
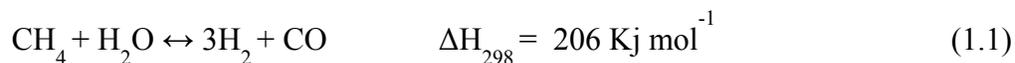


Figura 1.2. Usos del gas de síntesis.

1.2.- Procesos de producción de gas de síntesis.

1.2.1.- Proceso de reformado de metano con vapor.

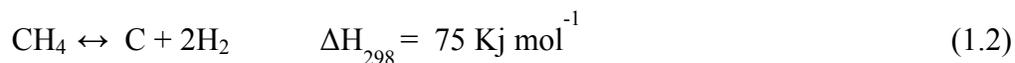
El proceso de reformado de metano con vapor de agua se puede expresar según la siguiente ecuación:



En la actualidad, el proceso más extendido para la producción de gas de síntesis es el reformado de gas natural con vapor de agua sobre un catalizador metálico (ec.1.1) [8-10; 6].

Los catalizadores más empleados en este proceso a nivel industrial son los basados en níquel (habitualmente, Ni/Al₂O₃), aunque presentan el inconveniente de la deposición de carbón. En general, los metales nobles muestran mejor actividad catalítica y resistencia a la desactivación, pero industrialmente se usan los catalizadores basados en Ni debido a su menor costo y mayor disponibilidad [6].

Además de la reacción de reformado de metano con vapor de agua (ec. 1.1) otras reacciones indeseables se pueden producir, en particular las de generación de carbón. Los depósitos de carbón formados sobre la superficie catalítica se ven favorecidos por los severos niveles térmicos de la reformación, representando condiciones termodinámicas favorables para la formación de carbón a partir de la reacción de craqueo (ec. 1.2) o de la reacción de Boudouard (ec. 1.3). La primera es más favorable en este caso, puesto que la reacción de Boudouard es exotérmica y por lo tanto resulta penalizada por las temperaturas superiores a 600°C.



La formación de carbón puede causar severos problemas operacionales en un gran número de procesos catalíticos industriales, por lo que debe ser inhibida con el objeto de evitar el bloqueo del lecho catalítico, la aparición de puntos calientes, el envenenamiento y la destrucción textural del catalizador.

Otra de las principales causas de desactivación de los catalizadores metálicos en este proceso es el envenenamiento por azufre, el cual está presente en la alimentación y el sinterizado metálico que se puede producir debido a que el catalizador está expuesto a las altas temperaturas del proceso. Para prevenir el envenenamiento del catalizador metálico por compuestos de azufre, la corriente de gas natural debe ser pretratada antes de su paso por el reformador. En cuanto a la desactivación por deposición de carbón en los sitios activos del catalizador se evita, a nivel industrial, operando el reformador con exceso de vapor de agua ($H_2O/CH_4 \approx 3$ a 4), lo que implica mayores costos de operación y mayor consumo energético [10]. Un reformador puede contener entre 40 a 400 tubos con un diámetro interno en el rango de 70 a 160 mm. Los tubos están normalmente constituidos por aleaciones de acero níquel cromo del tipo HK 40 [11]. Este material es muy costoso y representa una buena proporción del costo del reformador.

A nivel industrial el ajuste de la relación H_2/CO hasta un valor adecuado, se lleva a cabo por medio de la reacción de gas de agua, en inglés, *water gas shift* o WGS (ec. 1.4), en la que se producen H_2 y CO_2 , y que añade un costo sustancial al proceso global [7,12].

La reacción de gas de agua o WGS se puede expresar según la siguiente ecuación:



Debido a la naturaleza endotérmica de la reacción de reformación (ec. 1.1), se necesitan altas temperaturas para obtener una alta conversión de metano, lo que implica que debe suministrarse calor al sistema. Generalmente, el calor suministrado procede de la combustión de una parte de la propia alimentación de gas natural, por lo que no sólo se produce CO_2 en el propio proceso (ec.1.4) sino también a causa de la energía requerida para llevar a cabo la reacción [10]. Así, las emisiones totales de CO_2 suelen encontrarse en el intervalo de 0.35 a 0.42 m^3 de CO_2/m^3 de H_2 producido [13]. Las condiciones de operación

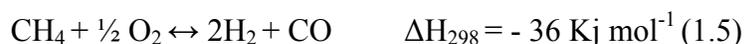
de las reacciones de reformado y de gas de agua pueden variar ligeramente, pudiendo incluso llevarse a cabo cada una de ellas en varias etapas, en función del producto final.

Para otras aplicaciones, la relación H₂/CO deberá ser bastante inferior a 3. Tal es el caso de la síntesis de oxoalcoholes y metanol en donde la misma debe ser de 1 o 2 respectivamente. Para ello deben hacerse variantes en el esquema tecnológico, que conducen necesariamente a una reducción en la eficiencia global del proceso. Las restricciones estequiométricas, además de las ambientales y energéticas han originado un marcado interés en el estudio de alternativas tecnológicas a la reformación con vapor, tal como la reformación con CO₂ y la oxireformación u oxidación parcial de metano.

1.2.2.- Proceso de oxidación parcial de metano.

La oxidación parcial de metano (ec. 1.5) consiste en la combustión incompleta del metano con oxígeno para dar lugar a gas de síntesis con una relación H₂/CO de 2:1, adecuada para la síntesis de Fisher-Tropsch [9,12].

Oxidación parcial de metano se puede representar mediante la siguiente ecuación:



La oxidación parcial presenta la ventaja de ser una reacción exotérmica para la que no se requiere el uso de catalizadores. No obstante, si se opera sin catalizador, son necesarias altas presiones y temperaturas, por lo que se suelen utilizar catalizadores de Ni, los cuales pueden desactivarse a causa de depósitos de carbón. Además, aunque la reacción de oxidación parcial está termodinámicamente favorecida, las selectividades se ven afectadas por la formación de H₂O y CO₂, resultantes de la oxidación total del metano.

Frente al reformado con vapor, el proceso de oxidación parcial precisa de un sistema más simple, con unidades de operación más pequeñas. Sin embargo, el rendimiento energético es menor, principalmente debido a las dificultades para recuperar y aprovechar el calor generado. La combinación de una elevada conversión de metano y alta velocidad espacial

da lugar a la liberación de gran cantidad de calor, que puede dañar el catalizador y convertir el proceso en peligroso y difícil de controlar [12].

La combinación del reformado con vapor (ec. 1.1) y de la oxidación parcial (ec.1.5) da lugar al proceso denominado reformado autotérmico. El proceso global es exotérmico y el consumo energético se reduce, ya que la oxidación de parte del metano aporta el calor necesario para la reacción de reformado. La temperatura a la salida del reactor se encuentra entre 950 y 1100°C, y la presión puede llegar a ser de 100 atm. El principal inconveniente es la necesidad de purificar los gases, que reduce la eficiencia total y añade costes significativos al proceso [9].

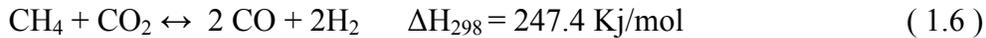
1.2.3.- Proceso de reformado de metano con CO₂.

En los últimos años el reformado de metano con CO₂ ha atraído la atención en investigación y desarrollo [6]. Este proceso es de interés tecnológico debido a que produce gas de síntesis con una relación (H₂/CO=1) conveniente para la síntesis de Fischer-Tropsch, la producción de metanol y la producción de CO puro para la obtención de ácido acético, dimetileter y oxoalcoholes. Este proceso resulta ser la ruta más conveniente, en cuanto a costo, para la producción de CO, suponiendo que el CO₂ se encuentra disponible a bajo costo.

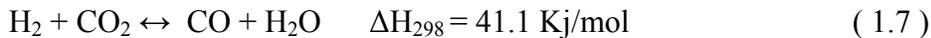
Desde un punto de vista ambiental, el reformado seco de metano contribuye al control de los niveles de CO₂ en la atmósfera reduciendo el efecto invernadero. Considerando que en nuestro país existen yacimientos de gas natural con altos contenidos de CO₂ (en algunos casos superiores al 90%) se justifica el desarrollo de una tecnología apropiada a través del desarrollo de catalizadores activos, estables y de costo aceptable. Por otra parte recientes radicaciones industriales en el país, proyecto Mega, producirán un excedente de aproximadamente 600 Ton/día de CO₂ que podrían emplearse en el reformado. Entre las implicancias sobre el medioambiente debemos mencionar además del aprovechamiento de dos gases con gran incidencia en el recalentamiento del planeta, la producción de hidrógeno descrito como “el combustible del futuro” por sus características no contaminante, a partir del gas de síntesis. El reformado seco de metano es una ruta importante en el uso de la

biomasa como fuente de energía renovable por conversión del biogás (60% CH₄, 40% CO₂) a gas de síntesis. De este modo el biogás puede convertirse en un “commodity” con alto valor agregado y contribuir a la reducción de las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

Generalmente el proceso de reformado de metano con CO₂ puede ser representado por la siguiente reacción:

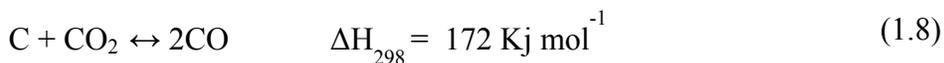


Dependiendo de las condiciones de operación la reacción de reformado de metano con CO₂ puede estar acompañada de varias reacciones secundarias, las cuales determinan la selectividad del proceso. Así a temperaturas inferiores a 800°C, es muy probable que ocurra la reacción inversa de desplazamiento con vapor de agua o RWGS (ec. 1.7) [9,12].



Por otro lado, bajo condiciones estequiométricas y a una temperatura inferior a 700°C, es probable la formación de depósitos de carbón a causa de la reacción de Boudouard (ec. 1.3). Sin embargo a altas temperaturas tiene lugar preferentemente la reacción inversa es decir la gasificación de carbón con CO₂ (ec. 1.8). A elevadas temperaturas el depósito de carbón se produce, pero a causa de la descomposición de CH₄ (ec. 1.2) [8,10,12]

Gasificación con carbón



Debido a la naturaleza endotérmica y reversible de este proceso, el reformado de metano con CO₂ puede usarse como almacenamiento energético y como sistema de transmisión de

energía química. La reacción se lleva a cabo usando energía solar o energía nuclear para dar lugar a H_2 y CO . La energía almacenada en forma de gas de síntesis podría transportarse por tuberías y liberarse por medio de la reacción inversa en cualquier otra localización y tiempo [12,14-16]. Por otro lado, el reformado seco también es una alternativa interesante en zonas donde la disponibilidad de agua es limitada [14]. Además, el reformado de metano con CO_2 podría resultar una opción económicamente atractiva en yacimientos petrolíferos, donde actualmente el gas natural se considera un residuo, y en los yacimientos remotos de gas natural, muchos de los cuales contienen grandes cantidades de CO_2 , que debe ser separado y almacenado antes de transportar el gas natural hasta otra ubicación. Por medio de este proceso, el CO_2 no tendría que ser eliminado [8,14,16-19]. De forma general, el reformado seco puede resultar viable siempre que haya una fuente de CO_2 disponible. Por ejemplo, en la industria petroquímica o metalúrgica, al procesar efluentes de gases ligeros con corrientes de CO_2 residuales, o en el tratamiento de biogás, resultante de la digestión anaerobia de residuos de vertederos e industriales [12,13,20,21]. El biogás contiene aproximadamente un 55-75% de CH_4 y un 25-45% de CO_2 , y puede contener trazas de N_2 , O_2 , H_2S o CO . Por lo tanto, el reformado de biogás es fundamentalmente el reformado de metano con CO_2 . El reformado de biogás a gas de síntesis, para la posterior producción de hidrógeno, se presenta como una opción más eficaz que la combustión en turbina para producir electricidad y llevar a cabo la electrólisis de agua, o más apto que la eliminación de CO_2 presente en el biogás seguido del reformado con vapor del metano separado. Además, el biogás presenta la ventaja frente al gas natural de ser una materia prima renovable, local y de bajo costo [13].

A partir de las ventajas que posee el reformado con CO_2 , en la industria esta reacción se ha incorporado en el proceso Calcor implementado por Caloric, para la obtención de CO [22] y en el proceso SPARG, implementado por Sterling Chemicals Inc. a finales de la década de 1980, para la producción de gas de síntesis con baja relación H_2/CO [23].

Por último, cabe mencionar el concepto de reformado mixto, es decir, la reacción simultánea de metano con CO_2 , H_2O y O_2 . La combinación de la reacción de reformado seco con el reformado con vapor y/o la oxidación parcial presenta varias ventajas frente a llevar a cabo cada uno de los procesos de forma individual: (i) la relación H_2/CO puede

ajustarse adecuando la relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ de la alimentación; (ii) la adición de cantidades moderadas de agentes oxidantes, como H_2O y O_2 , inhibe la formación de depósitos gracias a reacciones de gasificación; y, (iii) las necesidades energéticas del proceso se reducen al añadir O_2 , puesto que la oxidación parcial es exotérmica [12,17].

Mecanismo de reacción de reformado seco.

El reformado de metano ocurre conjuntamente con una serie de reacciones competitivas, por lo cual estudiar el mecanismo de reacción es algo complicado. Uno de los primeros mecanismos propuestos para describir el reformado seco de metano fue postulado por Bodrov y col. en 1967 [24].



En esta secuencia de reacciones propuesta alguna de las cuales no son reacciones elementales, * denota un sitio activo sobre la superficie del catalizador, \rightarrow denota una reacción irreversible y \leftrightarrow indica una reacción en equilibrio. En primer lugar, las moléculas de metano se disocian y se adsorbe sobre un sitio activo del catalizador y se produce la especie CH_2^* . Este es el paso determinante de la reacción. Subsecuentemente el CO_2 es convertido en agua por la reacción de RWSG. Finalmente el H_2O reacciona con la especie CH_2^* para producir H_2 y CO .

En particular, la ecuación 1.9 se ha señalado como la limitante de la velocidad de reacción en catalizadores dopados con metales como Ru, Rh y Pt. Solymosi y col.[25] señalaron que

la actividad y la desactivación de catalizadores con metales de transición decrece en el siguiente orden $Ru > Pd > Rh > Pt > Ir$, lo cual asociaron con la disociación de CO_2 , donde posiblemente el oxígeno que se absorbe sobre los sitios activos favorezca la disociación del metano hacia la formación de CO , disminuyendo la formación de carbono. Sin embargo, cálculos posteriores indican que la activación de metano con los átomos de oxígeno adsorbidos posee una barrera energética más grande que la disociación directa de CH_4 sobre los átomos de carbono, por lo que la segunda vía es más factible. Por tanto, el efecto de estos metales podría más bien estar asociado a la activación del metano. Un paso clave es la adsorción y disociación del metano sobre los sitios activos, generándose H_2 . Estudios con CD_4 sobre catalizadores del tipo Ni/SiO_2 y Rh/SiO_2 demostraron que este paso es el más lento y por tanto el determinante de la velocidad. Adicionalmente, estudios isotópicos con CD_4 y CH_4 demostraron la irreversibilidad de este paso. La interacción del CH_4 con la superficie de Ni en el plano (111) fue estudiada por Ceyer y col, los cuales postularon que la disociación de una molécula de metano transita por un paso de deformación de su geometría tetraédrica a una pirámide trigonal previamente a la activación de los átomos de H , por lo tanto a este paso se le atribuye la mayor contribución de energía para la activación del CH_4 .

Termodinámica del Reformado seco de metano.

Basadas en las ecuaciones (1.1) (1.2) (1.3) (1.5) y (1.6) la termodinámica del reformado seco de metano junto con las otras reacciones son mostradas en la figura 1.3.

Se puede ver que un incremento en la temperatura de reacción favorece los procesos de reformado de metano y la desproporción de metano. Sin embargo la reacción inversa de gas de agua y la reacción de Boudouard se ven favorecidas con la disminución de la temperatura. A una temperatura fija y con una relación $CH_4/CO_2 = 1$ la conversión es mucho mayor cuando se opera a muy baja presión total que a alta presión total [26]. Para la misma relación de alimentación la tendencia a la deposición de carbón se incrementa con el aumento de la presión total. A partir de esto se puede inferir que un incremento en CO_2 en la alimentación podría suprimir la formación de carbón a bajas temperaturas [12]. Se ha observado que siempre se produce H_2O en el sistema de reacción debido a la reacción de

RWGS y su concentración se incrementa tanto como se incrementa la concentración de CO_2 en la alimentación. La formación de H_2O conduce a una disminución en la concentración de H_2 respecto de CO . Esto sucede debido a que algo del H_2 formado en el reformado de metano es consumido debido a la reacción de RWGS.

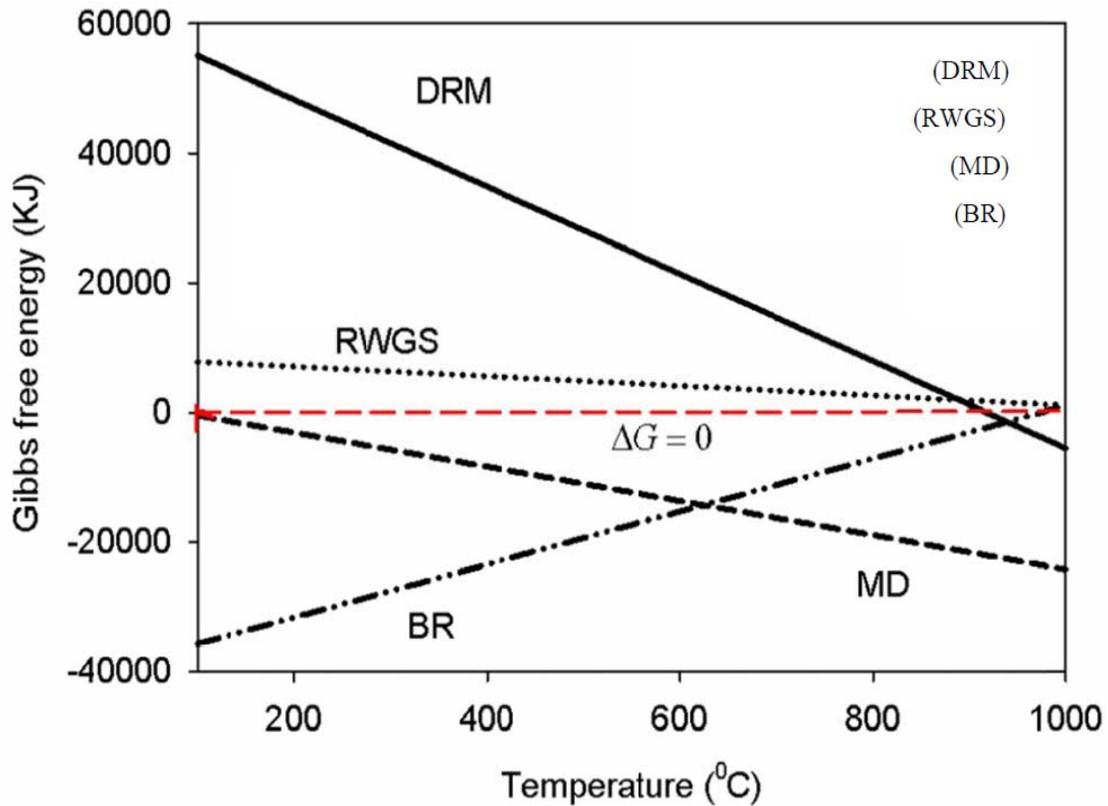


Figura 1.3. Variación de la energía libre de Gibbs con la temperatura para los procesos de reformado seco de metano (DRM) reacción inversa de gas de agua (RWGS) reacción de Boudouard (BR) y desproporción de metano (MD).

Por lo tanto como la cantidad de CO en el sistema se incrementa se favorece la tendencia a la formación de carbón por desproporción de CO (ec. 1.3). Además como la presión total se ha incrementado se favorece el alcance de la reacción de RWGS.

Termodinámica de equilibrio. Distribución de reactantes y productos.

La distribución de productos en el equilibrio fue determinada empleando el software HSC Chemistry 7 a 1 bar de presión, y se muestra en la figura 1.4.

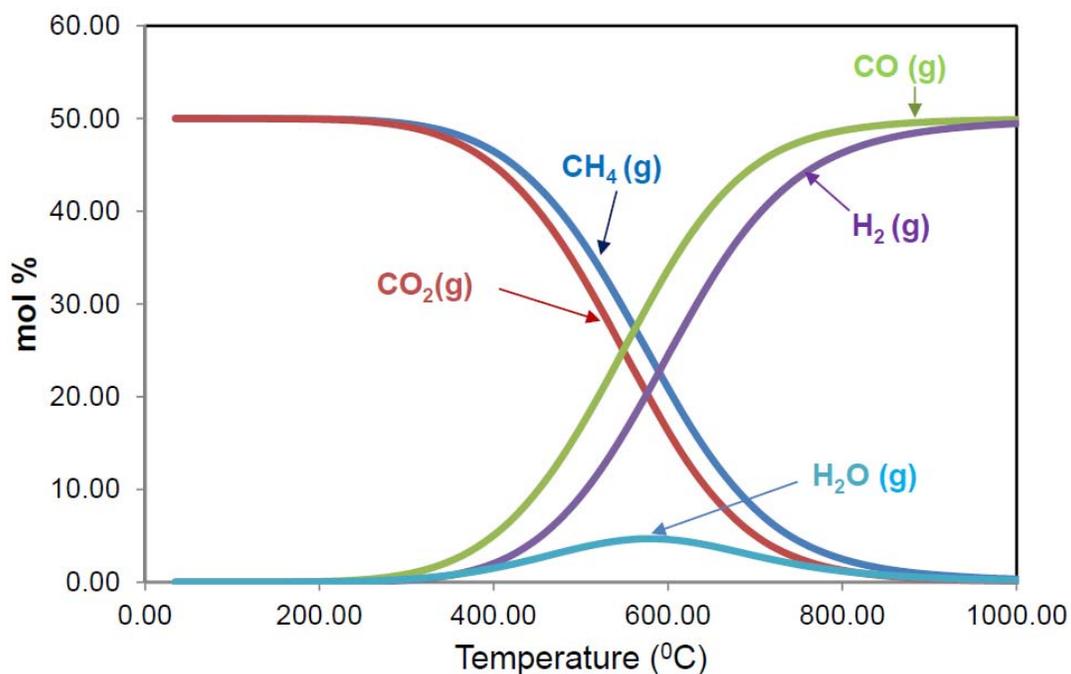


Figura 1.4. Composición de equilibrio con la temperatura predicha por el software HSC Chemistry asumiendo 1 kmol de reactivos (CH₄ y CO₂) a 1 bar de presión.

Estos cálculos fueron hechos mediante la minimización de la energía libre basados sobre 1Kmol de cada uno de los reactivos CH₄ y CO₂ forzando a la fase gaseosa que contiene H₂O, CO₂, CO, CH₄, y H₂ [27]. Los resultados muestran que los gases CH₄ y CO₂ decrecen con un simultáneo incremento de los productos (CO, H₂) por encima de los 300°C. La figura 1.4 también muestra que la termodinámica de equilibrio de reactivos y productos no cambia significativamente después de los 800°C. Esto sugiere que el reformado de metano se podría desarrollar a la temperatura de aproximadamente 800°C, donde la conversión de los reactivos y el rendimiento de H₂ y CO son máximos.

Referencias bibliográficas.

1. Osaki A., Aika K., Catalysis. Science and technology, Eds.J.R.Anderson y M.Boudouar, Springer Velag, 1(1981)106.
2. Nielsen A., Catal. Rev. Sci. Eng., 17(1981) 2323.
3. Oil Gas Journal 92(1992)38.
4. Maxwell I.E., Naber J.E., Catal. Lett. 12 (1992) 105.
5. Van der Drift, A., Van Ree, R., Boerrigter, H. Hermes, 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry, and Climate Protection, (2004) pp.2155-2157.
6. Rostrup-Nielsen, J.R. Sehested, J. Norskov, “Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming”. Adv. Catal., 47(2002)65-139.
7. I. Wender, “Reactions of synthesis gas”. Fuel Process. Technol., 48(1996)189-297.
8. Hu, Y.H., Ruckenstein, E. “Catalytic conversion of methane to synthesis gas and partial oxidation and CO₂ reforming”. Adv. Catal., 48(2004)297-345.
9. International Energy Agency, IEA. “Hydrogen production and storage. R&D priorities and gaps”. www.iea.org, 2005.
10. Ross, J.R.H. “Natural gas reforming and CO₂ mitigation”. Catal. Today, 100(2005) 151-158.
11. Ridler D.E., Twigg M.V., Catalyst handbook, Ed.M.V.Twigg (1989) pp. 225-282.
12. Wang, S., Lu, G.Q., Millar, G.J. “Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art”.Energy Fuels, 10(1996)896-900.

13. Muradov, N. "CO₂-free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrogen fuel". *Energy Fuels*, 12(1998)41-48.
14. Bradford, M.C.J., Vannice, M.A. "Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity". *Appl. Catal. A*, 142(1996) 73-96.
15. Xu, Z., Li, Y., Zhang, J., Chang, L., Zhou, R., Duan, Z. "Bound-state Ni species – a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming". *Appl. Catal. A*, 210(2001)45-53.
16. Zhang, X., Lee, C.S.-M., Mingos, D.M.P., Hayward, D.O. "Carbon dioxide reforming of methane with Pt catalysts using microwave dielectric heating". *Catal. Lett. B*, 88(2003) 129-139.
17. Bradford, M.C.J., Vannice, M.A. "CO₂ reforming CH₄". *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, 41(1999) 1-42.
18. Cheng, Z.X., Zhao, X.G., Li, J.L., Zhu, Q.M. "Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst". *Appl. Catal. A*, 205(2001)31-36.
19. Li, M.-w., Xu, G.-h., Tian Y.-l., Chen, L., Fu, H.-f. "Carbon dioxide reforming of methane using DC corona discharge plasma reaction". *J. Phys. Chem. A*, 108(2004)1687-1693.
20. Bermúdez, J.M., Fidalgo, B., Arenillas, A., Menéndez, J.A. "Dry reforming of coke oven gases over activated carbon to produce syngas for methanol". *Fuel*, 89(2010)2897-2902.
21. Domínguez A., Fernández Y., Fidalgo B., Pis J.J., Menéndez J.A., "Biogas to syngas by microwave-assisted dry reforming in the presence of char". *Energy Fuels A*, 21(2007) 2066-2071.
22. Teuner S., Neumann P., Von Linde F., "CO through CO₂ reforming. The Calcor Standard and Calcor Economy processes". *Oil Gas European Magazine*, 27(2001)44-46.

producción de gas de síntesis.

23. Udengaard N.R., Hansen H.B., Hanson D.C., Stal, J.A. "Sulphur passivated reforming process lowers syngas H₂/CO ratio". Oil Gas J., 90(1992)62-67.
24. Bodrov I.M., Apel'baum L.O., Temkim M.I., Kinet. Kataliz 84(1967)821.
25. Solymosi F., Kutsan G., Erdohelyi A., Catal. Lett. 11(1991)21.
26. A.M. Gadalla and B. Bower, Chem. Eng. Sci., 43 (1988) 3049.
27. Sarthak Gaur, Tesis de Maestría, M.S. University of Missouri-Rolla, EEUU, 2011.

Capítulo 2

Catalizadores en este proceso

2.- CATALIZADORES EN ESTE PROCESO.

2.1.- Introducción.

En este capítulo se analizará el estado del conocimiento en lo que respecta al desarrollo y funcionamiento de catalizadores para la obtención de gas de síntesis a partir de metano.

En una primera instancia se discutirán las propiedades generales de los sistemas catalíticos conocidos para este proceso. Luego se analizará el modo de preparación, comprendiendo al soporte y la fase activa. Posteriormente se analizarán las diferentes vías de desactivación de los catalizadores, poniendo especial énfasis en el proceso de deposición de carbón y el sinterizado metálico. Finalmente se plantean los objetivos del presente estudio.

2.2.- Propiedades catalíticas fundamentales.

Para el diseño y selección de un catalizador se deben tener en cuenta un conjunto de propiedades fundamentales, debido a la importancia que adquieren en la performance del sistema. Estas propiedades pueden dividirse en dos grandes grupos, que involucran áreas del conocimiento de la fisicoquímica y de la mecánica.

Las propiedades fisicoquímicas más importantes son las siguientes:

- * Actividad: relacionada con la velocidad de reacción química o consumo de metano.
- * Selectividad: esta relacionada al rendimiento y refleja la contribución relativa de las reacciones secundarias frente a la deseada o principal
- * Estabilidad: Cuando un catalizador opera en un proceso continuo, la estabilidad química es una propiedad de especial interés y esta referida al mantenimiento durante el periodo de operación, de niveles de actividad y selectividad considerados como adecuados. La

estabilidad es función directa de la velocidad de desactivación. En un proceso que opera a elevadas temperaturas y con hidrocarburos como reactivos principales, las fuentes de desactivación catalítica más importantes son tres: a) formación de carbón debido a reacciones de craqueo y polimerización, lo cual conduce al bloqueo de los sitios activos y la probable destrucción de la textura del catalizador; b) envenenamiento por reactivos, productos o componentes presentes en la alimentación (azufre y sus derivados); c) la fase activa del catalizador puede sinterizarse debido a los altos niveles térmicos (mayores a la temperatura de Tamman) lo que produce una disminución de la superficie catalíticamente activa.

* Regeneración: una vez que se alcanza un nivel de desactivación elevado, los catalizadores deben ser regenerados o reemplazados. La regeneración es un tema de gran interés en el ámbito comercial, sin embargo los mecanismos principales que la gobiernan son poco conocidos. Para los sistemas estudiados en este trabajo se pueden distinguir, por su naturaleza dos tipos de regeneraciones posibles: a) eliminación de compuestos tóxicos de azufre; b) eliminación del coque formado.

Las propiedades mecánicas más importantes en los catalizadores son:

- * Resistencia a la abrasión
- * Resistencia mecánica
- * Morfología

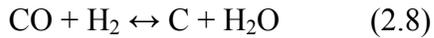
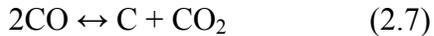
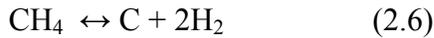
En general, cada una de las propiedades citadas tiene características de condición necesaria para el empleo del catalizador a nivel industrial.

A su vez también debe tenerse en cuenta que cuando se diseña un catalizador, se le agregan otras condiciones como el costo del producto final y la originalidad, con el objeto de que el catalizador pueda ser explotado legalmente a través de licencias o patentes.

2.3.- Reformado del gas natural.

Análisis de las reacciones.

La producción de gas de síntesis a partir de gas natural se puede representar por el siguiente conjunto de reacciones:



Las ecuaciones (2.1) y (2.2) son tomadas como las principales para el reformado con vapor de agua, las (2.2) y (2.3) son las más importantes para el reformado de metano con CO_2 y las (2.2), (2.4) y (2.5) en la oxidación parcial de metano. Es obvio que, con excepción de las (2.4) y (2.5) que pueden ocurrir en presencia de oxígeno, las demás son posibles en todos los casos, dado que, salvo el oxígeno, los componentes son comunes a todos los procesos. Las ecuaciones (2.6), (2.7) y (2.8) son siempre no deseables y, en la medida de lo posible, deben ser impedidas termodinámicamente o inhibidas cinéticamente.

Análisis de los soportes.

La elección del soporte para ser utilizado en las reacciones de reformado ($T > 700^{\circ}\text{C}$) lleva a la necesidad de operar con materiales que sean estables a elevada temperatura y presión y que presenten una resistencia mecánica elevada.

La tabla 2.1 presenta algunas propiedades texturales típicas de estos soportes.

Tabla 2.1. Propiedades texturales.

	SiO ₂	γ-Al ₂ O ₃	α- Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄
Sg m ² g ⁻¹	50-500	100-200	0.1-5	5-30
Vp cm ³ g ⁻¹	0.5-1.0	0.5-1	0.1-0.2	0.25-0.40

A continuación se referirá con mayor detalle a las alúminas, debido a que el objetivo central de este estudio son catalizadores que utilicen estos soportes.

El termino alúmina se usa para identificar algunas de las formas cristalinas de óxidos de aluminio (Al₂O₃), hidróxido de aluminio (Al (OH)₃) o hidróxido-óxido de aluminio (AlO (OH)).

Las alúminas encontradas en la naturaleza se presentan como hidróxidos u óxidos minerales hidratados (bauxita) los que a partir de procesos de hidrotratamientos son transformados en gibbsita o bayerita. Posteriormente estos materiales (gibbsita o bayerita) se transforman en diferentes tipos de óxidos hidratados, en función de la temperatura de tratamiento, del tiempo de exposición, y de la atmósfera existente, desarrollándose distintas fases, acompañadas de la eliminación de agua. Estas fases son denominadas alúminas de transición, donde cada una de ellas presenta determinadas propiedades características, como estructura cristalina, superficie específica, tamaño de grano etc.

En el esquema de la figura 2.1 se presenta la secuencia de las alúminas de transición en función de la temperatura de tratamiento. Esta secuencia no solo está determinada por el mineral precursor, sino también por la atmósfera existente, la velocidad de calentamiento y la presencia de impurezas.

La boehmita es el precursor más utilizado para la obtención de soportes de catalizadores, encontrándose disponible comercialmente con niveles de alta pureza. La γ - Al_2O_3 es la forma derivada con mayor aplicación industrial, además de la η - Al_2O_3 y la α - Al_2O_3 que también son de interés comercial

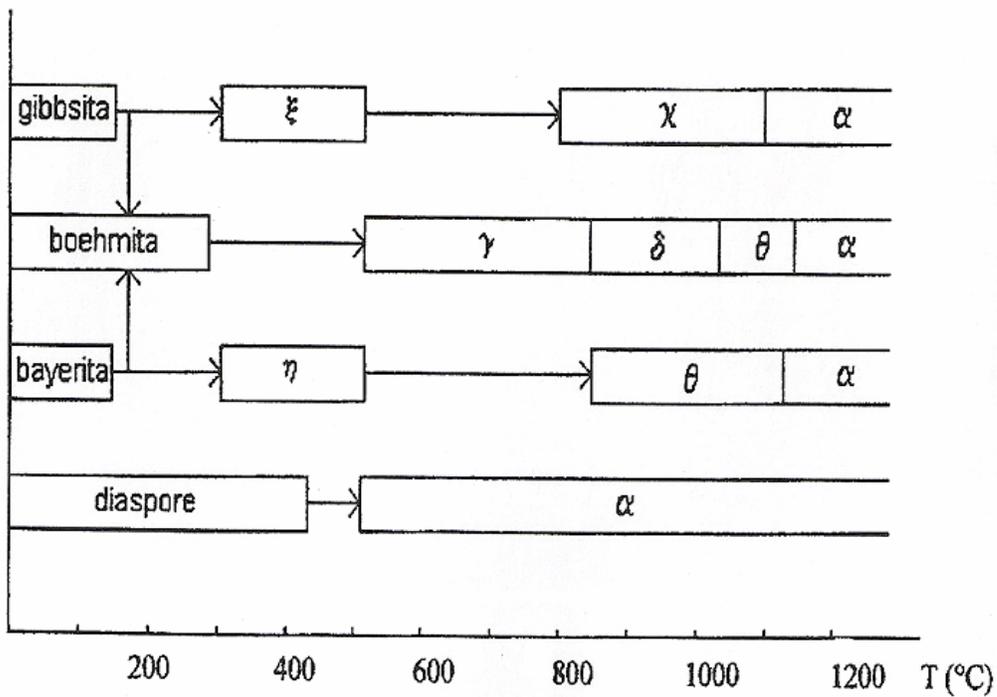


Figura 2.1. Secuencia de transición de las alúminas en función de la temperatura.

La γ - Al_2O_3 y la η - Al_2O_3 son sólidos de baja cristalinidad con iones Al^{+3} ocupando posiciones tetraédricas y octaédricas en la red cúbica densa de iones O^{2-} . Salvo la acidez, presentan propiedades similares: altas superficies específicas ($100\text{-}200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) y aceptables volúmenes de poro ($0.5\text{-}1.0\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$). Estas alúminas no son térmicamente estables por encima de 700°C lo que no es compatible con la severidad de los procesos de reformación.

En presencia de iones metálicos, del tipo bivalentes M^{+2} ocupando huecos tetraédricos, se forman óxidos mixtos de elevada estabilidad (espinelas del tipo $M^{+2}Al_2O_4$, por ejemplo aluminato de níquel).

La $\alpha-Al_2O_3$ se obtiene por tratamiento térmico de los precursores (generalmente gibbsita) a temperaturas superiores a $1000^\circ C$. Luego de la eliminación total del agua se forma una estructura muy estable donde los iones Al^{+3} ocupan posiciones octaédricas en el empaquetamiento denso. Estos sistemas presentan bajas superficies específicas (normalmente inferiores a $5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), bajos volúmenes de poro (en el orden de $0.15\text{-}0.25\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) y son altamente inertes, por lo que se utilizan también en reacciones exigentes en selectividad, por ejemplo la hidrogenación selectiva; además de los demás casos de sistemas operando a altas temperaturas (oxidaciones, reformación de hidrocarburos). Dadas las propiedades químicas y mecánicas de la $\alpha-Al_2O_3$, los soportes basados en este material son los preferencialmente elegidos para el proceso de reformado de metano.

2.3.1.- Catalizadores para el reformado de metano con vapor de agua (SR).

El reformado de gas natural con vapor de agua ha sido el proceso más estudiado y el más empleado para producir gas de síntesis. Los metales del grupo VIII de la tabla periódica son todos activos para el reformado de gas natural con vapor de agua. Rostrup-Nielsen, ha establecido un orden específico de actividades, basado en la superficie metálica accesible: $Rh, Ru > Ni, Pd, Pt > Re > Co$.

Los metales nobles presentan altos niveles de actividad, pero son de elevado costo para los fines comerciales y de una disponibilidad limitada. Con algunas excepciones, el níquel se ha reconocido como el más adecuado para ser utilizado como catalizador, debido a que presenta un aceptable nivel de actividad y resulta accesible desde el punto de vista económico.

En la década de los años 1960 y 70, los catalizadores utilizados para el reformado de metano con vapor de agua se basaron en sistemas coprecipitados de níquel y aluminio; un

excelente trabajo de revisión sobre este tipo de sistemas fue realizado por Ross, 1983 [1]. Los catalizadores obtenidos por coprecipitación, presentan una fuerte interacción entre ambos metales, lo que parece jugar un papel importante en el retardo del mecanismo de sinterizado. La principal desventaja que presentan estos catalizadores es la menor resistencia mecánica, en relación a los sistemas soportados y la pérdida de fase activa al resultar ocluida por el sólido en su interior (fase “bulk”).

A partir de los años 1980 comenzaron a ser utilizados los catalizadores de níquel sobre soportes preformados (monolitos). Con posterioridad, en las formulaciones de estos catalizadores se introdujeron elementos alcalinos, tales como K, Mg y Ca. Estos metales alcalinos parecen permitir una mejor remoción del carbono superficial depositado durante la reacción, lo que lleva a una operación más estable.

2.3.2.- Catalizadores para la oxidación parcial de metano (POM).

La mayoría de los estudios han sido realizados usando reactores de lecho fijo microcatalíticos a presión atmosférica, reactores de lecho fluidizado y reactores de lecho fijo con catalizadores monolíticos o tipo “honeycomb”.

Los trabajos pioneros en oxidación parcial de metano a gas de síntesis fueron de Pettre y colab., 1946 [2], empleando un catalizador de 10% de Ni/ γ -Al₂O₃, trabajando a 750-900°C. Los perfiles de temperatura a lo largo del lecho catalítico, sugerirían una reacción exotérmica inicial seguida de una etapa endotérmica. El proceso exotérmico fue atribuido a una combustión total del 25% del CH₄ alimentado y el proceso endotérmico siguiente fue explicado sobre la base del reformado del metano con H₂O y CO₂ producidos en la primera etapa.

Posteriormente, en el trabajo de Huszar y colab., 1971[3], se observa que el catalizador puede desactivarse en una atmósfera oxidante, llevando a la formación de la espinela NiAl₂O₄ que resulta inactiva para la reacción POM. Estos autores concluyen que, en las condiciones experimentales correspondientes a este trabajo, la cinética esta dominada por la

velocidad de difusión del O_2 a través de la película gaseosa circundante a la partícula de catalizador y que la formación de gas de síntesis requiere la presencia de Ni metálico.

La contribución hecha por Ashcroft y colab., 1990 y 1991, y Vernon y colab., 1990 y 1992[4-7] con estudios de óxidos mixtos de Ru y varias tierras raras, de fórmula general $Ln_2Ru_2O_7$, concluyen que el componente activo del catalizador es la fase metálica. Esto fue confirmado por Poirer y colab., 1992 para sistemas $Pr_2Ru_2O_7$ [8].

Slagtern y colab., 1998 [9] investigaron sobre sistemas de Fe, Co y Ni soportados sobre una $\theta-Al_2O_3$ modificada por La. Los catalizadores en estado oxidado muestran que los de Fe fueron claramente los más activos para la oxidación total, comparados con los catalizadores basados en Ni y Co. Catalizadores de Rh, Ru y Ni soportados sobre sílice ensayados a $600^\circ C$ con tiempos de contacto de 0.15s, presentan conversiones cercanas al 90%, en los trabajos de Nakamura y colab., 1993 [10].

Catalizadores a base de Ni mostraron un incremento en la resistencia a la formación de carbón por el agregado de Mg, Cr, y La [11].

2.3.3.- Catalizadores para el reformado con CO_2 .

Para la reacción de reformado con CO_2 , se han reportado catalizadores principalmente basados en metales nobles [5,12] y metales de transición como Níquel y Cobalto [13,14]. En la mayoría de los trabajos referidos a este tipo de catalizadores el objetivo principal es lograr una mayor estabilidad, como consecuencia de una disminución de la desactivación de los materiales por deposición de carbón.

En el trabajo reportado por Ferreira –Aparicio y colab., 1999[15], estudian sistemas de Ru soportados sobre sílice que muestran una rápida desactivación, atribuida a altos tiempos de contacto de los intermediarios de carbón superficial, favoreciendo de esta manera las reacciones de polimerización y grafitización. Mejores resultados, en lo que respecta a estabilidad, se obtienen con los soportes grafito y alúmina.

Catalizadores de Ir/Al₂O₃ [7] y de Ir o Ru soportados sobre Eu₂O₃ [8] se han mostrado como materiales con buena actividad y con baja velocidad de formación de carbón.

Otra alternativa propuesta por Rostrup-Nielsen [16], consiste en realizar un pasivado en los catalizadores de Ni, por un control de “ensambles” sobre la superficie parcialmente sulfurada. En estos catalizadores, los sitios responsables de la formación de carbón son destruidos, pero se conservan accesibles para las reacciones de reformado. La velocidad de formación de carbón disminuye más que la de reformado, indicando que los ensambles requeridos para el reformado son menores que los requeridos para la deposición de carbón. El efecto del azufre sería de naturaleza geométrica, siendo el modo de acción similar a lo que ocurre en muchos sistemas bimetálicos [17].

Otras modificaciones reportadas, siempre tendientes a disminuir la desactivación por carbón consisten en el empleo de soportes de alúmina modificados por Ca, Li y K [18].

Catalizadores de Ni/Al₂O₃ promovidos por CeO₂ (1-5% p/p) presentaron muy buena estabilidad frente a la deposición de carbón, adjudicando estas ventajas a las propiedades oxidativas del CeO₂ [19], lo que provocaría una mayor velocidad de gasificación del carbón superficial. El agregado de CeO₂ en catalizadores de Pd/α-Al₂O₃ seguido por pretratamiento a alta temperatura en aire e H₂ prácticamente elimina la deposición de carbón y reduce el proceso de sinterizado metálico [20].

En el trabajo de Choi y colab. [21] catalizadores de Ni/Al₂O₃ fueron modificados por la adición de Co, Cu, Zr, Mn, Mo, Ti, Ag y Sn, resultando que solo los catalizadores promovidos por Mn lograron disminuir la cantidad de carbono depositado, sin afectar la actividad reformadora.

2.4.- Desactivación de los catalizadores.

La estabilidad del catalizador está directamente relacionada a la tendencia a sufrir fenómenos de desactivación. La desactivación es una subdisciplina importante en la ciencia

de la catálisis. Hay tres caminos principales que llevan a la desactivación de los catalizadores en el reformado de gas natural: envenenamiento por compuestos de azufre, sinterizado del soporte y fase activa y formación de carbón [22].

2.4.1.- Desactivación por envenenamiento por azufre.

Los metales de transición, y en este caso nuevamente el níquel de manera muy especial, forman especies superficiales muy estables con compuestos de azufre, aun en muy pequeñas concentraciones. Entre estos compuestos se puede mencionar el H_2S , CS_2 , $MeSH$, $EtSH$, Me_2S , tiofeno, CoS [23,24]. Si bien todos los procesos industriales cuentan con equipos previos de tratamiento para eliminar estos componentes, siempre presentes en corrientes de hidrocarburos, composiciones de pocas ppm pueden acortar drásticamente la vida útil de los catalizadores. El envenenamiento de metales por compuestos de azufre ha sido extensamente estudiado, existiendo excelentes trabajos de revisión [23,24].

En el caso específico de la quimisorción de H_2S sobre níquel, el calor de adsorción es del orden de 150 KJ mol^{-1} , mientras que el calor de reacción para la formación de sulfuro de níquel másico es de 80 KJ mol^{-1} . Esto significa que una vez formado el sulfuro de níquel superficial es un sistema tan estable que impide cualquiera de las transformaciones químicas que forman parte de un ciclo catalítico; aun más, una vez que se forma una monocapa de esta naturaleza resulta imposible formar la fase de sulfuro másico; quedando el sitio activo en esas condiciones completamente envenenado. El sulfuro másico tiene actividad catalítica para muchas reacciones, el sulfuro superficial no posee actividad alguna; concentraciones en H_2S del orden de 50ppm en H_2 son capaces de cubrir y envenenar en un 100% la superficie del níquel [25].

Los compuestos superficiales entre el níquel y el azufre son tan estables, que la fase inicial de níquel metálico libre de S no puede ser regenerada por tratamientos con oxígeno, hidrógeno o siguiendo ciclos hidrógeno-oxígeno. Solamente en presencia de vapor de agua,

y para temperaturas superiores a 800°C es posible recuperar un 50% de la actividad de la fase metálica inicial [26].

El diseño de catalizadores a base de Ni, resistentes y tolerantes al envenenamiento por azufre, representa un gran desafío.

2.4.2.- Desactivación por sinterizado.

La desactivación térmica es uno de los principales problemas en los catalizadores metálicos soportados cuando se opera a altas temperaturas. Esta desactivación es el resultado de diferentes mecanismos [27].

- a) pérdida de superficie metálica por un aumento del tamaño de los cristales de la fase activa.
- b) disminución del área superficial del soporte por colapsamiento del mismo.
- c) reacciones y/o transformaciones de la fase activa hacia fases no catalíticas.
- d) pérdida del material activo por vaporización o volatilización.

El mecanismo de sinterizado responde a muy complejos fenómenos físicos y químicos que incluyen , disociación/emisión de átomos metálicos a partir de pequeños cristales, difusión superficial, nucleación de partículas, formación de fases cuasilíquidas, captura de átomos por metales, vaporización de metales, volatilización de metales por complejos, coalescencia de dos partículas.

La coalescencia entre dos partículas puede ser representada a su vez por varios mecanismos de transferencia de materia (figura 2.2):

- 1) Difusión superficial; 2) difusión de red; 3) transporte de vapor; 4) difusión de bordes de grano; 5) difusión de red a través de dislocaciones [28].

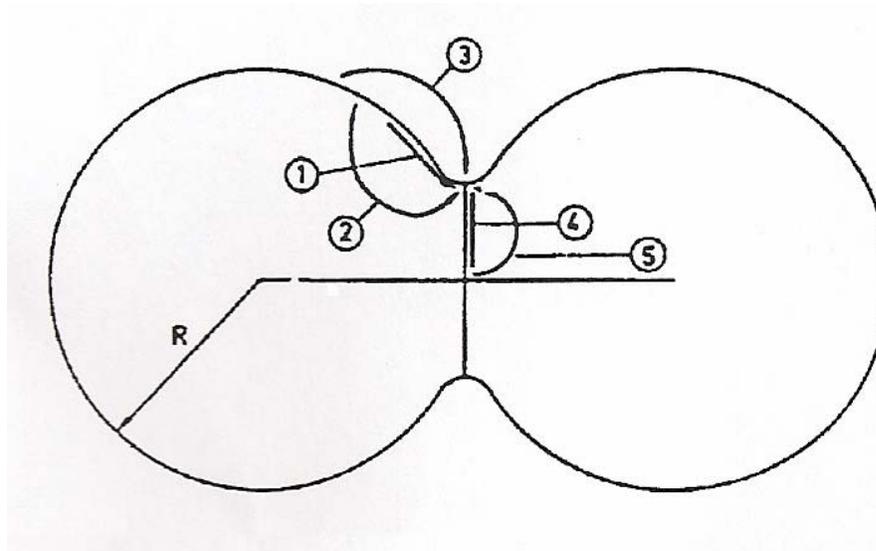


Figura 2.2. Mecanismos de sinterizado entre dos partículas.

Existe un número muy importante de variables que han sido identificadas jugando un papel en los mecanismos de desactivación. Resulta elemental, dado que el sinterizado es una forma de desactivación térmica, que la temperatura es la variable mas importante en la promoción de estos mecanismos. Existe un nivel térmico donde se desarrollan propiedades de tipo de fase líquida y donde los fenómenos de migración comienzan a ser importantes, siendo de aproximadamente el 40% de la temperatura de fusión (417°C para el Ni), llamado “Temperatura de Tamman”. La atmósfera puede tener influencia significativa, la presencia de hidrogeno y vapor de agua favorecen esta migración [29].

La estabilidad térmica de los metales está, por lo tanto, ligada a la temperatura de fusión y los calores de sublimación y vaporización. A mayores valores de estas propiedades termodinámicas, mayor dificultad para sinterizar; es así que se establece un orden decreciente en estabilidad para los metales [30].



En sistemas soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en atmósfera de hidrógeno, esta secuencia de estabilidad se cumple muy bien, observándose para los metales nobles el orden: Ru>Ir,

Rh>Pt. En el caso del Ni y el Pt sobre γ -Al₂O₃ el orden en cambio se invierte, el Ni es más estable térmicamente que el Pt, probablemente debido a una mayor interacción metal-soporte, que se genera durante la etapa de impregnación. De la misma manera se explica la mayor estabilidad de catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ frente a Ni/ SiO₂.

Con respecto a la α -Al₂O₃ como soporte, si bien existen pocos estudios profundos [31], las propiedades que presenta sugieren una escasa resistencia intrínseca al desarrollo de este fenómeno para la fase metálica. La α -Al₂O₃ posee muy baja superficie, es poco rugosa y no expone grupos oxidrilos, lo que elimina la disponibilidad de sitios de adsorción o intercambio iónico favorables para el logro de una buena interacción precursor-soporte, tal como ocurre con la γ -Al₂O₃ o la sílice. Resulta evidente que la desactivación térmica es un inconveniente que aparece como difícil de resolver para algunos de los catalizadores empleados en el reformado de metano.

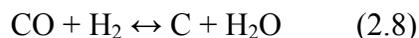
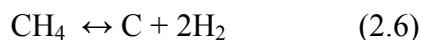
En el trabajo de revisión de Bartholomew [28] se dan una gran cantidad de parámetros cinéticos, para diferentes catalizadores, fundamentalmente de Ni y Pt sobre distintos soportes. Se observa una amplia distribución de energía de activación, aun para catalizadores del mismo tipo (diferencias del orden de 100 KJ mol⁻¹, en algunos casos).

Estos resultados están ligados al complejo mecanismo que gobierna el proceso de sinterizado, donde pequeños cambios en cualquiera de las etapas intermedias en la formulación del catalizador, pueden modificar la importancia relativa de algunos de los procesos con relación a otros.

Para concluir, el mecanismo de sinterizado es de gran importancia, con respecto a la desactivación de catalizadores de Ni soportados para la reformación de hidrocarburos a gas de síntesis. Si bien el fenómeno se lo puede evaluar muchas veces de manera solo cualitativa, resulta claro que para estos materiales las variables de mayor influencia son: la atmósfera, la interacción metal-soporte, la temperatura y el agregado de aditivos [26,32].

2.4.3.- Desactivación por formación de carbón.

En todos los procesos mencionados para la obtención de gas de síntesis, reformado con vapor de agua o dióxido de carbono o reformado por oxidación parcial de metano, es posible la formación de carbón sobre los metales de transición responsables de la fase activa, según las ecuaciones (2.6), (2.7) y (2.8).



El depósito de carbón es un serio problema operacional, debido a la formación de una película no reactiva que desactiva la fase metálica superficial, y/o de una estructura de carbón filamentosos (denominadas “wisker”), que causan la rotura de la pastilla de catalizador y el taponamiento del reactor [33,34].

Estudios llevados a cabo por Rostrup Nielsen [34]; demostraron que las constantes termodinámicas de equilibrio para las ecuaciones (2.6) y (2.7) son cercanas a las predichas tomando como base el grafito, aunque siempre algo menores, esto permitió establecer la naturaleza grafitica de las especies de coque formadas y también puso en evidencia que el mecanismo de formación es similar, para las diferentes reacciones conducentes a carbono. La diferencia observada en la constante de equilibrio con referencia al grafito llevo a corregir la variación de energía libre por un factor entre 2 y 8 Kj.mol^{-1} .

Teniendo en cuenta estas desviaciones, en el diagrama ternario C-H-O presentado en la figura 2.3, donde se muestra la zona de posible formación de carbono, la curva basada en la actividad del grafito es corregida por el citado cambio en la energía libre (curva denominada carbono amorfo). Demicheli y colab., 1991[35], mostraron que en el caso de la

deposición a partir de metano, sobre catalizadores de Ni-Ca-Al, el paso determinante del mecanismo cinético es similar a la propuesta por Armor y colab., 1999[36], para el reformado de metano con vapor a gas de síntesis; adsorción disociativa en un sitio activo compuesto por un conjunto de varios átomos de Ni, energía de activación de 88 KJmol^{-1} .

Esto sugiere que las primeras etapas del reformado y de la formación de carbón pasan por intermediarios idénticos, fuertemente insaturados en carbono, los que en presencia de un componente capaz de gasificar el depósito, tal es el caso del CO_2 y H_2O se convierten en gas de síntesis ($\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$; $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$). En el caso en que estos compuestos gasificantes (CO_2 y H_2O) se encuentren en defecto o no sean suficientemente activos, la velocidad de depósito resulta mayor que la de gasificación, y el sistema evoluciona a la formación de especies gráficas. En esa publicación también se demuestra la existencia mayoritaria de un carbono de tipo gráfico filamentoso, no desactivante y de otro tipo de carbono de naturaleza encapsulante, que resulta desactivante.

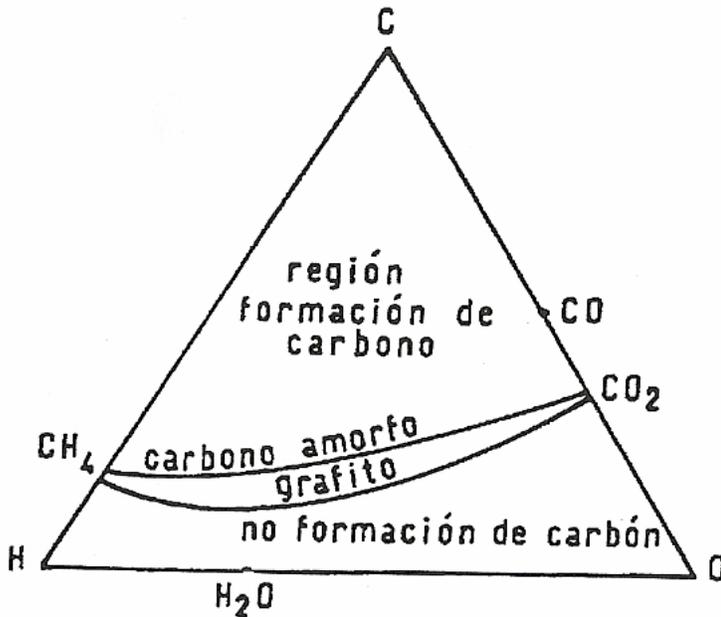


Figura 2.3. Diagrama ternario C-H-O

En otros trabajos, Duprez y colab., 1990, [37]; establecieron a partir de la reacción del ciclopentano sobre catalizadores de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ que la génesis del carbono filamentoso pasa

por las siguientes etapas: descomposición del hidrocarburo sobre la superficie metálica, migración del carbono a la base de la partícula, reconstrucción de la partícula y segregación del carbono en laminas gráficas dando lugar al filamento y finalmente al encapsulamiento del níquel por exceso de carbono. En el mismo trabajo se demostró que la velocidad de deposición de carbón disminuye: i) con la dispersión (partículas en el orden de 10nm o menores son incapaces de formar carbón filamentosos), ii) con la interacción metal –soporte y iii) con la presencia de alcalinos o alcalinos térreos (K,Ca).

Otros óxidos han sido probados como retardadores en la formación de coque. El agregado de óxido de magnesio a catalizadores de níquel soportados, limita el fenómeno de coqueo debido principalmente a la formación de soluciones sólidas de NiO-MgO, aunque no se ha podido explicar como actúa la solución sólida. La contribución de estos sólidos en la adsorción del agua no debe descartarse; facilitando la velocidad de gasificación, según lo propuesto por Demicheli y colab., 1994[38].

El efecto de estos óxidos sobre la interfase metal soporte, jugaría un papel importante en el mecanismo de desarrollo del filamento gráfico.

Algunos trabajos recientes han demostrado que el agregado de pequeñas cantidades de MoO₃, disminuye notablemente la velocidad de formación de carbón en los procesos de reformado de metano con vapor de agua o dióxido de carbono, sin afectar notablemente la actividad de las reacciones principales [39,40]. La adición de Co sobre catalizadores de NiO/Yb₂O₃, NiO/ThO₂ y NiO/ZrO₂, realizada por Choudhary V. y colab., 1997[41], muestra una drástica reducción en la velocidad de formación de carbón.

Para el caso de la oxidación parcial de metano y el reformado con dióxido de carbono, la tendencia a la formación de carbón es determinante y muy difícil de evitar. El reformado con CO₂, operando en relaciones estequiométricas CH₄/CO₂= 1, corresponde a composiciones donde las reacciones de formación espontánea de carbón son termodinámicamente posibles.

En el caso de la oxidación parcial de metano a gas de síntesis, se ha mencionado que la estequiometría O₂/CH₄ esta siempre en el orden de 0.5 o menor, lo que sitúa en la zona termodinámica de formación de carbón, por lo tanto la única solución posible es la

inhibición cinética. Los precursores de la fase metálica pueden llegar a tener una marcada influencia en la inhibición cinética. Wang y colab., 1998[42], reportaron que la deposición de carbón sobre catalizadores de Ni derivados de diferentes precursores inorgánicos (nitratos y cloruros) fue mas severa que en los catalizadores derivados de precursores orgánicos. La naturaleza de los carbonos depositados fue diferente, siendo más desactivante las especies encontradas en los catalizadores vía compuestos orgánicos.

Debido a que no es posible evitar completamente el fenómeno desactivante, se convierte en un serio problema para el desarrollo de este proceso a partir del uso de catalizadores a base de níquel.

La regeneración de catalizadores a base de níquel desactivados por depósito de carbón, ha merecido poca atención en la bibliografía disponible. Escasos trabajos pueden citarse, entre ellos algunos resultados obtenidos por nuestro grupo de trabajo [17], donde se ha observado que la eliminación de carbón formado a partir del craqueo de metano, es posible por tratamiento del catalizador coqueado en H_2 , H_2/H_2O u O_2 . Niveles de actividad comparables a los de los catalizadores frescos fueron alcanzados solo en el caso de la regeneración en oxígeno [40].

Referencias bibliograficas.

1. Ross J., Catalysis Royal Soc. of Chem., 7(1983)1.
2. Pettre M., Eichner C., Perrim M., Trans. Faraday Soc., 43(1946)335.
3. Huszar K., Racz G., Szekely G., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 70(1971)287.
4. Ashcroft A.T., Cheetman A.K. Foord J.S., Green M.L., Grey C.P., Murell A.J., Vernon P.D.F., Nature, 344(1990)319.
5. Ashcroft A.T., Cheetman A.K., Green M.L., Vernon P.D.F., Nature, 352(1991)225.
6. Vernon P.D.F., Green M.L., Cheetman A.K., Ashcroft A.T., Catal. Lett., 6(1990)181.

7. Vernon P.D.F., Green M.L., Cheetman A.K., Ashcroft A.T., *Catal. Today*, 13(1992)417
8. Poirier M.G., Jean G., Poirier M.P., *Stud.Surf. Sci. Catal.*, 73(1992)359.
9. Slagtern A., Swaan H., Olsbye U., Dahl I., Mirodatos C., *Catal. Today* 46(1998)107.
10. Nakamura S., Umeda S., Kubushito K., Kunimori K., *J.Jpn. Petrol. Inst.*, 36(2) (1993)97.
11. Cheng, Z.X., Zhao, X.G., Li, J.L., Zhu, Q.M. "Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst". *Appl. Catal. A*, 205(2001)31-36.
12. Richardson J.T., Priyatadar S.A., *Appl. Catal.*, 61(1990)293.
13. Gadalla A.M., Sommer M.E., *Chem, Eng, Sci*, 44(1989)2825.
14. Yamazaki O., Nozaki T., Omata K., Fujimoto K., *Chem.Lett.* 10(1992)1953.
15. Ferreira –Aparicio P., Marquez Alvarez C., Rodriguez Ramos I., Y. Schuurman, Guerrero –RuizA., Mirodatos C., *J.Catal.* 184(1999)202.
16. Rostrup-Nielsen, J.R., Sehested, J., Norskov, J.K. "Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming". *Adv. Catal.*, 47(2002)65-139.
17. González M.G., Ponzi E.N., Ferretti O.A., Quincoces C.E., Marecot P., Barbieri., *Adsorption, Science and technology* 18(6)(2000)541.
18. Mirzabekova S., Mamedov A., KrylovV., *Kinet. Katal.* 33(1992)591.
19. Wang, S., Lu, G.Q., Millar, G.J. "Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art". *Energy Fuels*, 10(1996)896-904.
20. P.Schultz, M.G.González, C.E.Quincoces, C.E.Gigola, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44(2005) 9020.
21. Choi J., Moon K., Kimm Y., Lee J., Kim CH., Trimm D., *Catal Lett.* 52(1998) 43.
22. Bartholomew C., Sorensen W., *J. Catal.*, 81(1983)131.

23. Ferretti O.A., Farina I.H., *Procesos*, 91(1982)13.
24. Alstrup I., Rostrup-Nielsen J., Roen S., *App. Catal.*, 119(1989)97.
25. Ferretti O.A., Marecot P., Demichelli M., Gonzalez M., Duprez D., Barbier J., *Bull.Soc.Chim. Fr.*, 127(1990)347.
26. Barbier J, “Deactivation and poisoning of catalysts”, Ed.J. Oudar, H. Wise, Marcel Dekker, 21(1985)141.
27. Hang H.Y., Ruckenstein E., *Appl. Catal.A*, 204(2000)143.
28. Bartholomew C., *Appl. Catal.A*, 107(1993)1.
29. Ashby M. F., *Acta Met.*, 22(1974)275.
30. Kuo H., Ganesan P., De Angelis R.J., *J. Catal.*, 64 (1980) 303.
31. Wanke S.E., Flynn P.C., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 12 (1994) 589.
32. Bolt, Habraken, Geus, *J. Catal*, 151(1995)300.
33. Slagtern A., Olsbye U., Blom R., Dahl I., Fjellvag H., *Appl. Catal. A*, 165(1997) 379.
34. Rostrup-Nielsen J.R., “Steam reforming catalyst”, Danish Technical Press, (1975)165.
35. Demicheli M.C., Ponzi E.N., Ferretti O.A., Yeramian A.A., *The Chem.Eng.J.*, 46(1991)129.
36. Armor J., *App Catal. A*, 176(1999)159.
37. Duprez D., Demicheli M.C., Marecot P., Barbier J., Ferretti O.A., Ponzi E.N., *J.Catal.*, 124(1990)324.
38. Demicheli M.C., Duprez D., Barbier J., Ferretti O., Ponzi E., *J.Catal.*, 145(1994)437.
39. Borowiecki T., Golebiowski A., Stasinska B., *Appl.Catal. A.*, 153(1997)141.
40. M.G.González, N.N.Nichio, B. Moraweck, G. Martin, *Mat. Lett.*, 45(2000)15
41. Choudhary V. R., Rane V., Rajput A.M., *Appl. Catal.* 162(1997)235.

42. Wang, S., Lu, G.Q., Appl. Catal. A, 169(1998)271.

Capítulo 3

Técnicas experimentales

3.- DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

3.1.- Preparación de los catalizadores.

Materiales

Se utilizaron dos soportes comerciales de alúmina, correspondientes a γ -Al₂O₃ de 137 m²/g de área específica y 0.24cm³/g de volumen poral y α -Al₂O₃ con un área específica de 5m²/g y volumen poral igual a 0.22cm³/g. Parte de los mismos fueron modificados por el agregado de CeO₂ mediante impregnación a volumen de poro, los que se denominan Ce- γ -Al₂O₃ y Ce- α -Al₂O₃.

Ambos soportes fueron impregnados a humedad incipiente con soluciones de cloruro de rodio hidratado (RhCl₃XH₂O) y nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂.6H₂O) para las concentraciones establecidas de Rh (0.5 %) y Ni (5%) en los precursores mono y bimetalicos Los contenidos de estos metales fueron seleccionados sobre la base de trabajos anteriores [1].

La concentración de las soluciones impregnantes se calcula según la siguiente formula:

$$C = q_{me} \cdot PM_{SAL} / V_P \cdot PA_{t_{me}}$$

donde :

C: concentración de la solución impregnante.

q_{me} : contenido metálico deseado, por unidad de masa de catalizador (g de metal/g de catalizador).

V_p : volumen poral del soporte(cm³/ g de catalizador).

PM_{sal} : peso molecular de la sal del metal utilizada.

$PA_{t_{me}}$: peso atomico del metal a incorporar al soporte.

Impregnación, secado y calcinación.

La impregnación tanto para la modificación del soporte como para la formación de la fase activa se efectúan por la técnica a humedad incipiente, la solución acuosa se puso en contacto con el soporte a temperatura ambiente. Luego se procedió a la evaporación del solvente en exceso. El contenido de metal y/o del CeO₂ de la solución fue elegido de manera tal que corresponda al contenido presente en el catalizador final. Luego del agregado de Ce, el soporte modificado es secado en estufa durante 1h a la temperatura de 100°C y posteriormente calcinado en aire a 500°C ó 650°C durante 1h.

Los soportes son posteriormente sometidos a la impregnación con Rh y/o Ni. Luego de la impregnación con la solución de cloruro de rodio las muestras se llevan a estufa y se secan durante 1h y se calcinan en aire a 350°C durante 1h.

Finalmente se procedió a impregnar el catalizador preparado anteriormente con una solución acuosa de nitrato de Ni mediante la misma metodología pero la calcinación se efectuó durante el mismo tiempo a 500°C.

3.2.- Análisis químico elemental.

Los contenidos de cerio, rodio, y níquel fueron determinados por análisis de absorción atómica, utilizando un equipo Varian –Techtron modelo AA-5. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 4.3 y 4.4 del capítulo 4.

Antes de la determinación, las muestras fueron atacadas con 5 ml de ácido sulfúrico concentrado posteriormente se calentaron las muestras hasta la aparición de humos blancos. Se dejó enfriar, se agregó 2 ml de ácido clorhídrico concentrado y se volvió a calentar hasta la desaparición total del color amarillo sobre la alumina. Posteriormente se procedió a preparar las diluciones convenientes para cada muestra.

3.3.- Isotermas de adsorción de N₂.

El principal método para la determinación del área superficial de una estructura porosa es a través de la adsorción de una especie molecular, desde un gas o un líquido, sobre la superficie a determinar. La medida del área superficial total de una muestra requiere de una adsorción física no selectiva. El tipo de isoterma depende de la porosidad del sólido y el valor relativo del calor de adsorción y el calor de licuefacción de la molécula adsorbida [2]. El método BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller [3]; es el más usado para el análisis de los datos de adsorción, el cual introduce un número de simplificaciones para su aplicación. La ecuación BET puede describirse como:

$$\frac{p}{n(p_o - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \times \frac{P}{P_o}$$

Donde:

n : es la cantidad de gas adsorbida en equilibrio con una presión p .

n_m : es la cantidad de gas adsorbida por una monocapa.

p_o : es la presión de vapor del adsorbato en el estado condensado a la temperatura de adsorción.

C : es una constante que relaciona el calor de adsorción en la primera capa y el calor de condensación del adsorbato. Esta constante determina en parte la forma de la isoterma.

Esta ecuación permite obtener una relación lineal entre $p/n(p_o-p)$ y p/p_o . La linealidad y por lo tanto el rango de aplicación del método de BET está restringido a valores de p/p_o entre 0.05-0.30.

A pesar de la simplicidad del modelo BET y de las simplificaciones para derivar esta ecuación, el área específica BET es un valor reproducible y correcto para la mayoría de los materiales catalíticos.

El área superficial BET fue medida en un equipo de adsorción de nitrógeno Micromeritics Accusorb 2100E, a -196°C sobre 200mg de muestra previamente desgasificada a 200°C bajo una atmósfera de alto vacío durante 12 horas.

3.4.- Difracción de rayos X.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal con un determinado ángulo, una porción es reflejada por la capa de átomos de la superficie. La porción no reflejada penetra hasta la segunda capa de átomos donde, nuevamente, solo una porción es reflejada.

El efecto acumulativo de estas reflexiones sobre los centros de los cristales provoca interferencias, tanto constructivas como destructivas. Cuando se dan simultáneamente las siguientes dos condiciones, se tiene como resultado la difracción del haz incidente:

- La distancia entre las capas de átomos debe ser coincidente con la longitud de onda de la radiación incidente.
 - Los centros que provocan las reflexiones deben estar uniformemente distribuidos.
- A partir de estas dos condiciones y consideraciones geométricas, la ecuación de Bragg permite predecir el ángulo de incidencia del haz requerido para que se produzca la interferencia constructiva de los rayos X:

$$\text{sen } \theta = n \lambda / 2d$$

Donde:

θ : ángulo de incidencia

n : numero entero

λ : longitud de onda de la radiación.

d : distancia interplanar del cristal

Con cualquier otro ángulo de incidencia se produce interferencia destructiva. En esta tesis, los análisis de DRX se realizaron con el fin de identificar las diferentes fases presentes en los catalizadores y determinar el tamaño de cristal.

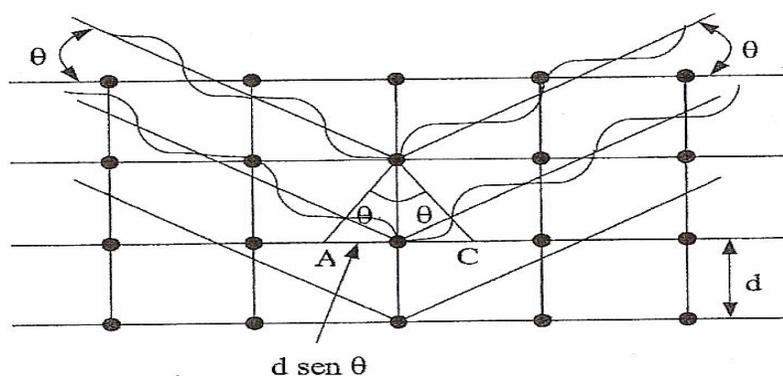


Figura 3.1. Reflexión de rayos X de planos de átomos

Los espectros fueron obtenidos con un difractómetro Philips PW 1740 usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$), filtro de Ni y 40 kV entre 5 y 70° .

3.5.- Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS).

Una muestra irradiada con rayos X de determinada energía es capaz de emitir un fotoelectrón. El principio de la espectroscopia electrónica de rayos X esta dado por:

$$h\nu = E_b + E_k$$

donde:

$h\nu$: es la energía del foton incidente

E_b : es la energía de enlace del electrón (energía de fotoionización)

E_k : es la energía cinética (medida en el espectrómetro) de los electrones que escapan de los átomos del sólido.

Esta técnica permite examinar la naturaleza química y la energía de enlace de los átomos a través del análisis de los picos de fotoemisión de los electrones [4].

Debido a que el camino libre medio inelástico de los fotoelectrones esta en el rango de 0.5-5nm, esta técnica provee información de las primeras capas superficiales del sólido.

Como análisis cualitativo brinda información acerca de los elementos presentes en la muestra y su respectivo estado de oxidación pero además permite un análisis cuantitativo, ya que la intensidad de los picos es función del número de átomos presentes en la superficie de la muestra. En general, se calculan las cantidades relativas de los distintos elementos en la superficie de acuerdo a:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{\sigma_a \lambda_a S_a}{\sigma_b \lambda_b S_b}$$

Donde:

σ : es la sección de fotoionización, que indica la eficiencia de la fotoionización y depende del elemento analizado, de los rayos X incidentes y del orbital atómico. Los valores que han sido calculados principalmente por Scofield, se encuentran tabulados.

λ : es el camino libre medio de los electrones(calculados por Penn y tabulados)

S : es una función instrumental que depende del espectrómetro y que se calcula a través de una relación que provee cada equipo.

En el caso de las muestras bimetálicas y monometálicas soportadas, esta técnica se utilizó para cuantificar las relaciones atómicas Ce/Al, Rh/Al y Ni/Al superficiales. Las determinaciones se llevaron a cabo en un sistema multi-técnica (SPECS) equipado con una fuente dual de rayos X de Mg /Al y un analizador semiesférico PHOIBOS 150 operando en modo FAT. Se midieron las energías de enlace de Ni, Ce, Rh y Al y debido a que se observó efecto de carga en todas las muestras, los valores de las energías de enlace se refirieron a la línea de C 1s a 284.6 eV.

3.6.- Microscopía electrónica de barrido y microsonda de rayos X (SEM-EDAX).

La técnica de microscopía electrónica de barrido permite obtener imágenes en dos dimensiones a partir de los electrones secundarios emitidos por la muestra analizada luego de ser bombardeada con un haz de electrones. Como los electrones secundarios son de baja energía (menos de 50 eV), se detectan los electrones más cercanos a la superficie. Por lo tanto, se producen zonas brillantes y sombras dependiendo de la topografía de la muestra, lo que se utiliza para la caracterización física de partículas, tamaño, forma, características de los agregados de partículas etc. De este modo se pueden obtener imágenes de las muestras con una resolución del tamaño de partículas de 1 a 10nm.

Una capacidad adicional del microscopio electrónico es el análisis de los rayos X producidos al bombardear la muestra con el haz de electrones. El análisis mediante la microsonda de electrones (EDAX) permite obtener información química del bulk de los elementos presentes en la muestra y, mediante la selección de una longitud de onda característica realizar un mapeo de los distintos elementos [5].

Las microfotografías de los catalizadores se obtuvieron previa metalización de las muestras con una capa muy delgada de oro, para evitar distorsión de la imagen por acumulación de electrones en la superficie de la muestra lo cual genera una región de carga que puede deflectar el haz incidente en los reiterados barridos. El equipo empleado es un Microscopio

Philips SEM 505, con un microanalizador dispersivo en energía (EDXS) marca EDAX DX PRIME 10.

3.7.- Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

La microscopia electrónica de transmisión es una técnica que comenzó a utilizarse alrededor de 1940 para el estudio de catalizadores metálicos soportados, y a partir de ese momento, su uso para la caracterización de los mismos se ha generalizado enormemente. Tiene la ventaja de ser una técnica directa, que no necesita hacer suposiciones físicas o matemáticas.

El principio de funcionamiento del método es idéntico al del microscopio óptico [6]. En el análisis TEM, se utiliza un haz electrónico, generado por un filamento caliente (cañón electrónico), que pasa a través de dos electrodos y una lente condensador. Los rayos paralelos así creados, impactan sobre la muestra, donde son dispersados como resultado del índice de refracción variable espacial.

Los rayos dispersados desde el mismo punto en la muestra son conducidos al mismo punto en la imagen formada por la lente del objetivo. El efecto total es equivalente a la transmisión de electrones primarios a través de la muestra.

Se utilizo un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2010.

Para su observación por TEM, los catalizadores se prepararon siguiendo el método de suspensión. Mediante el mismo, 50 mg de muestra fueron molidos en mortero de ágata hasta reducir el tamaño de grano a un nivel impalpable. El polvo obtenido fue suspendido en unos mililitros de agua bidestilada y colocado en un baño ultrasónico durante 5 minutos. Unas gotas de la solución obtenida se depositaron sobre una grilla de Cu de 200 mesh provistas de un film de Formwar. Se dejo secar al aire, a temperatura ambiente, durante 1h. El estudio se realizo en campo claro, por el cual se obtiene una imagen directa del catalizador.

De la observación hecha por TEM se tomaron fotografías representativas de cada catalizador. A partir de las mismas se midieron los tamaños de partículas metálicas, se realizaron los histogramas correspondientes y se calcularon los tamaños promedio en volumen para cada catalizador. Los tamaños promedio, expresados como diámetro volumen-área, fueron calculados de acuerdo a la siguiente definición:

Diámetro volumen área:
$$d_{av} = \frac{\sum ni \cdot di^3}{\sum ni \cdot di^2}$$

El promedio volumen-área se relaciona directamente con medidas obtenidas por quimisorción; mientras que el promedio volumen-pesado, si bien no tiene un significado físico directo, es comparable con tamaños calculados por difracción de rayos X.

Considerados los errores provenientes de la precisión de la lectura con la lupa y de la calibración de la amplificación del microscopio, el error estimado en los cálculos es del 10%.

No se evidenciaron daños por la radiación sobre los catalizadores durante la observación de los mismos.

Mediante esta técnica también se pudieron observar los tipos de carbón depositado sobre los catalizadores.

3.8.- Reducción a temperatura programada (TPR).

La técnica de reducción a temperatura programada permite la identificación de las diferentes especies presentes en la muestra a través de la facilidad con la cual dichas especies pueden ser reducidas. No se trata de una técnica superficial, sino que la reducción que tiene lugar involucra a la totalidad de las especies reducibles del catalizador.

En este tipo de ensayos, una corriente de gas inerte conteniendo una pequeña concentración del gas reductor (usualmente H₂) atraviesa la muestra. La concentración del agente reductor

es monitoreada en el efluente del reactor y graficada como una función de la temperatura de la muestra. La práctica usual es someter a la muestra a una rampa lineal y creciente de temperatura, comenzando a temperatura ambiente y con una velocidad de 10°C/min. El monitoreo del consumo de H₂ a la salida del reactor se realiza empleando un detector de conductividad térmica.

En este trabajo, el TPR se realiza a presión atmosférica en un sistema de flujo convencional construido en nuestro laboratorio. En la figura 3.2 se muestra un esquema del equipo empleado.

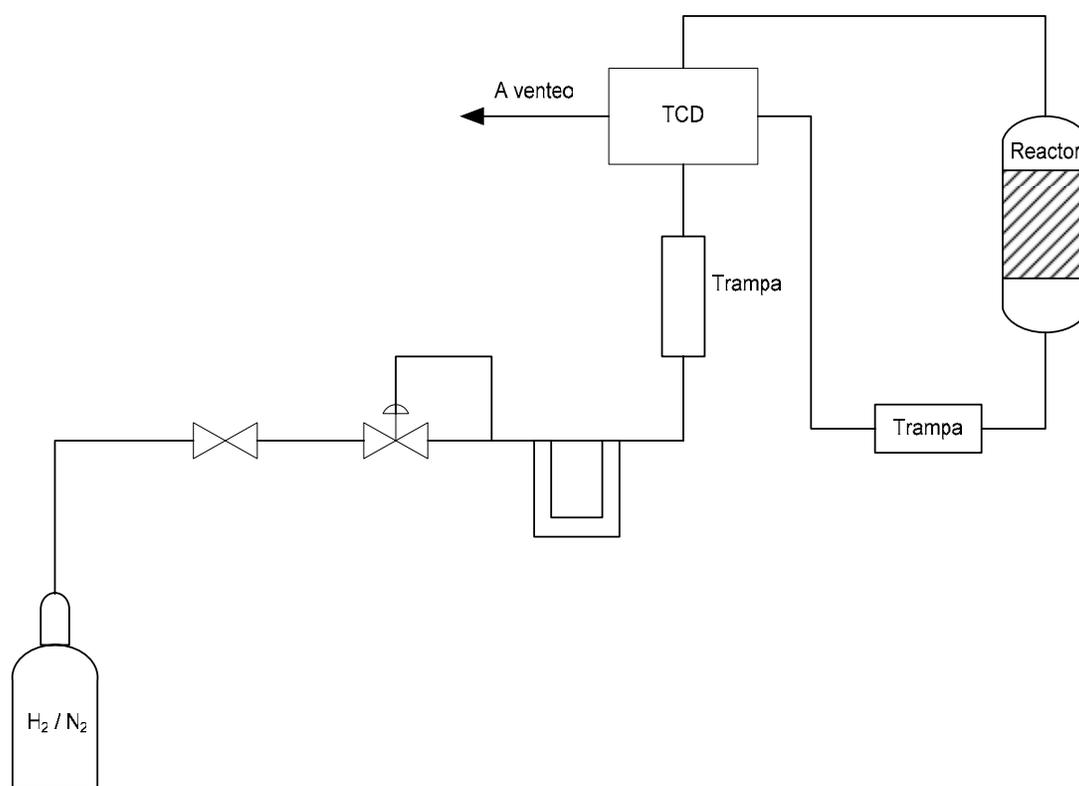


Figura 3.2. Equipo de TPR.

La medición consiste en someter una muestra de 100mg de catalizador a una corriente de gas reductor (5% H₂ en N₂) aumentando la temperatura del lecho desde 50 hasta 900°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

A la salida del reactor se utiliza un desecador a fin de retener el agua producida durante la reducción de modo de no enmascarar las señales.

La cantidad de hidrógeno consumido durante la reducción se determina por medio de una celda de conductividad térmica cuya señal es transmitida mediante el modulo Shimadzu CBM-101, y se procesa mediante una PC y el software Class GC-10Work Station de Shimadzu.

3.9.- Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona rápidamente información química y estructural de casi cualquier material orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis por esta técnica se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. La espectroscopia Raman es una técnica fotónica que se basa en el análisis de la pequeña fracción de luz dispersada por la muestra analizada al incidir sobre ella un haz de luz monocromático; la luz dispersada presenta unos cambios frecuenciales (bandas Raman) respecto a la luz incidente que son característicos de la composición molecular del material analizado. Concretamente, la identificación de un compuesto utilizando la espectroscopia Raman se consigue mediante la localización de la posición frecuencial de las bandas Raman presentes en su espectro. El conjunto de bandas Raman es característico y particular de cada material y permite la identificación unívoca del mismo. Así pues, una vez obtenido el espectro Raman de una

muestra y extraída la posición de las bandas que aparecen, si se comparan con las bandas características de compuestos patrones conocidos se puede identificar a cuál de ellos corresponde. Sin embargo, la obtención de esta información Raman no es siempre fácil ya que el espectro medido contiene, además de la señal Raman, ruido inherente tanto al proceso de medida como a la naturaleza del material analizado, que puede llegar a enmascarar la señal Raman. Para mejorar la relación señal-ruido de un espectro Raman se deben emplear alguna técnica adecuada de procesado de señal. De esta manera se puede procesar el espectro sin pérdida de la información, es decir, sin que se vea modificada la posición de las bandas Raman.

3.10.- Determinación de área metálica.

La actividad catalítica de este tipo de materiales esta fuertemente relacionada con el área metálica de Ni y/o Rh, agentes activos para el reformado seco de CH₄. Ha sido reportado que esta reacción es una reacción sensible a la estructura haciendo que la velocidad de la activación de metano crece con la dispersión metálica [7]. Tradicionalmente se han empleado varios métodos para la determinación de su valor: la quimisorción de O₂ a 77 K, la quimisorción de CO ó H₂ a temperatura ambiente y la quimisorción disociativa de N₂O. Todas ellas han sido objeto de discrepancias entre distintos autores. Por ejemplo, para la quimisorción de CO no hay acuerdo en la estequiometria de la misma. En el caso de la quimisorción de O₂, ha sido reportada la oxidación de átomos de Ni del bulk (pese a la baja temperatura de la reacción), lo que distorsiona los resultados y, además, existe la dificultad operativa de trabajar a esas temperaturas.

En esta tesis, se utilizó una técnica cromatografica de pulsos que hace uso de la quimisorción selectiva de H₂ sobre los átomos superficiales de Ni, para la cual se adopta una estequeometria 1:1.

Las determinaciones se llevan a cabo sobre una masa de catalizador de aproximadamente 1g, el mismo se coloca en un reactor de lecho fijo tipo “U” (diámetro interno 6.35mm). Antes de iniciar la medición del área superficial por quimisorción las muestras son

reducidas “in situ” por una corriente de H₂ puro a 650°C durante 1h. El exceso de H₂ se elimina mediante una corriente de He a una temperatura de 10°C superior a la temperatura de reducción durante 180 minutos. Posteriormente, la muestra se enfría a 30°C con el mismo flujo de He. El análisis se lleva a cabo a 30°C con H₂ puro el cual es contenido en un rulo y es introducido en forma de pulsos dentro de una corriente de gas de helio, que actúa como gas portador (flujo de helio= 100ml/min). De este modo el H₂ no quimisorbido se determina empleando un detector de conductividad térmica. La señal emitida por la celda de conductividad térmica es transmitida mediante el modulo Shimadzu CBM-101, y se procesa mediante una PC y el software Class GC-10 Work Station de Shimadzu.

A partir de ese volumen de H₂ no consumido es posible calcular el área superficial ocupada por los átomos de Ni mediante la siguiente formula:

$$S_{Ni} = \frac{nfV_{N_2}}{d_s \theta_m}$$

Donde:

S_{Ni} : área metálica de Ni, en unidades de superficie por unidad de masa de Níquel

n: coeficiente estequiometrico de la quimisorción; n=2 átomo de Ni adsorbido por cada molécula de H₂.

f : factor de conversión de volumen de H₂ a moléculas de H₂; f= 2.46. 10¹⁹(moléculas/ml).

V_{N_2} : volumen de H₂ liberado en la quimisorción (en CNTP)

d_s : densidad de átomos metálicos por unidad de superficie.

θ : cubrimiento superficial, definido como los átomos de hidrógeno adsorbidos por cada sitio metálico superficial (L_{Ni})

m: masa de Ni y/o Rh en la muestra.

Antes de iniciar la medición del área superficial por quimisorción las muestras son reducidas “in situ” en una corriente de 10% H₂ en N₂ a 650°C durante 1h.

A partir de esta determinación puede calcularse fácilmente el tamaño promedio de los cristales de Ni (L_{Ni}) y/o Rh. Para el Ni, asumiendo geometría esférica del cristal y un único punto de contacto de este con el soporte, se tiene [8]:

$$L_{Ni} = \frac{6}{\rho_{Ni} S_{Ni}}$$

Donde:

ρ_{Ni} : densidad del Ni.

3.11.- Técnica termogravimétrica (TGA).

Numerosas técnicas de caracterización en catálisis demandan condiciones isotérmicas, no obstante, trabajando en estado no estacionario, utilizando un programa de temperaturas adecuado es posible obtener una gran cantidad de información acerca de un determinado sistema catalítico [9].

El análisis térmico es útil tanto cuantitativa como cualitativamente. Las muestras se pueden identificar de acuerdo a su comportamiento térmico. A partir del análisis de datos térmicos es posible obtener información respecto a la composición y estructura detallada de las diferentes fases de una muestra dada. Es posible también, obtener resultados cuantitativos a partir de los cambios de peso que tiene lugar a medida que la muestra se calienta.

El análisis termogravimétrico (TGA) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. Un registro continuo y preciso del peso muestra los cambios en una sustancia bajo determinadas condiciones ambientales. Utilizando un programa de temperatura adecuado es posible obtener información cuali y cuantitativa acerca de la composición y estructura de las fases de un determinado sistema catalítico.

Las muestras se colocan en crisol de alumina poco profundo que se introduce en un horno sobre un soporte de cuarzo unido a una balanza de registro automático. El peso de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura.

Los datos obtenidos por TGA son útiles en la caracterización de precursores y catalizadores, como así también en la caracterización de depósitos carbonosos formados postreacción en los catalizadores en estudio.

Las medidas se realizaron en un equipo no simultáneo Shimadzu TGA-50 y DTA-50 sobre 10-20 mg de muestra en atmósfera de aire y en un rango de temperatura hasta 1000°C. La precisión es de 0.001mg. El flujo de aire fue de 20 cm³.min⁻¹.

3.12.- Ensayos de Actividad catalítica.

Se estudió la actividad catalítica tanto de las muestras bimetálicas Ni-Rh/Al₂O₃ y Ni-Rh/Ce-Al₂O₃, donde se empleó α y γ alúmina, como de los monometálicos conteniendo Rh ó Ni, con igual tratamiento de calcinación para establecer comparaciones entre las actividades catalíticas de los materiales mencionados.

Para este fin se ensayó la reacción de reformado de metano con CO₂, de acuerdo a



Los ensayos de actividad catalítica se realizaron con el objeto de analizar la actividad, selectividad y estabilidad de los materiales preparados, en un microreactor de flujo convencional de lecho fijo, esquematizado en la figura 3.3.

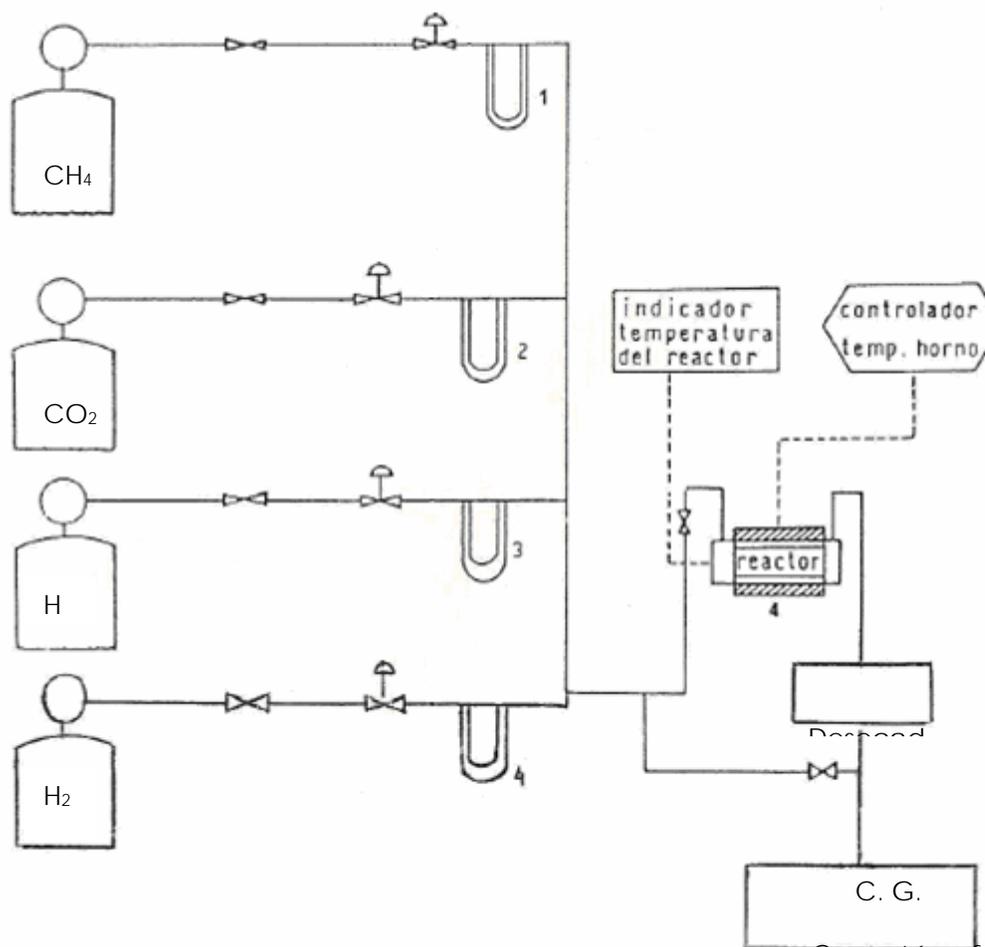


Figura 3.3. Sistema de reacción.

El reactor de cuarzo de diámetro interno de 0.8 cm está provisto de una termocupla de cromel alumel en contacto con el lecho catalítico, el que se ubica dentro de un horno conectado a un controlador proporcional que permite operar hasta 900°C. La alimentación al reactor se lleva a cabo mediante la mezcla de las distintas corrientes gaseosas (He, CH₄, CO₂), cuya composición se fija por medio de válvulas caudalostáticas y caudalímetros.

A la salida del reactor se inyecta la mezcla de reactivos y productos en el sistema cromatográfico.

El análisis cromatográfico se realiza en un equipo Perkin Elmer equipado con una columna de 3 m. de Porapack Q y detector de conductividad térmica (TCD) operando a 40 °C y un flujo de He de 40 cm³/min.

Los picos cromatograficos se procesaron en un integrador. Previamente las señales cromatográficas fueron calibradas inyectando cantidades conocidas de los reactantes y relacionándolas con el área del pico.

Calculo de conversión y selectividad.

A partir de los datos de composición de las corrientes de entrada y salida al reactor, obtenidas por cromatografía gaseosa, se calculan la conversión de metano, conversión de dióxido de carbono y la selectividad a CO y CO₂.

Conversión de Metano $X_{CH_4} = [(F^{\circ}_{CH_4} - F_{CH_4}) / F^{\circ}_{CH_4}] \times 100 (\%)$

Conversión de dióxido de carbono $X_{CO_2} = [(F^{\circ}_{CO_2} - F_{CO_2}) / F^{\circ}_{CO_2}] \times 100 (\%)$

Selectividad de H₂ $S_{H_2} = 0.5 \times n_{H_2} \text{ producido} / n_{CH_4} \text{ consumido}$

Selectividad de CO $S_{CO} = 0.5 \times n_{CO} \text{ producido} / n_{CH_4} \text{ consumido}$

Referencias bibliograficas.

1. M.G.González, N.N.Nichio, B. Moraweck, G. Martin, Mat. Lett., 45(2000)15.
2. Sing K.S.W., Characterization of catalyst, Ed. J.M.Thomas, R.M.Lambert,1980.
3. S. Brunauer, P.H. Emmet, y E. Teller, J.Am.Chem. Soc., 60(1938)309-319.

4. B. Emelick, J.C. Vedrine, Catalyst Characterization Physical Techniques for Solid Materials, 1992.
5. Howie A., Characterization of catalyst, Ed. J.M.Thomas, R.M.Lambert, 1980.
6. Eberhart J.P., "Methodes physiques d' etude des mieraux et des materiaux solides" Doin, Paris, 1976.
7. J. Wei, J.Iglesia, J. Phys.Chem B 108(2004)4094-4103.
8. T. Osinga, B. Linsen y W. Van Beek, J. Catal. 7(1967)277.
9. Wendlant W., "Thermal Methods of Analysis", 3rd ed., John Wiley, Nueva York,1986.

Capítulo 4

Caracterización fisicoquímica
de los catalizadores.

4.- CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES.

Resultados y discusión.

En próximos capítulos se analizarán los efectos que las distintas variables referentes a la preparación de los catalizadores (carga de Rh, contenido de CeO₂, temperatura de calcinación del soporte y/o fase activa, orden de impregnación) provocan sobre el comportamiento catalítico y las características fisicoquímicas de los materiales preparados.

4.1.- Caracterización de los soportes.

Industrialmente el proceso de reformado de metano con CO₂ requiere temperaturas de trabajo elevadas por lo tanto los materiales empleados como soportes deben principalmente ser estables a altas temperaturas, a altas presiones y deben tener una alta resistencia mecánica. Entre todos los materiales cerámicos, las alúminas cumplen con estas condiciones razón por la que son ampliamente utilizadas como soporte de los catalizadores para este proceso. Particularmente α -Al₂O₃ es caracterizada por su estructura cristalina muy estable, su alta disponibilidad y su bajo costo como por su estabilidad física y química y su resistencia mecánica. Sin embargo esta presenta la desventaja de un área superficial baja y una reactividad superficial limitada, por lo cual nuestras investigaciones también estuvieron orientadas al empleo de γ -Al₂O₃. En este proceso los catalizadores más utilizados son aquellos basados en Níquel soportado, los mismos sufren procesos de desactivación ya sea por sinterizado metálico, volatilización de la fase metálica, desactivación por carbón y/o desactivación por azufre. Varios estudios han demostrado que el agregado de óxidos de tierras raras a los catalizadores de Ni mejoran la estabilidad de los mismos y a su vez disminuyen los problemas de desactivación [1]. En particular recientemente se han explorado los óxidos de cerio y zirconio para importantes procesos industriales [2,3]. Es sabido que estos óxidos pueden favorecer la interacción metal soporte lo cual mejora el

desempeño catalítico debido a la capacidad almacenadora de oxígeno, cierta capacidad redox o a la generación de centros activos en la interfase entre el metal y el soporte. El óxido de cerio favorece la dispersión metálica, lo cual mejora el desempeño catalítico. Esto nos condujo a modificar el soporte con CeO_2 con el objetivo de favorecer el desempeño catalítico de los materiales preparados.

Características estructurales del modificador del soporte.

Las propiedades estructurales del CeO_2 han sido investigadas por varios autores lo que condujo a una información valiosa acerca de las propiedades redox y la movilidad del oxígeno en la red del Ce[4-6].

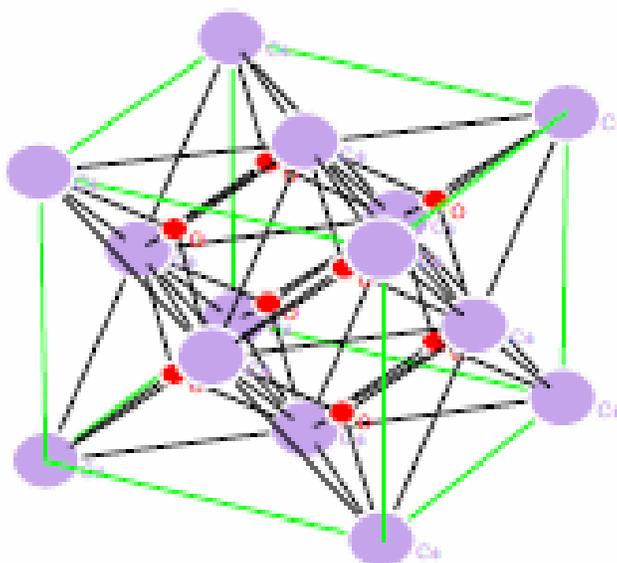


Figura 4.1. Estructura cristalina del CeO_2 .

El cerio es un sólido de color amarillo debido a la transferencia de carga de la especie Ce^{+4} a O^{-2} y es sabido que cristaliza bajo la estructura de la fluorita (CaF_2). La celda unidad de este óxido es un sistema cúbico centrado en las caras (FCC), en donde los iones Ce^{+4}

forman un empaquetamiento cúbico cerrado y todos los sitios tetraédricos son ocupados por los iones óxidos mientras que los sitios octaédricos permanecen vacantes. La celda unidad de este óxido puede ser considerada como un simple cubo en los cuales las posiciones en el centro de las caras y en las esquinas están ocupadas por iones Ce^{+4} . En condiciones de atmósfera no reductora el óxido de cerio retiene su estructura hasta los 627°C. Bajo atmósfera reductora, el cerio forma óxidos no estequiométricos del tipo CeO_{2-x} donde $0 < x < 0,5$. El parámetro de red se incrementa con la temperatura de reducción indicando una expansión en la red de FCC[4-6]. El incremento en el parámetro de red es atribuido a la reducción del ion Ce^{+4} a Ce^{+3} . El radio de Ce^{+3} es más grande que el de Ce^{+4} lo que conduce a la expansión de la red. Cuando el cerio es reducido en el intervalo de 797- 897°C se ha detectado la fase cúbica de Ce_2O_3 . La reducción de cerio a temperaturas mucho mayores que 1000°C conduce a la formación de la fase hexagonal de Ce_2O_3 . Esta fase es estable a temperatura ambiente y posee una estructura idéntica a La_2O_3 la habilidad de los iones Ce para cambiar del estado de oxidación Ce^{+4} al Ce^{+3} depende de la presión parcial del oxígeno en el medio y se puede representar según la siguiente ecuación:



La cantidad de oxígeno empleada en la reacción directa y el oxígeno consumido en la reacción inversa es generalmente referida a la capacidad almacenadora de oxígeno (OSC) de este óxido [7-9].

4.1.1.- Propiedades texturales.

La tabla 4.1 presenta los diferentes soportes empleados y los resultados correspondientes al área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) y volumen de poros, obtenidos en un equipo de adsorción de nitrógeno tal como se describiera en el capítulo de técnicas experimentales.

Los resultados experimentales indican que el agregado de CeO_2 a ambos soportes, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, produce modificaciones significativas en los parámetros texturales. Estos resultados muestran un aumento significativo en el área específica y el volumen de poros de los soportes modificados, en discordancia con algunos autores que proponen que el agregado del modificador disminuye el área superficial por cubrimiento de los poros [10].

Este comportamiento se puede ejemplificar con un aumento en el área superficial superior al 100% del soporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuando se le agrega el óxido de cerio. Dicho aumento de área está acompañado con un aumento del volumen de poro. En cambio cuando el soporte es $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observa un incremento de área sin un cambio significativo en el volumen de poro.

Tabla 4.1. Resultados para los diferentes soportes.

Catalizador	Temperatura de calcinación	Área específica (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-----	4.4	0.010
Ce(5%) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	500°C	10.1	0.041
Ce(5%) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	650°C	9.6	0.031
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-----	137.3	0.233
Ce(5%) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	500°C	157.6	0.213

4.1.2- Propiedades estructurales. Difracción de Rayos X (DRX).

Todos los soportes fueron analizados estructuralmente por difracción de Rayos X (DRX). En la figura 4.2 se muestran los difractogramas obtenidos para los soportes en estudio. A partir de los mismos se puede observar que el soporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta un alto grado de cristalinidad, mientras que el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta un difractograma típico de un material amorfo.

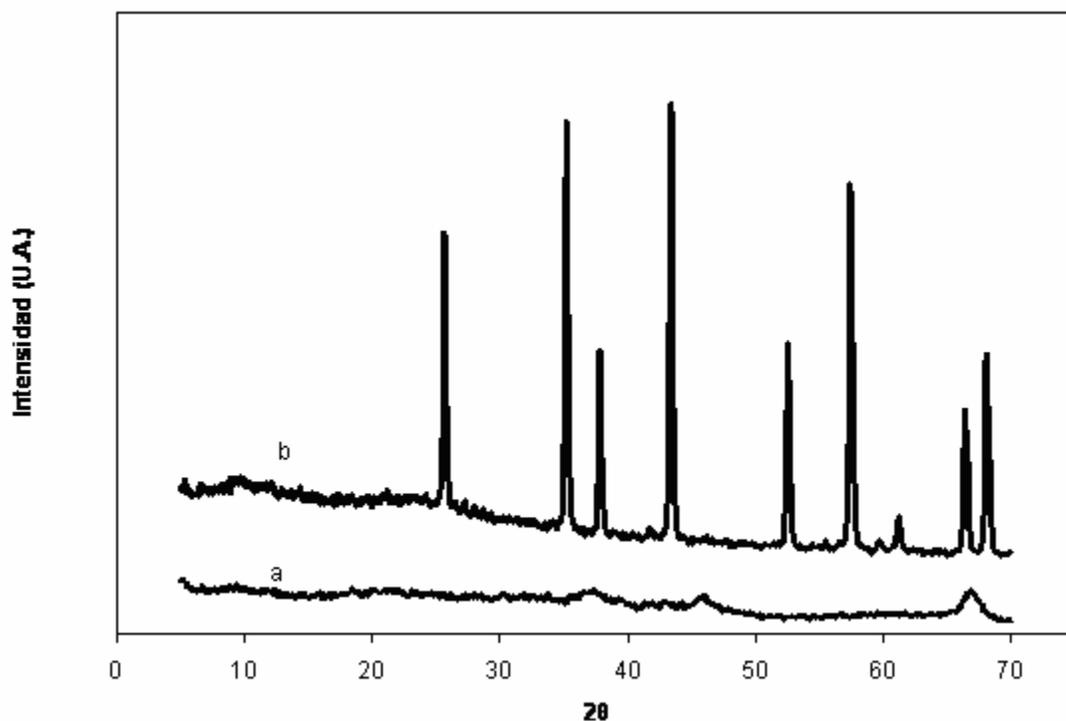


Figura 4.2. Difractogramas de los soportes. a) γ - Al_2O_3 b) α - Al_2O_3 .

En la tabla 4.2 se muestran las líneas de difracción características de α - Al_2O_3 (JCPDS 43-1484) y γ - Al_2O_3 (JCPDS 48-0367).

Tabla 4.2. Señales características de ambos soportes por DRX.

$2\theta^{(1)}$	Intensidad	$2\theta^{(1)}$	Intensidad	$2\theta^{(2)}$	Intensidad
25.6	70	57.5	82	20.6	35
35.1	97	66.5	30	37.6	65
43.4	100	68.2	45	45.8	80
52.5	42	73.7	42	67.1	100

⁽¹⁾ α - Al_2O_3 ⁽²⁾ γ - Al_2O_3

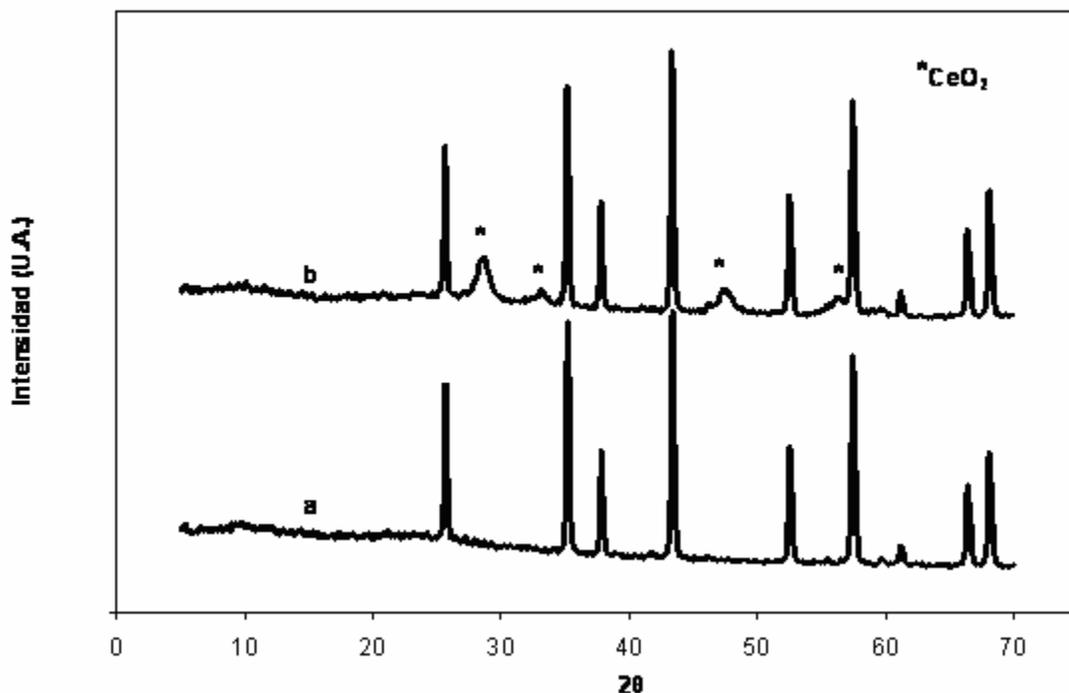


Figura 4.3. Difractogramas de los soportes. a) α -Al₂O₃ b) Ce (5%) α -Al₂O₃.

La figura 4.3.b. muestra las líneas de difracción correspondientes a CeO₂ ($2\theta = 28.5^\circ$, 33.2° , 47.5° y 56.4°) y a α -Al₂O₃ (JCPDS 43-1484). La línea de difracción relacionada a la ceria con mayor intensidad es detectada a $2\theta = 28.5^\circ$ correspondiente a la difracción de CeO₂ en el plano (111). Por otro lado se observa que los diagramas de α -Al₂O₃ y Ce- α -Al₂O₃, presentan las mismas señales, sin corrimientos, asociadas a la estructura cristalina de la alúmina, lo cual indica que no se produce ningún cambio a nivel estructural en el soporte por efecto del agregado de ceria.

La figura 4.4 muestra las líneas de difracción características que corresponden al soporte de γ -Al₂O₃ y al soporte modificado con Ce. Ambos patrones de difracción de rayos X presentan señales de difracción poco definidas típicas de materiales amorfos. Las señales de difracción de γ -Al₂O₃ y CeO₂ indicarían que el soporte no sufre cambios en su estructura.

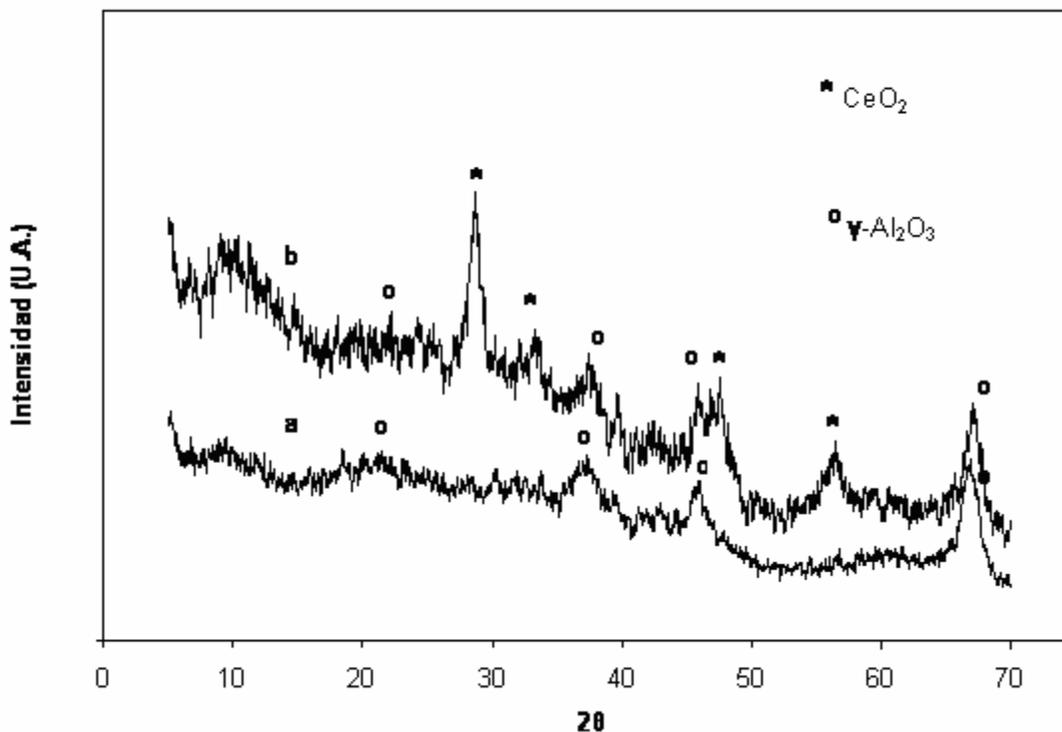


Figura 4.4. Difractogramas de los soportes. a) γ - Al_2O_3 b) Ce (5%) γ - Al_2O_3 .

4.1.3.- Caracterización Morfológica por Microscopía electrónica de barrido (SEM).

A partir de las microfotografías SEM (figuras 4.5.a y 4.5.b) se muestran diferencias en lo que respecta a la morfología de los soportes α - Al_2O_3 y Ce- α - Al_2O_3 . La presencia de ceria muestra agregados mayores y aparentemente más densos.

En el soporte de γ - Al_2O_3 (figura 4.6.a.) se observan agregados bien definidos de bordes rectos. El soporte de Ce- γ - Al_2O_3 (figura 4.6.b.) presenta agregados más densos y de mucho menor tamaño, a su vez presenta una heterogeneidad mucho más evidente que el soporte de γ - Al_2O_3 .

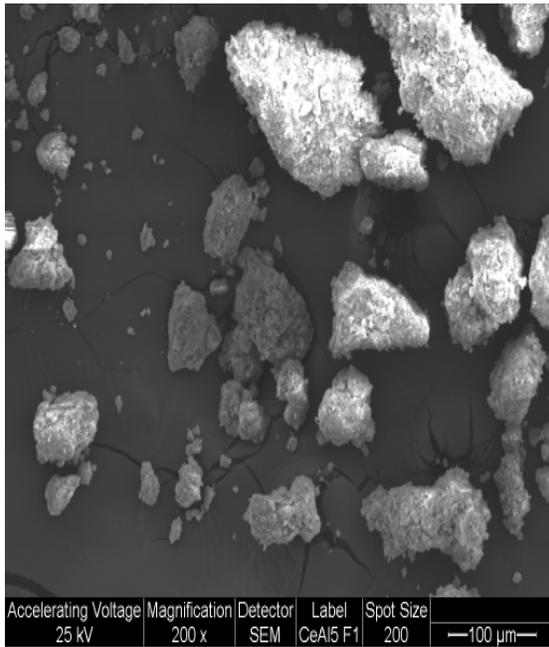


Fig. 4.5.a. Micrografía SEM de α -Al₂O₃.

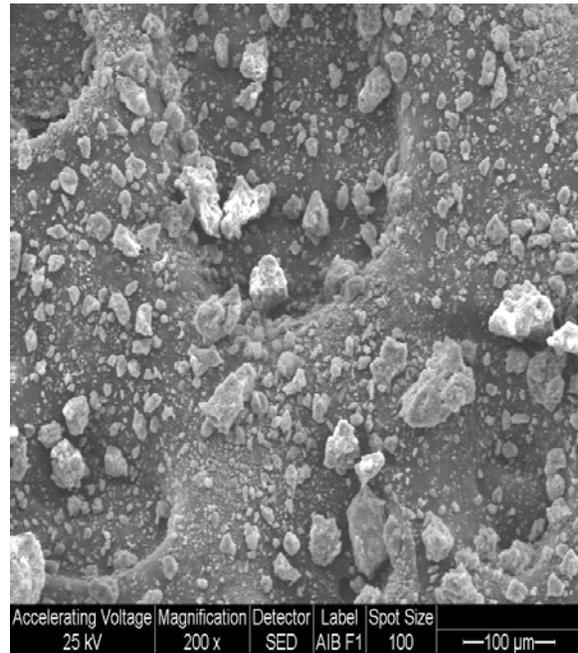


Fig.4.5.b. Micrografía SEM de Ce- α -Al₂O₃



Fig.4.6.a. Micrografía SEM de γ -Al₂O₃.

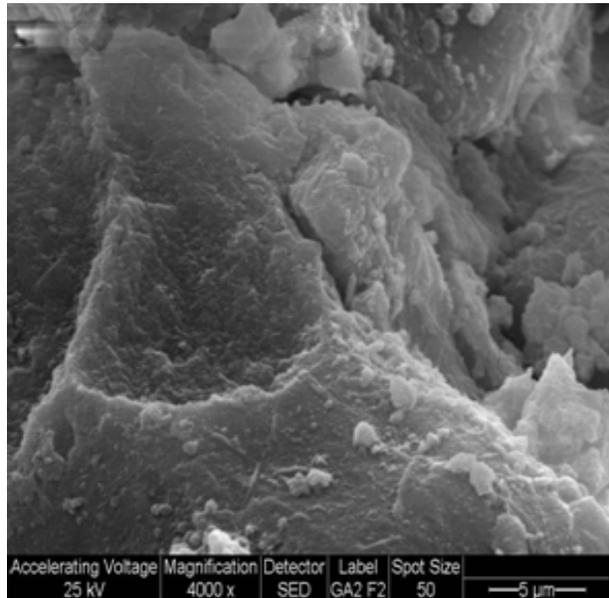


Fig. 4.6.b. Micrografía SEM de Ce- γ -Al₂O₃.

Por otro lado se puede observar el incremento de la porosidad al agregar el CeO₂ al soporte de γ -Al₂O₃ lo cual refleja los resultados obtenidos en el ensayo de adsorción física sobre N₂ en donde la superficie específica para el soporte modificado de Ce- γ -Al₂O₃ se incrementa en un 14% respecto del soporte sin modificar de γ -Al₂O₃

4.2.- Catalizadores preparados.

A partir de bibliografía [11-15] se seleccionaron los siguientes contenidos nominales para los catalizadores bases, de Ni 5% p/p, Rh 0.5%p/p y Ce 5%p/p. La metodología de preparación de los distintos catalizadores que corresponden a las distintas series ya sea sobre α ó γ -Al₂O₃ fue realizada bajo la metodología descrita en la sección 3.1. La composición química de las muestras en estudio se muestra en las tablas 4.3. y 4.4.

Debido a problemas operacionales no se pudo determinar el contenido de Ce por absorción atómica. Los resultados experimentales obtenidos por absorción atómica indican que la metodología de impregnación de los metales que componen la fase activa fue la adecuada dada las ligeras diferencias con los contenidos nominales. A su vez la técnica de EDAX refleja la misma conclusión. Cabe destacar que el análisis por EDAX para las distintas muestras arrojó una ligera heterogeneidad de los catalizadores en estudio, en cuanto a los contenidos de los tres elementos metálicos.

Tabla 4.3. Composición química de los catalizadores soportados sobre α -Al₂O₃.

Elemento	Contenido nominal (%)	Contenido experimental ¹ (%)	Contenido experimental ² (%)
Ni	5	4.80	4.70
Rh	0.5	0.40	0.38
Ce	5	n.d.	4.81

¹ Determinado por absorción atómica. ² Determinada por EDAX. n.d.: no determinado

Tabla 4.4. Composición química de los catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Elemento	Contenido nominal (%)	Contenido experimental ¹ (%)	Contenido experimental ² (%)
Ni	5	4.90	4.87
Rh	0.5	0.44	0.52
Ce	5	n.d.	4.81

¹ Determinado por absorción atómica. ² Determinada por EDAX. n.d.: no determinado.

Por otro lado las medidas semi-cuantitativas obtenidas por EDAX son similares a las obtenidas por las medidas másicas determinadas por AAS. La gamma alúmina es un soporte que tiene una estructura del tipo de espinela con vacancias, lo que genera una posible difusión de las especies soportadas hacia el interior de la red. Como los resultados obtenidos por ambas técnicas son similares se supone que una parte importante de las fases activas permanecen en la superficie.

Las señales de absorción de los mismos a modo de ejemplo se observan en la figura 4.7.

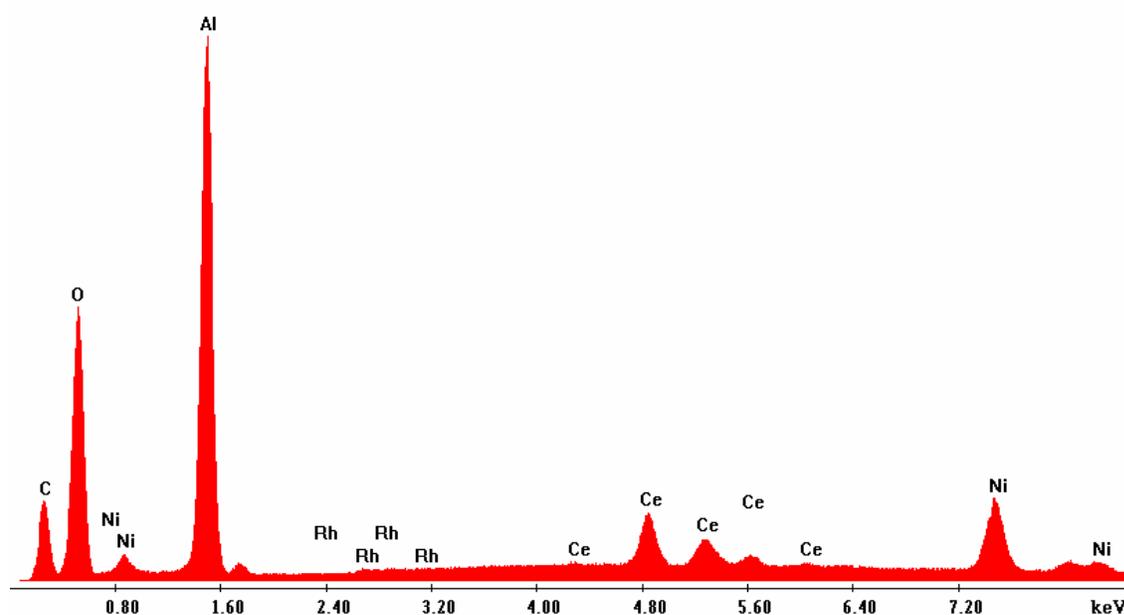


Figura 4.7. Análisis EDAX del catalizador Ni-Rh/Ce(5)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A continuación analizaremos individualmente las distintas series de catalizadores preparados.

4.3.- Catalizadores de Ni-Rh/ α -Al₂O₃, Rh/ α -Al₂O₃ y Ni/ α -Al₂O₃.

4.3.1- Propiedades texturales.

La tabla 4.5 presenta los diferentes catalizadores soportados sobre α -alúmina y los resultados correspondientes al área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) y volumen de poros.

Tabla 4.5. Resultados texturales para los diferentes catalizadores.

Catalizador	Temperatura de calcinación	Área específica (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)
α -Al ₂ O ₃	-----	4.4	0.010
Ni/ α -Al ₂ O ₃	500°C	5.8	0.017
Rh/ α -Al ₂ O ₃	350°C	4.7	0.009
Ni-Rh/ α -Al ₂ O ₃	350-500°C	4.9	0.016

Las temperaturas de calcinación seleccionadas para los distintos metales que componen la fase activa se eligieron de manera tal de asegurar la formación de los óxidos de Rh y Ni a partir de sus respectivas sales luego de la calcinación.

Cabe destacar que una temperatura de calcinación para la sal de rodio superior a 350°C trae aparejado una interacción fuerte del metal con el soporte conduciendo de esta manera a una difícil reducción bajo las condiciones de operación.

Los resultados experimentales prácticamente no muestran modificaciones de los parámetros texturales del soporte de α -Al₂O₃ durante las etapas de calcinación e impregnación de la

fase activa. Esto hace prever que no se modificarán las propiedades texturales de los catalizadores soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante el reformado de metano con CO_2 .

4.3.2.- Propiedades estructurales. Difracción de rayos X (DRX).

Todos los catalizadores fueron reducidos a 650°C durante 1 h y posteriormente fueron analizados estructuralmente por difracción de Rayos X (DRX). Los difractogramas obtenidos se muestran en la figura 4.8. A partir de los mismos se puede observar que todas las muestras presentan un alto grado de cristalinidad, al igual que se determinó sobre el soporte.

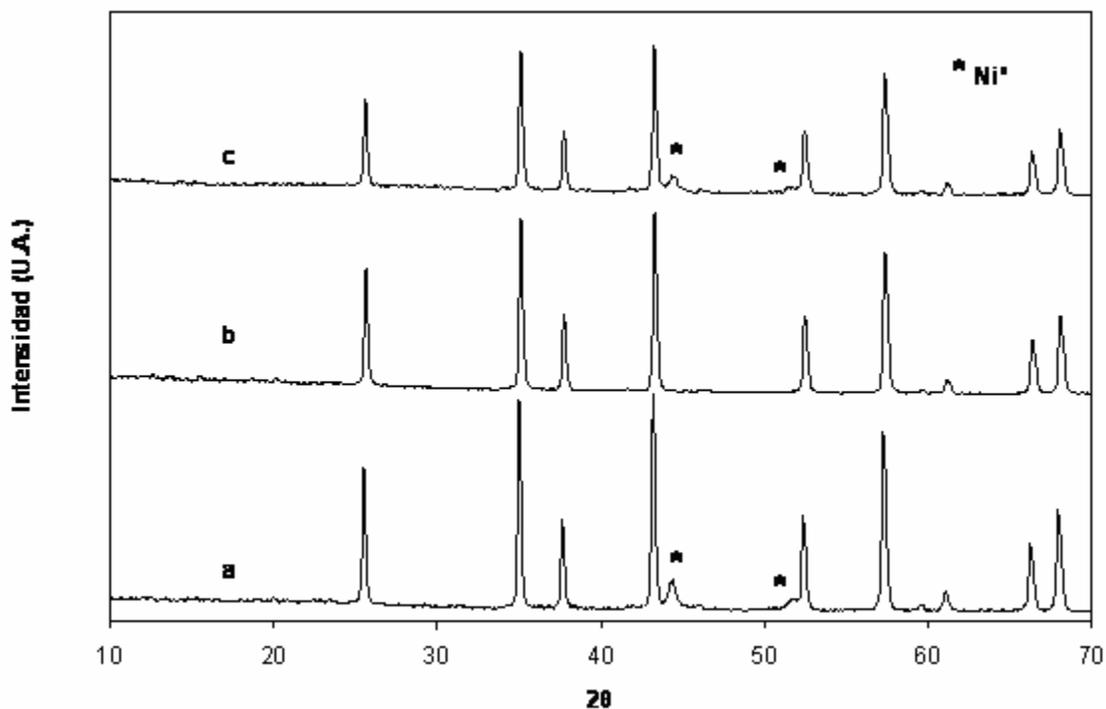


Figura 4.8. Difractogramas de los catalizadores reducidos soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

a) $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{Rh}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; c) $\text{Ni-Rh}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Además se visualizan las líneas de difracción correspondientes al Ni⁰ (JCPDS 87-0712) a 44.5° y 51.9° en ambos catalizadores. No se observa líneas de difracción a 37.5°, 45.9° y 66.8°, las cuales corresponden a NiO (JCPDS 04-0835), lo cual indica que el grado de reducción del níquel es total. El bajo contenido de Rh impide identificarlo por esta técnica.

4.3.3.- Reducibilidad de los catalizadores. Reducción a Temperatura Programada.

Todos los catalizadores fueron reducidos con una corriente de 10% hidrógeno en nitrógeno a temperatura programada, como se detalla en la parte experimental. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.9.

Los termogramas de reducción muestran los picos característicos de los componentes de la fase activa para los catalizadores mono y bimetalicos.

El catalizador monometálico de níquel (a) presenta un pico de reducción a la temperatura de alrededor de 475°C y un hombro 579°C que corresponderían a especies de Ni⁺² con distinto grado de interacción con el soporte. El catalizador monometálico de rodio (b; recuadro superior) presenta un pico de reducción a 170°C que se asigna al RhO_x y otro pico de reducción a 390°C que correspondería a la reducción de RhO_x interactuado con el soporte de α -Al₂O₃. Burch y colab. [16] sugiere que el óxido de rodio soportado en Al₂O₃ calcinado a 500°C puede dispersarse sobre el soporte y difundir en los defectos de la Al₂O₃ generando una fuerte interacción.

El catalizador bimetalico (c) muestra un pico de reducción a 190°C, el cual se atribuye a la reducción del rodio y otro pico de reducción alrededor de 400°C que correspondería a especies de níquel. Este último incluiría la reducción de especies RhO_x interaccionando con el soporte. Comparando los termogramas de reducción del catalizador monometalico de Ni y el termograma del catalizador bimetalico se puede observar una disminución en la temperatura de reducción de Ni, lo cual puede atribuirse a la presencia de un spillover de H₂ por la presencia del Rh⁰ [17].

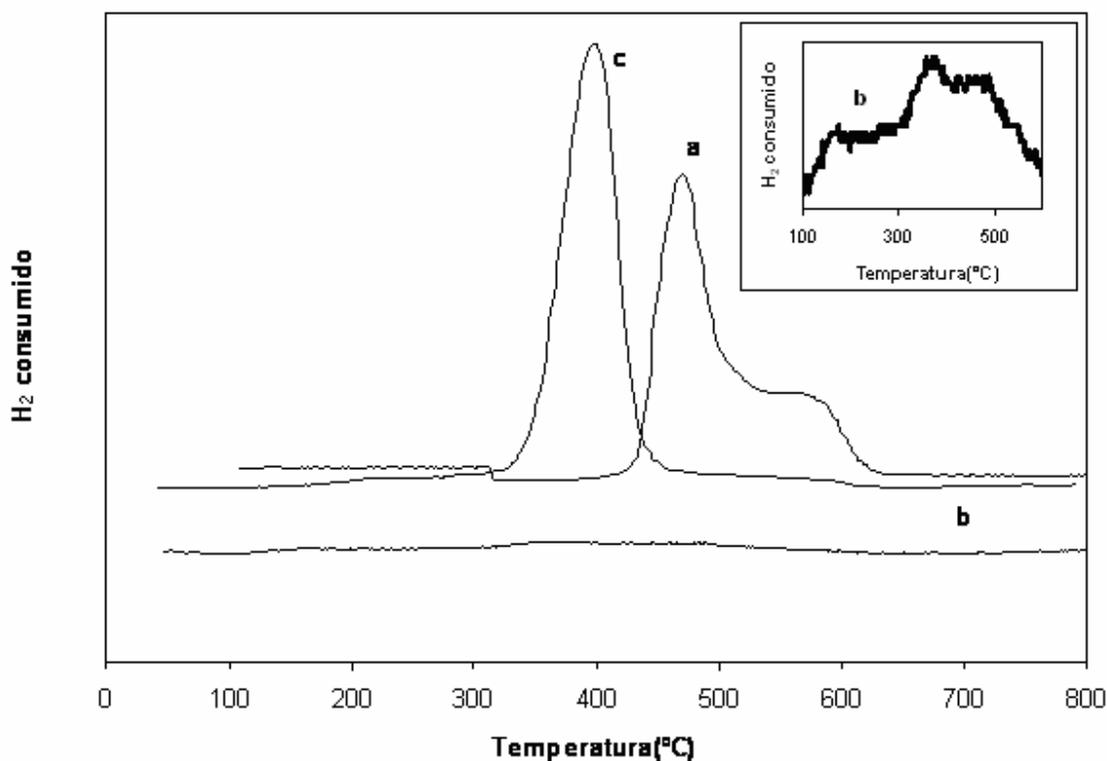


Figura 4.9. Termogramas de reducción. a) Ni/ α -Al₂O₃ b) Rh/ α -Al₂O₃ c) Ni-Rh/ α -Al₂O₃.

4.3.4.- Dispersión metálica. Quimisorción de hidrógeno.

Todos los catalizadores fueron analizados por quimisorción de hidrógeno para determinar el contenido metálico superficial. La tabla 4.6 presenta los diferentes catalizadores empleados y los resultados correspondientes a la superficie metálica y a la dispersión, obtenidos en un equipo de pulso de adsorción de hidrógeno, tal como se describiera en el capítulo de técnicas experimentales.

Las muestras bimetálicas fueron reducidas “in situ”, a dos temperaturas diferentes, primero se redujo a 350°C y se midió la dispersión del Rh. Posteriormente se redujo a 500°C para determinar la adsorción total de hidrógeno. Por diferencia se obtuvo la dispersión de Ni metálico. Si bien la temperatura de reducción es menor a la empleada en los test catalíticos

(650°C) por limitación del equipo experimental, los resultados obtenidos nos permiten inferir, por comparación, el comportamiento de las diferentes muestras estudiadas.

Tabla 4.6. Resultados de quimisorción con hidrógeno para los distintos catalizadores.

Catalizador	Temperatura de reducción	Dispersión %	Área metálica (m ² / gr cat)	dp (nm) ^c	
				Ni	Rh
Ni/ α -Al ₂ O ₃	500°C	1.52	0.52	66	---
Rh/ α -Al ₂ O ₃	350°C	19.15	0.41		5.3
Ni-Rh/ α -Al ₂ O ₃ ^(a)	350°C	23.42	0,51		4.3
Ni-Rh/ α Al ₂ O ₃ ^(b)	500°C	2.41	0.75	42.0	

^(a) temperatura de reducción previa al ensayo, datos referidos al Rodio

^(b) datos referidos al Níquel. ^(c) $dp \text{ (nm)} = 101/\text{Dispersión}$ [18]

Los resultados muestran un tamaño de partícula menor para el Rh que para el Ni lo que se corresponde con la dispersión determinada para cada metal.

4.3.5.- Características Superficiales. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Para obtener información sobre las características superficiales de las muestras frescas, previamente reducidas a 650°C, se empleó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de modo de determinar la distribución de tamaño de partículas de la fase activa.

El empleo de esta técnica es de gran utilidad por dos razones fundamentales: i) permite obtener un tamaño promedio de partículas metálicas y a partir de estos resultados poder inferir sobre la dispersión metálica de la muestra ii) reportar información sobre la homogeneidad de la fase metálica depositada sobre el soporte.

Para estimar el tamaño de partícula promedio, las partículas fueron consideradas esféricas y el diámetro volumen-área fue calculado usando la siguiente expresión:

$$d_{av} = \frac{\sum ni \cdot di^3}{\sum ni \cdot di^2}$$

donde n_i es el número de partículas que tienen diámetro d_i .

Los resultados de distribución de tamaño de partícula a partir de los datos obtenidos por microscopia electrónica de transmisión son representados por histogramas en la figura 4.10.

A partir de los mismos se puede observar una distribución de tamaños de partículas metálicas más estrecha en el caso del catalizador monometálico de Rh, con un valor promedio alrededor de 10 nm. Para el caso de los catalizadores monometálico y bimetálico de níquel se observa que la distribución de tamaños de partículas es más amplia, aunque en el catalizador de Ni-Rh hay una mayor proporción de partículas más pequeñas cuando se lo compara con el catalizador monometálico de Ni. Es de destacar que el equipo de TEM disponible para este trabajo, no puede identificar las distintas especies metálicas en los catalizadores bimetálicos, aunque sí medirlas como una sola especie.

Comparando los 3 histogramas se puede inferir que en el catalizador bimetálico la fracción de partículas por debajo de 15 nm contendría mayoritariamente al Rh, el que fue agregado en un porcentaje mucho menor (0.5%) que el níquel (5%).

En la tabla 4.7 se informan los tamaños de partículas obtenidos por TEM. Si bien los valores no son coincidentes con los obtenidos por quimisorción, la tendencia es semejante e indica que las partículas de Rh son mucho más pequeñas que las de Ni, tal como se determinó por quimisorción.

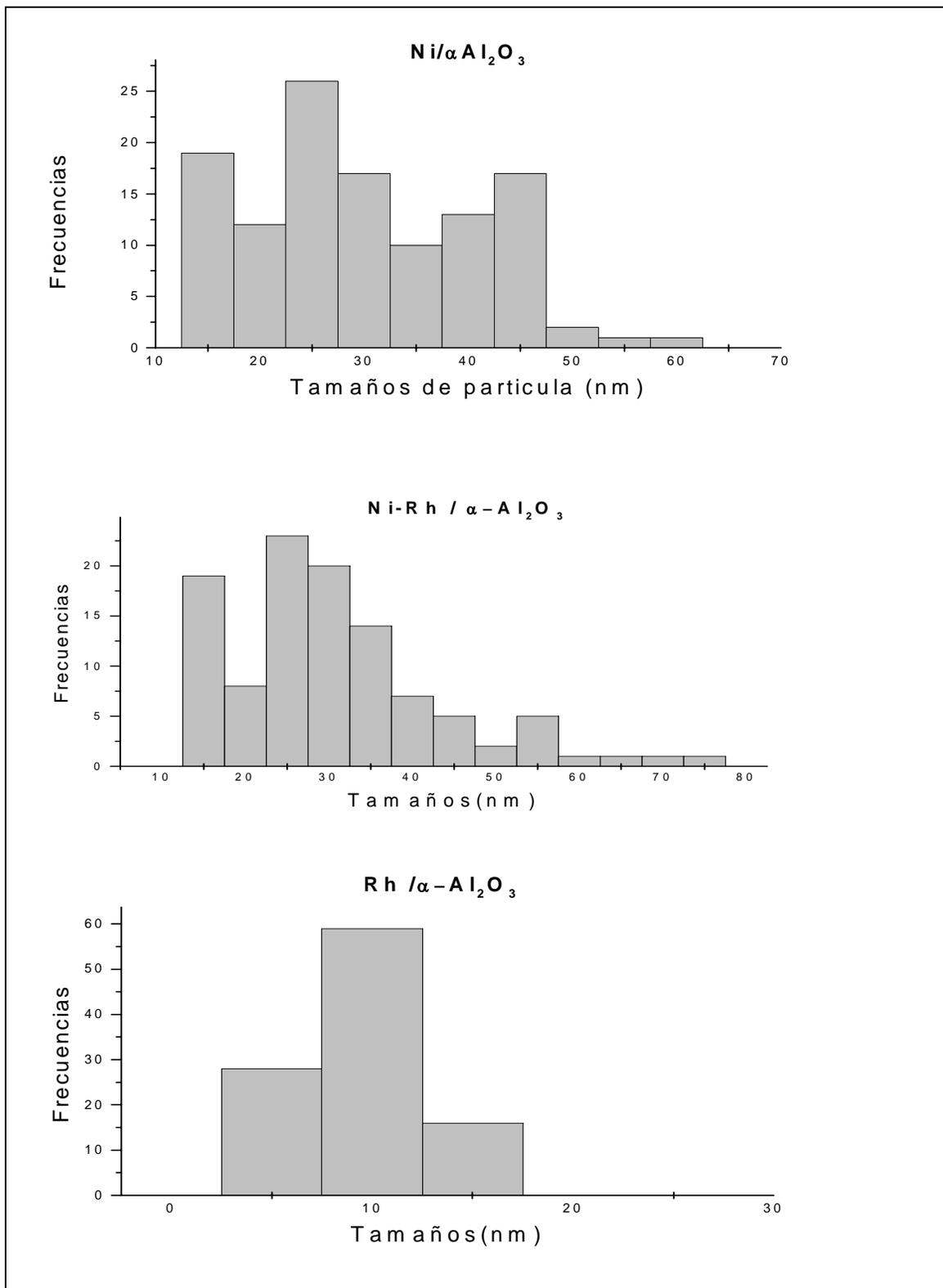


Figura 4.10. Distribución de tamaño de partículas por TEM de los catalizadores mono y bimetalico.

Tabla 4.7. Tamaño de partícula para los distintos catalizadores.

Catalizador	Tamaño de partícula (nm)
Ni/ α -Al ₂ O ₃	38
Rh/ α -Al ₂ O ₃	10
Ni-Rh/ α -Al ₂ O ₃	33

Las figuras 4.11 y 4.12 muestran las micrografías TEM de los catalizadores mono y bimetalicos de Ni.

A partir de las mismas se observa un número sustancial de partículas grandes de Ni con un tamaño diferente formado irregularmente sobre el soporte de α -Al₂O₃ resultando de esta manera un hombro en la distribución de tamaño de partícula metálica en el histograma del catalizador bimetalico (figura 4.10).



Figura 4.11. Micrografía TEM de Ni/ α -Al₂O₃.



Figura 4.12. Micrografía TEM de Ni-Rh/ α -Al₂O₃.

4.3.6.- Composición química superficial. Espectroscopia XPS.

La espectroscopia XPS se empleó para determinar la composición química superficial de los catalizadores reducidos 1 h a 650°C y entender mejor la interacción entre las especies metálicas dispersas y los óxidos soportados.

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 200 W. La presión durante la medida fue menor a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Previamente las muestras reducidas se sometieron a un tratamiento en flujo de H₂/Ar a 400 °C durante 10 minutos en la cámara de reacción del instrumento, con el fin de reducir el catalizador in situ. Cada región espectral de los fotoelectrones de interés se registro durante el tiempo necesario para obtener el mejor cociente señal / ruido. El rango de trabajo va desde 0 a 1200 eV de energía de enlace.

Las figuras 4.13 y 4.14 muestran los espectros deconvolucionados de rodio en la región del orbital 3d, Rh3d, para el catalizador monometálico de Rh y bimetálico de Ni-Rh.

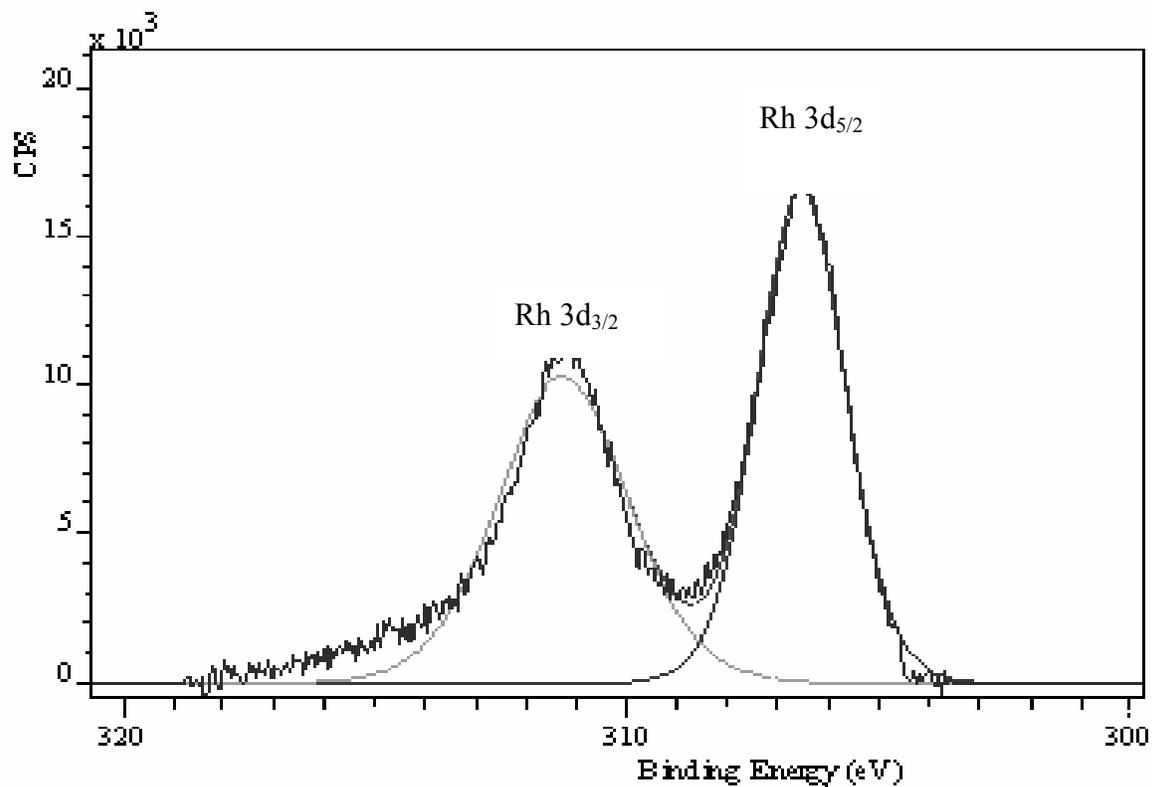


Figura 4.13. XPS Rh 3d del catalizador Rh/ α -Al₂O₃ reducido a 650°C.

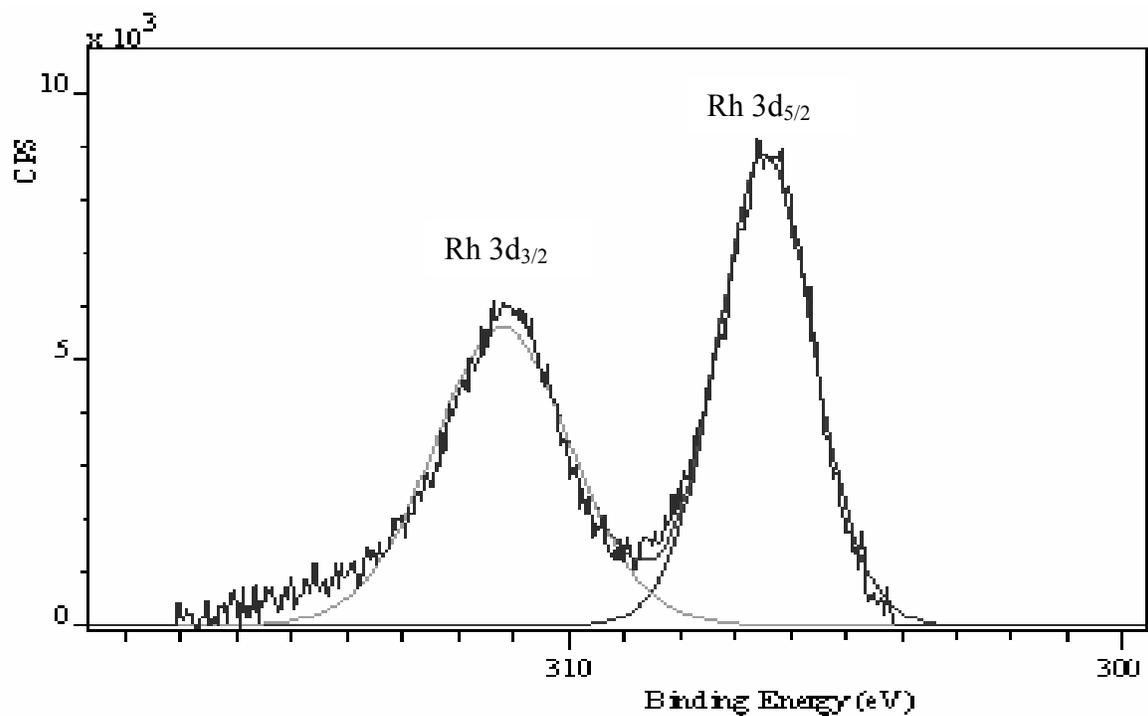


Figura 4.14. XPS Rh 3d del catalizador NiRh/ α -Al₂O₃ reducido a 650°C.

Los resultados obtenidos en la región de Rh 3d muestran dos picos de fotoemisión localizados a 307.22 y 312.05 eV para el caso del catalizador monometálico de Rh en cambio para el catalizador bimetalico están localizados a 306.61 y 311.30 eV. Comparando con los valores de BE reportados [19], estas señales de fotoemisión en ambos catalizadores corresponderían a la especie $\text{Rh}^0 3d_{5/2}$ y $\text{Rh}^0 3d_{3/2}$, indicando una casi completa reducción del óxido de Rh. Analizando las energías de enlace para ambos catalizadores se observa una diferencia de alrededor de 0.6 eV, lo cual indica la existencia de un ensamble distinto asimilable a un efecto sinérgico entre los metales. No se observa la señal a 309.4eV [20], la cual corresponde a la especie Rh^{+3} .

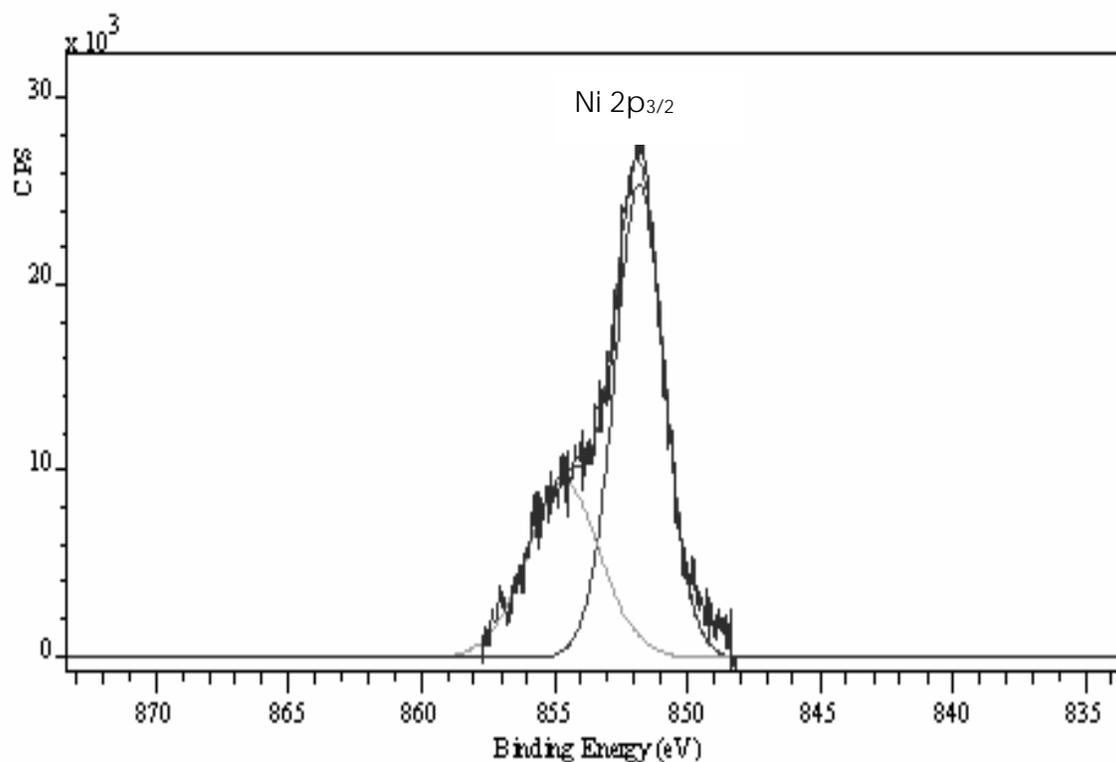


Figura 4.15. XPS Ni 2p del catalizador Ni-Rh/ α -Al₂O₃ reducido a 650°C.

La figura 4.15 muestra el espectro deconvolucionado en la region de Ni 2p para el catalizador bimetalico. En este espectro se observan dos picos de fotoemisión uno aparece a 852.04 eV y el otro aparece a 855.3eV, ambos picos estarian atribuidos a las especies Ni^0

$2p_{3/2}$ y $Ni^{+2} 2p_{3/2}$ respectivamente [21]. Estos resultados indicarían la coexistencia de níquel metálico y Ni iónico en la superficie del catalizador bimetalico, aunque este último en una proporción mucho menor que la especie reducida (fig. 4.15).

La tabla 4.8 muestra las relaciones atómicas para esta serie de catalizadores observándose que en ambas muestras dicha relación es superior a la relación atómica nominal la cual presenta un valor de 0.0024. Esto indicaría un enriquecimiento superficial con átomos de Rh para ambos catalizadores, siendo levemente superior para el caso del catalizador monometálico de Rh. Contrariamente la relación atómica referida a Ni para el catalizador bimetalico es menor que la relación nominal de 0.046, esto indicaría que muy probablemente haya un mayor contenido de Ni en el bulk que en la superficie.

Tabla 4.8. Relaciones atómicas superficiales.

Catalizador	(nNi/nAl)	(nRh/nAl)
Rh/ α -Al ₂ O ₃	-----	0.0176
Ni-Rh/ α -Al ₂ O ₃	0.0231	0.0113

La deconvolución de los picos para esta muestra indican una mayor proporción de Ni⁰ con respecto a Ni⁺². Los resultados evidencian una buena eficiencia de la etapa de reducción de ambos metales mediante el tratamiento con hidrógeno a 650°C durante 1h.

4.4.- Catalizadores de Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃, Rh/Ce- α -Al₂O₃ y Ni/Ce- α -Al₂O₃.

En este ítem analizaremos los efectos del agregado de CeO₂ sobre las características fisicoquímicas del soporte de α -Al₂O₃.

4.4.1.- Propiedades texturales.

La tabla 4.9 presenta los resultados obtenidos a través de la técnica de adsorción física con nitrógeno de los catalizadores soportados sobre α -Al₂O₃ modificada con CeO₂.

Los resultados experimentales muestran un incremento en las propiedades texturales de los materiales modificados con Ce, al compararlos con los de la tabla 4.5. A su vez, el catalizador bimetalico Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ sufre un leve incremento del área superficial respecto del monometálico de níquel.

Tabla 4.9. Resultados para los diferentes catalizadores.

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	Área específica (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)
Ce- α -Al ₂ O ₃	500°C	10,1	0.050
Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃	500°C	7.6	0.031
Ni/Ce- α -Al ₂ O ₃	350°C	14.0	0.074
Ni-Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃	350-500°C	8.5	0.033

El catalizador monometálico de Rh es el que muestra mayor superficie específica, lo que se asocia a las temperaturas de calcinación empleadas; en el caso del Rh se calcina a 350°C, en cambio para el Ni la temperatura de calcinación es de 500°C lo que favorecería el sinterizado del soporte.

4.4.2.- Propiedades estructurales. Difracción de Rayos X (DRX).

La figura 4.16 muestra los difractogramas obtenidos para los catalizadores soportados en $\text{Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, reducidos a 650°C durante 1h. A partir de los mismos se puede observar las líneas de difracción correspondientes a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y CeO_2 ($2\theta = 28.5^\circ, 33.2^\circ, 47.5^\circ$ y 56.4°).

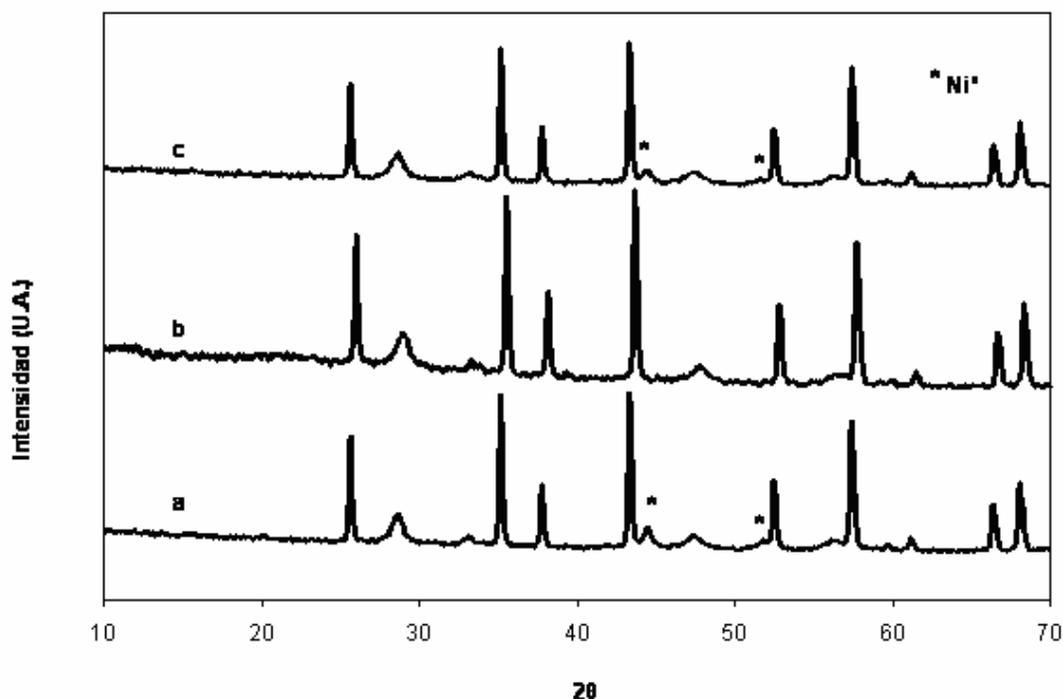


Figura 4.16. Difractogramas de los catalizadores reducidos a 650°C , 1h.

a) $\text{Ni/Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{Rh/Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{Ni-Rh/Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A su vez aparece una débil línea de difracción de CeAlO_3 a 30.3° , esto indicaría una débil reducción del óxido de cerio (IV). Por otro lado también se observan los picos correspondientes a Ni^0 , los cuales no sufren ningún corrimiento por la modificación del soporte. No hay evidencia de las señales de Ni^{+2} , como especies oxídicas o interaccionadas con la alúmina, lo cual indicaría que se alcanzó un alto grado de reducción de los catalizadores mono y bimetálico.

4.4.3.- Reducibilidad de los catalizadores. Reducción a Temperatura Programada.

Todos los catalizadores fueron reducidos en una corriente de hidrógeno a temperatura programada (TPR). Las curvas que representan el consumo de hidrógeno en función de la temperatura se muestran en la figura 4.17 y presentan los picos característicos de la fase activa. El catalizador monometálico de níquel (fig. 4.17. d) presenta un pico de reducción a baja temperatura, centrado a 475°C, el cual puede ser asignado a la reducción de la especie NiO libre y un hombro a alta temperatura, centrado a 579°C, el cual correspondería a especies de NiO_x, las cuales interactúan fuertemente con el soporte. A partir de los termogramas de los catalizadores que contienen cerio se puede observar una señal de reducción a 437°C en el caso del catalizador monometálico de Ni, la cual estaría asociada a NiO relativamente libre.

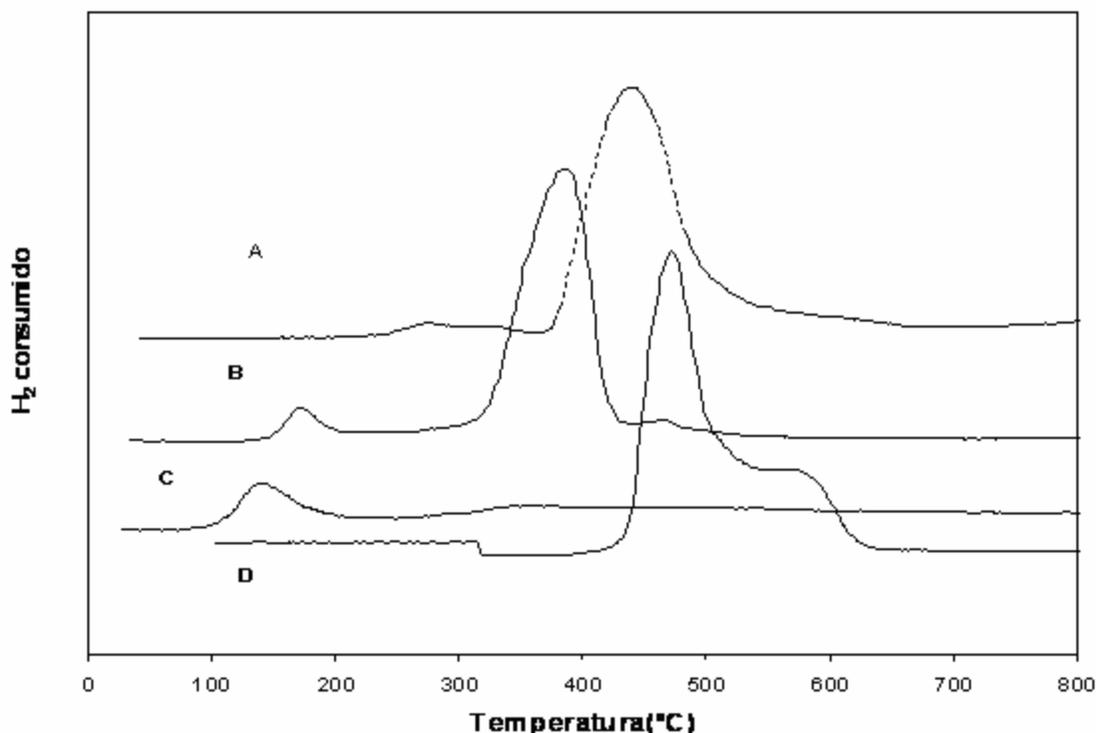


Figura 4.17. Termogramas de reducción. A) Ni/Ce- α -Al₂O₃, B) Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃, C) Rh/Ce- α -Al₂O₃, D) Ni/ α -Al₂O₃.

Comparando esta señal de reducción en el caso de los catalizadores monometalicos de Ni ya sea soportado sobre Ce- α -Al₂O₃ o α -Al₂O₃ se observa que la presencia de ceria en el catalizador favorece la reducibilidad del Ni dado que la señal de reducción se desplaza de 475°C a 437°C.

En tanto el catalizador monometálico de Rh presenta una señal de reducción a 164°C y un hombro a 382°C. La señal de baja temperatura corresponde a la especie RhO_x y la otra corresponde a la especie RhO_x con una interacción apreciable con el soporte. Nuevamente se observa el efecto beneficioso del agregado de Ce dado que la señal de reducción de rodio a baja temperatura se desplaza a una temperatura menor cuando se lo compara con el catalizador Rh/ α -Al₂O₃.

En el caso del catalizador bimetálico se observa una señal de reducción de Ni a 391°C, esto indica que la modificación de la fase activa con rodio también favorece la reducibilidad del Ni, dado la disminución de la misma cuando se la compara con el catalizador de Ni/Ce- α -Al₂O₃. Este efecto puede atribuirse al spillover de hidrógeno que es generado entre el metal noble y el soporte modificado con CeO₂ [22]. Además el catalizador bimetálico presenta una señal de reducción del rodio a la temperatura de 174°C en cambio en el catalizador monometálico de Rh la señal de reducción aparece a la temperatura de 140°C, esto indicaría que en el caso del catalizador bimetálico se produce una interacción mucho más importante entre el rodio y el soporte y/o el Ni lo cual incrementaría la temperatura de reducción del rodio. Cabe destacar que el soporte de Ce- α -Al₂O₃ presentó un consumo de hidrógeno no significativo a 335°C y a 570°C, esto estaría asociado a la reducción de óxido de cerio superficial y óxido de cerio interaccionado con el soporte [23]. A raíz de los termogramas obtenidos se observa que el posible consumo de H₂ por parte de la ceria se ve enmascarado con el consumo de H₂ de las otras especies presentes en estos catalizadores.

4.4.4.- Dispersión metálica. Quimisorción de hidrógeno.

Los resultados obtenidos en el ensayo de quimisorción de hidrógeno se presentan en la tabla 4.10 para los catalizadores soportados sobre Ce- α -Al₂O₃.

Los datos correspondientes al catalizador bimetálico fueron obtenidos sobre una misma muestra, reducida en primer lugar a 350°C y posteriormente a 500°C para determinar los valores de Rh y Ni respectivamente.

Los catalizadores monometálicos presentan dispersiones muy próximas a las encontradas en bibliografía [24]. En el catalizador bimetálico se puede observar que el agregado de Rh favorece la dispersión metálica del Ni con la consiguiente disminución del tamaño de partícula.

Tabla 4.10. Resultados de quimisorción con hidrógeno para los distintos catalizadores.

Catalizador	Temperatura de reducción	Dispersión %	Área metálica (m ² / gr cat)	dp (nm)	
				Rh	Ni
Ni/Ce- α -Al ₂ O ₃	500°C	2.5	0.84		30
Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃	350°C	31.9	0.70	3.1	
Ni-Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃ ^(a)	350°C	32.3	0.71	3.6	
Ni-Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃ ^(b)	500°C	4.2	1.38		23

^(a) referido a Rodio ^(b) referido a Níquel

4.4.5.- Caracterización morfológica. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Los catalizadores fueron analizados mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) con el objetivo de observar la morfología de cada catalizador y analizar el efecto de la temperatura de calcinación y la adición de CeO₂ sobre la misma. Las fotografías de la izquierda corresponden a los materiales calcinados a 500°C y los de la derecha a 650°C. Todas presentan una magnificación igual a 10000x.

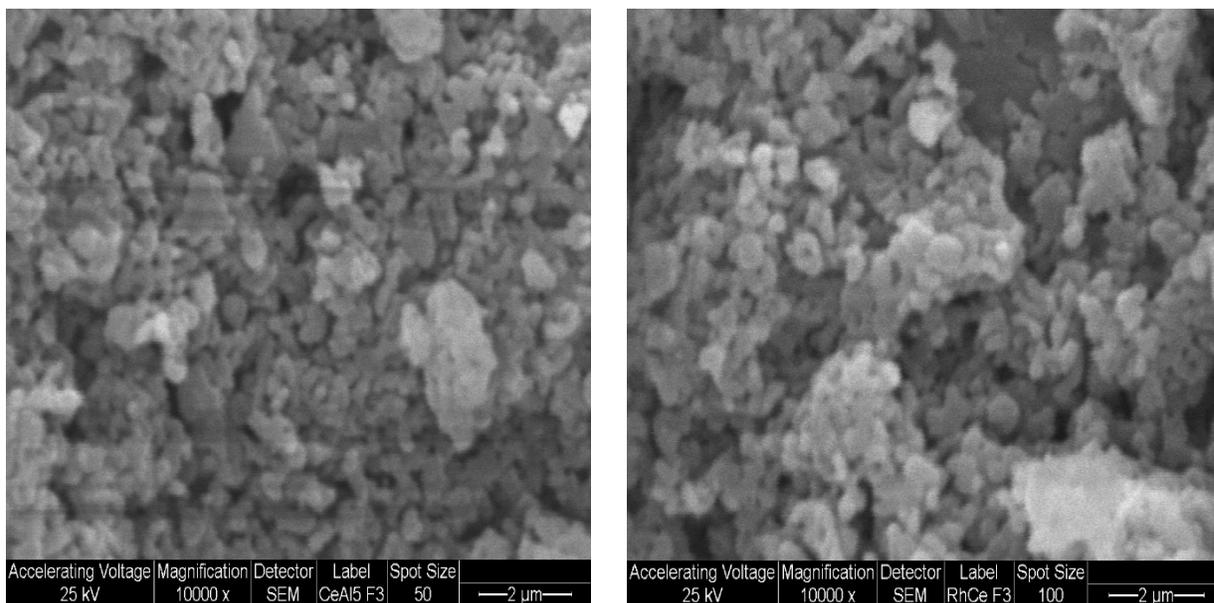


Figura 4.18. Microfotografía SEM de Ce- α -Al₂O₃ y Rh /Ce- α -Al₂O₃, calcinados a 500°C.

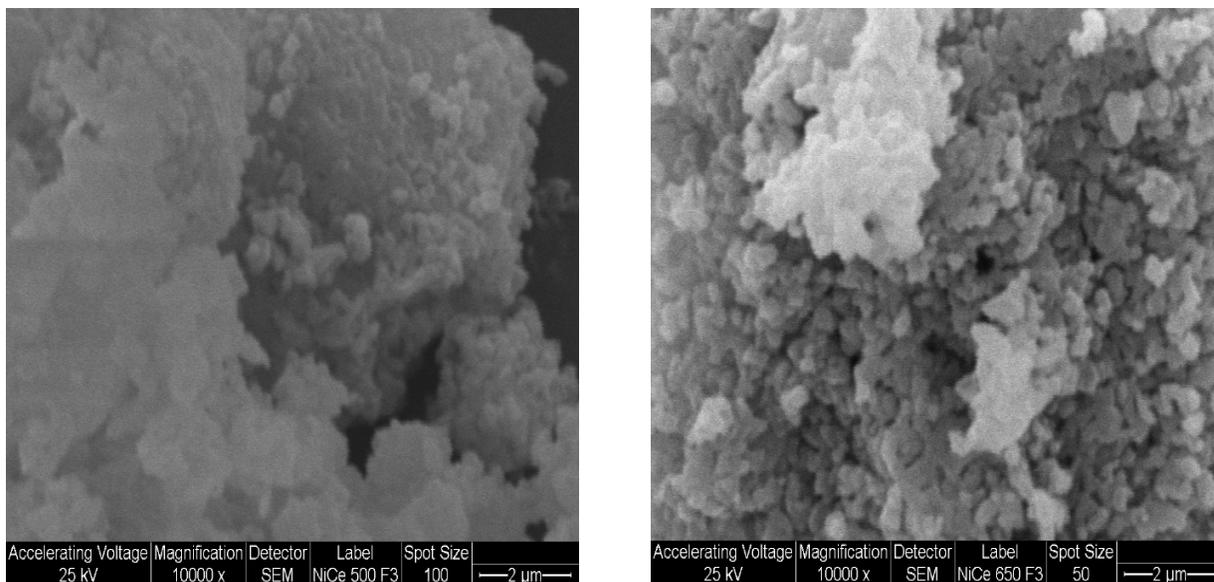


Figura 4.19. Microfotografía SEM de Ni /Ce- α -Al₂O₃, calcinadas a 500 y 650°C.

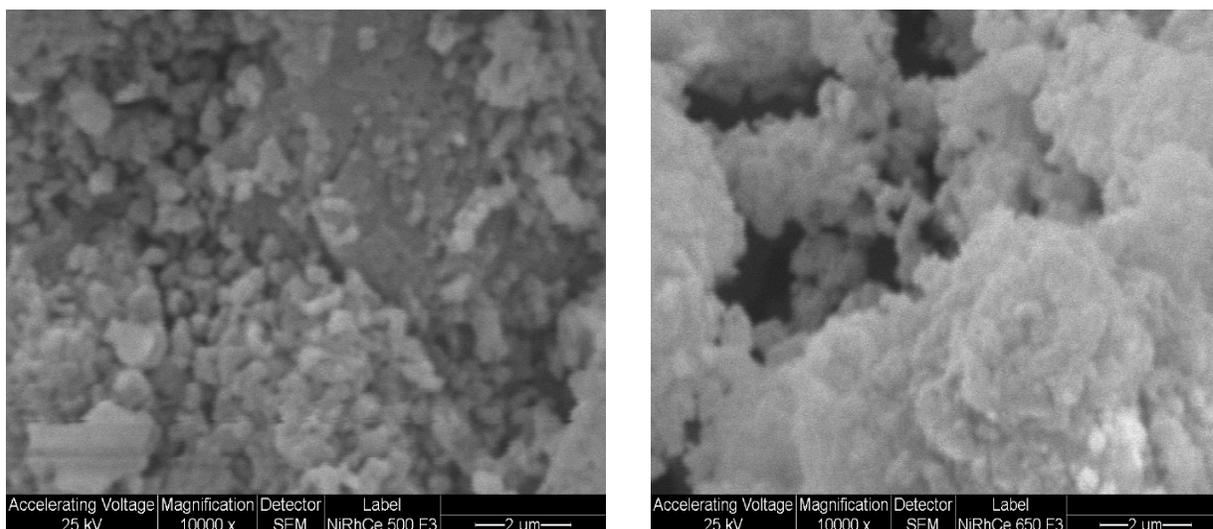


Figura 4.20. Microfotografía SEM de Ni-Rh/Ce- Al_2O_3 , calcinadas a 500 y 650°C.

A partir de las microfotografías SEM para esta serie de catalizadores se puede observar una morfología granulosa y abierta para el soporte y el catalizador Rh/Ce- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (fig. 4.18). El catalizador Ni-Rh/Ce- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ muestra algunos cambios con la temperatura de calcinación. A mayor temperatura (650°C) se observa una estructura más densa y aglomerados de mayor tamaño (fig.4.20).

4.4.6.- Características superficiales. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Las siguientes distribuciones de tamaños de partículas que corresponden a la figura 4.21 son los resultados obtenidos para esta serie de catalizadores, los cuales fueron previamente reducidos a 650°C y finalmente analizados mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

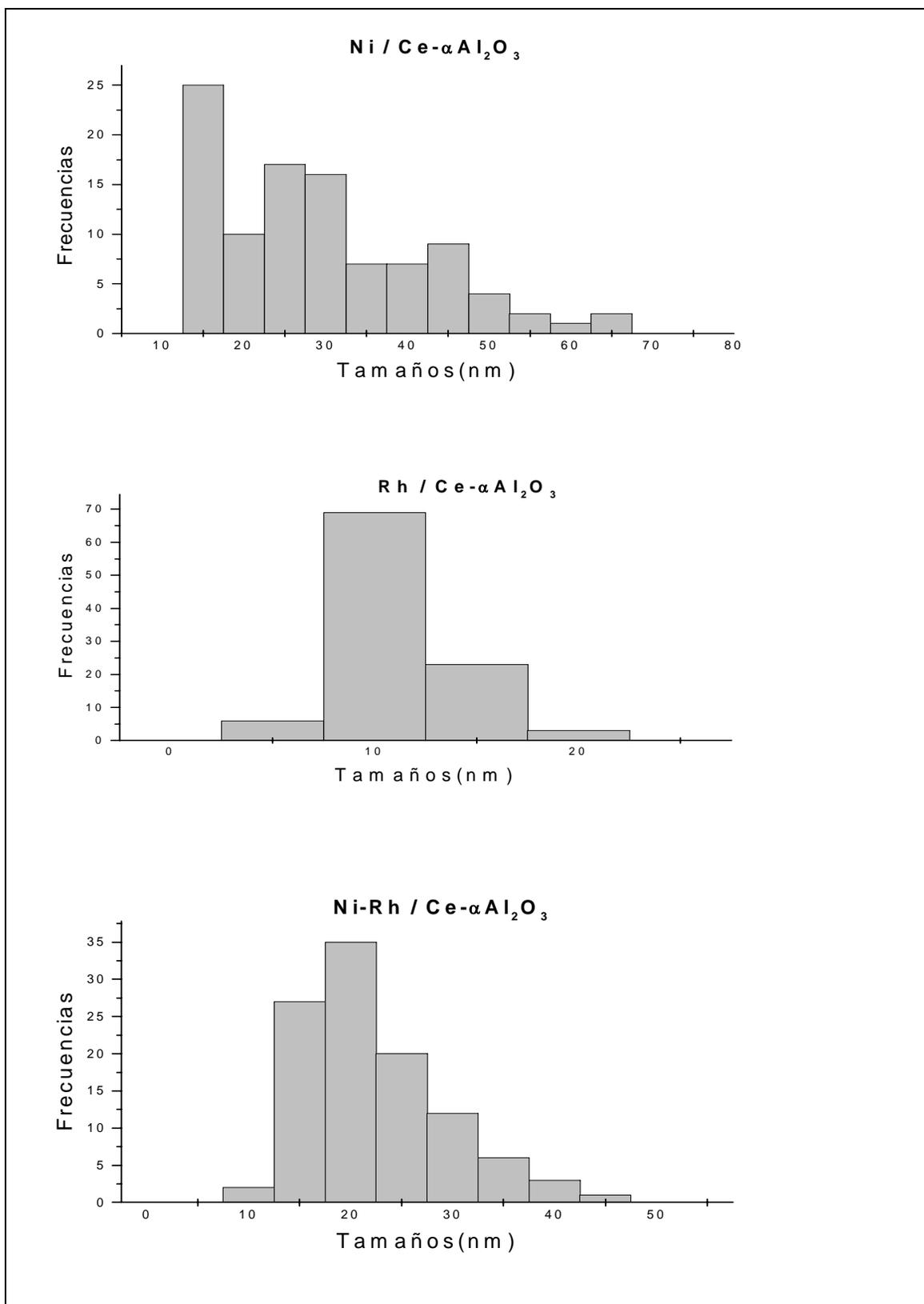


Figura 4.21. Distribución de tamaño de partículas por TEM.

En la tabla 4.11 se presentan los tamaños promedios de partícula para la serie de catalizadores soportados sobre Ce- α -Al₂O₃. Si se comparan los tamaños promedio de las partículas de la serie de catalizadores que contienen cerio (tabla 4.11) con los datos presentados en la tabla 4.7 se concluye que el agregado de cerio no modifica sustancialmente el tamaño promedio de partícula. Sin embargo se modifica la distribución de tamaños.

Comparando los histogramas de la figura 4.21 y de la figura 4.10 se observa que el agregado de CeO₂ induce a la disminución del tamaño de cristal para todos los catalizadores analizados incrementándose las frecuencias de las partículas de tamaño menor. El catalizador Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ presenta una distribución de tamaño de partícula más homogénea que el catalizador monometálico de Ni. También para el catalizador monometálico de Rh se observa una distribución homogénea concentrándose el tamaño de partícula alrededor del valor igual a 10 nm.

Los resultados obtenidos y presentados en tabla 4.11 también indican que el tamaño de partícula metálica es menor en el catalizador bimetálico que el hallado en el catalizador monometálico, lo cual muestra que el agregado de rodio favorece la dispersión metálica.

Estas observaciones finales están en concordancia con los resultados obtenidos por quimisorción de H₂ en donde el catalizador de Ni-Rh es el que presenta menor tamaño de partícula respecto del monometálico de Ni.

Tabla 4.11. Tamaño promedio de partícula de los distintos catalizadores.

Catalizador	Tamaño de partícula (nm)
Ni/Ce- α -Al ₂ O ₃	38
Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃	11
Ni-Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃	29

4.4.7.-Composición química Superficial. Espectroscopia XPS.

El estado químico de Ce, Ni y Rh sobre los catalizadores reducidos de la serie Ce- α -Al₂O₃, fueron investigados por XPS. El espectro típico deconvolucionado para la región del orbital 3d de Ce se muestra en la figura 4.22.

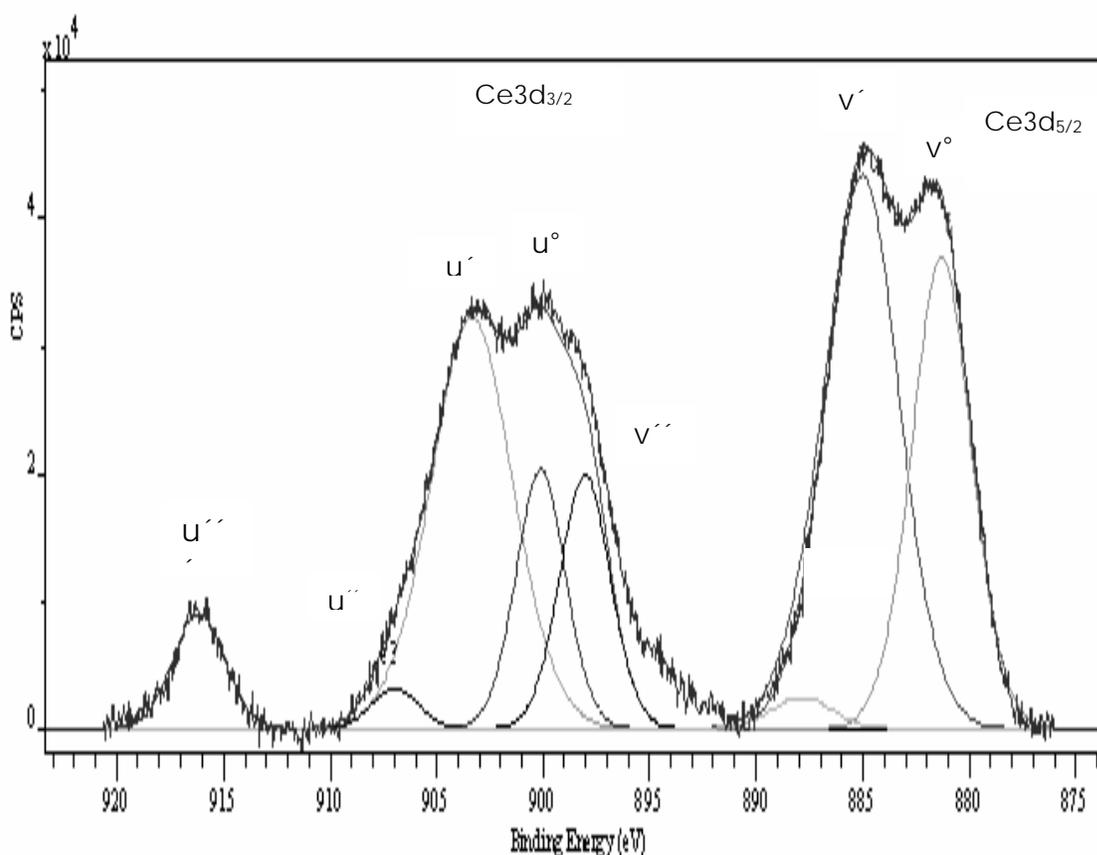


Figura 4.22. XPS Ce 3d del catalizador Ni/Rh/CeAl₂O₃ reducido a 650°C.

De acuerdo a la resolución del complejo espectro hecho por Burroughs et al. [26] los picos u y v corresponden a la contribución de Ce3d_{3/2} y Ce3d_{5/2} respectivamente. Los espectros obtenidos para esta serie de catalizadores muestran la presencia superficial de los iones de Ce⁺³ y Ce⁺⁴. Los picos marcados en la figura 4.22 como u° (900.2eV), u''(907eV) y u'''(916.2eV) corresponderían a Ce⁺⁴3d_{3/2} mientras que los picos marcados como v° (881.4eV), v''(888eV) y v'''(898eV) corresponderían a Ce⁺⁴3d_{5/2}. Por otro lado los picos marcados como u'(903.5eV) y v'(885eV) corresponderían a Ce⁺³3d_{3/2} y Ce⁺³3d_{5/2}.

Tabla 4.12. Grado de reducción superficial.

Catalizador	Ce^{+3}/Ce^{+4}	% de reducción de Ce
Ni/Ce- α -Al ₂ O ₃	0.903	52
Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃	0.859	49
Ni-Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃	0.726	42

La menor intensidad de las señales de Ce^{+4} con respecto a las señales de Ce^{+3} sugieren que el CeO_{2-x} ($0 < x < 0.5$) fue formado por interacción del Rh y el CeO_2 durante la reducción [27,28] coincidiendo con los datos de TPR.

El grado de reducción superficial para la ceria se muestra en la tabla 4.12, los resultados obtenidos indican que el catalizador bimetalico presenta una ligera reducción del CeO_2 en comparación con los otros dos catalizadores.

Las figuras 4.23 y 4.24 muestran los espectros para las muestras de Ni y Ni-Rh en la región de Ni 2p. El espectro para el catalizador Ni/Ce- α -Al₂O₃ presenta una señal a 854.9 eV la cual estaría asociada a la especie Ni^{+2} y un hombro a 852 eV correspondiente a Ni^0 . Estos resultados indicarían que el grado de reducción del catalizador no es completo, es probable la formación de compuestos de interacción apreciable entre el Ni y el soporte CeO_2 -Al₂O₃, razón por la cual se dificulta la reducción del ion Ni^{+2} , es de esperar que esto afecte la actividad catalítica del mismo.

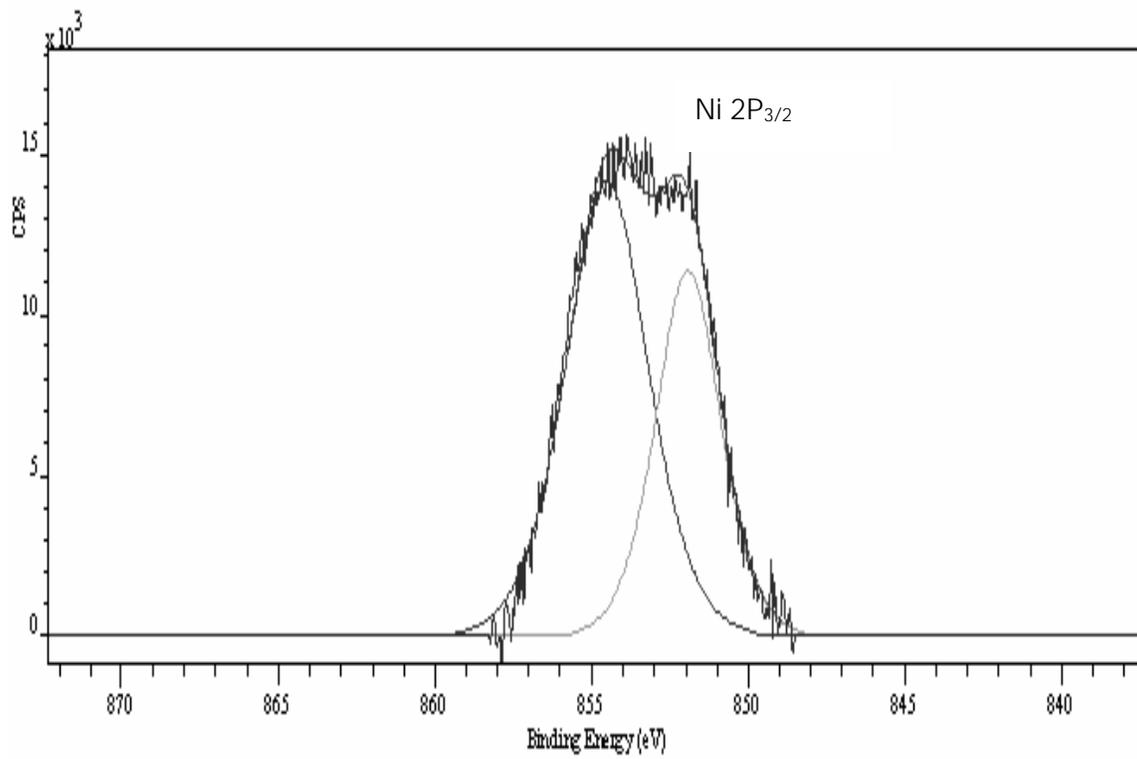


Figura 4.23. XPS Ni 2P del catalizador Ni/Ce- α -Al₂O₃ reducido a 650°C.

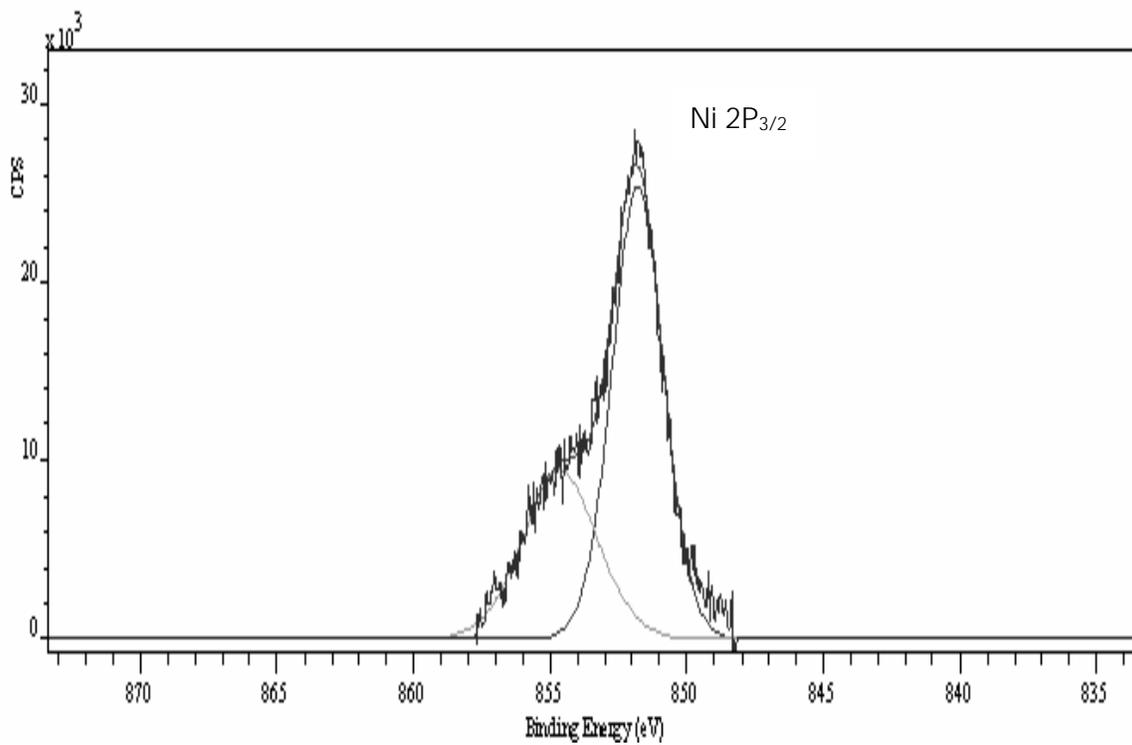


Figura 4.24. XPS Ni 2P del catalizador Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ reducido a 650°C.

El espectro para el catalizador Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ presenta una señal a 852eV la cual correspondería a Ni⁰ y otra señal a 855.9eV la cual estaría asociada a Ni⁺².

Estos resultados indicarían que hay una mayor fracción de Ni reducido de acuerdo al área bajo la curva de cada señal, incluso comparando los espectros para el catalizador bimetalico y para el catalizador monometalico de Ni se puede concluir que el primero presenta un mayor grado de reducción que el segundo. Estos datos indicarían que la presencia del Rh favorece la reducción del Ni e incrementa la fase activa [29-31]

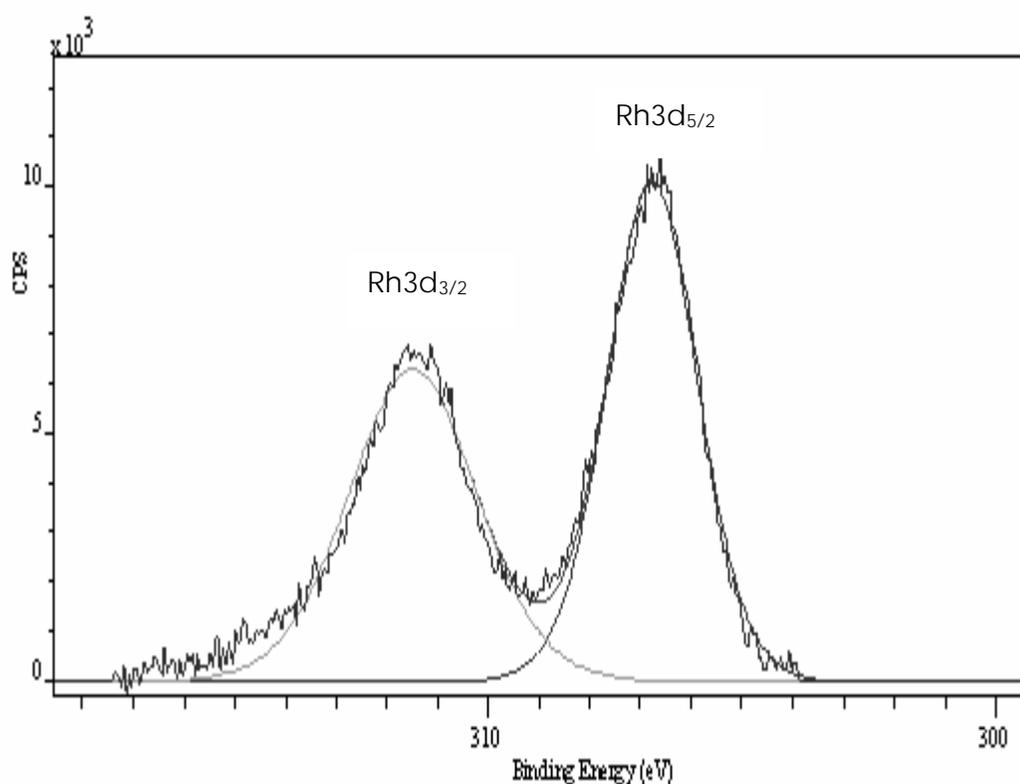


Figura 4.25. XPS Rh 3d del catalizador Rh/Ce- α -Al₂O₃ reducido a 650°C.

Las figuras 4.25 y 4.26 muestran el espectro en la región del orbital 3d de Rh, Rh3d, para los catalizadores reducidos a 650°C de Rh/Ce- α -Al₂O₃ y Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ respectivamente. El espectro muestra dos picos a 306.70 y 311.45 eV para el caso del

catalizador Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ en tanto para el catalizador Rh/Ce- α -Al₂O₃ las mismas se presentan a 306.82 y 311.31eV. Estas dos señales observadas corresponden a Rh 3d_{5/2} y Rh 3d_{3/2} respectivamente. Estos valores obtenidos están en concordancia con los reportados en la literatura. Comparando los valores de energía de enlace para el caso del catalizador de Rh/ α -Al₂O₃ se observa un corrimiento positivo para el catalizador de Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ indicando la coexistencia de las especies Rh⁰ y Rh^{+ δ} lo cual es atribuido a una transferencia de electrones desde el Rh hacia el CeO₂ debido a la interacción del Rh con el CeO₂ [32]. La presencia de Rh^{+ δ} en un catalizador dopado con CeO₂ puede asociarse a la estabilización de las especies iónicas de Rh por el soporte lo cual está relacionado a las propiedades redox de la ceria [33]. El Rh parcialmente oxidado promueve la activación de CH₄, etapa de iniciación de la reacción.

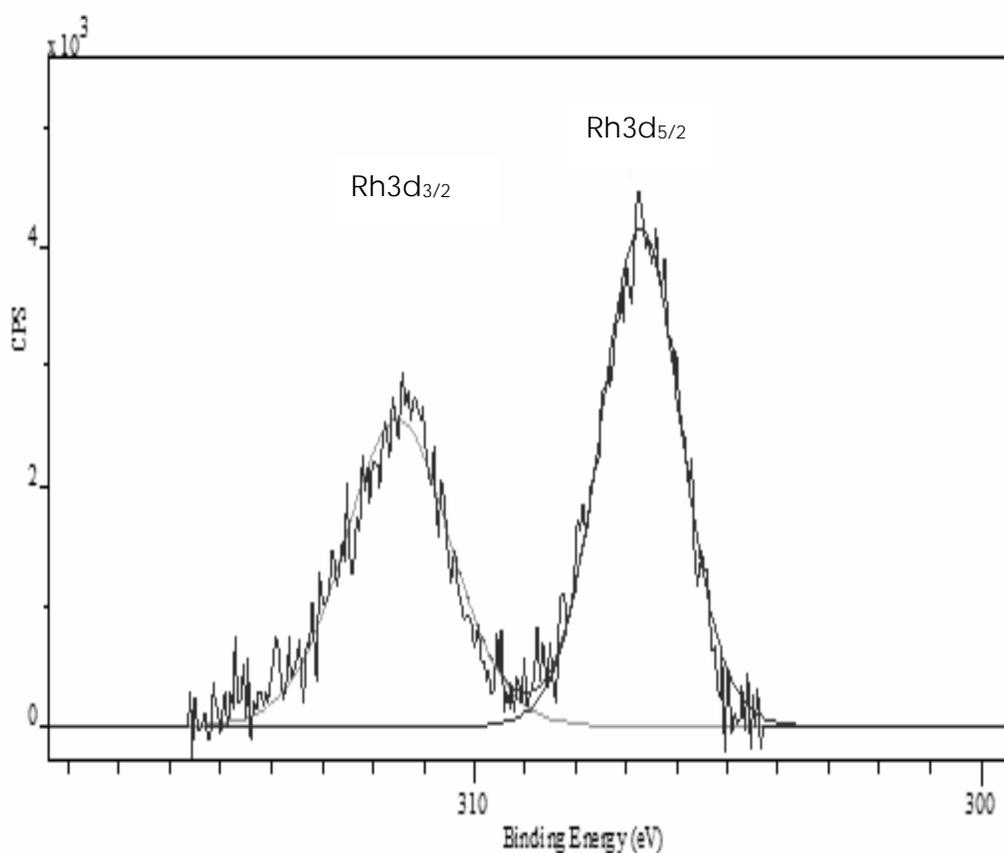


Figura 4.26. XPS Rh 3d del catalizador Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ reducido a 650°C.

Los resultados que se muestran en la tabla 4.13 para esta serie de catalizadores indican un alto contenido de Rh tanto para la muestra monometálica de Rh como para la muestra bimetalica.

Tabla 4.13. Relaciones atómicas superficiales.

Catalizador	(nCe/nAl)	(nRh/nAl)	(nNi/nAl)
Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃	0.031	0.015	-----
Ni/Ce- α -Al ₂ O ₃	0.055	-----	0.019
Ni-Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃	0.044	0.005	0.015

Cabe destacar que el contenido de Rh para la muestra monometalica de Rh es superior a la relación atómica nominal, lo cual indicaría una difusión considerable de átomos de Rh desde el bulk a la superficie. Por otro lado se observa que la relación atómica nominal de Ni es superior a la relación atómica experimental en ambos catalizadores, siendo dicha relación levemente superior para el catalizador Ni/Ce- α -Al₂O₃ respecto del catalizador Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃

4.5.- Catalizadores de Ni-Rh/ γ -Al₂O₃, Rh/ γ -Al₂O₃ y Ni/ γ -Al₂O₃.

En este ítem analizaremos los efectos del agregado de Rh sobre las características fisicoquímicas del soporte de γ -Al₂O₃.

4.5.1.- Propiedades texturales.

Los resultados correspondientes al área superficial y volumen de poros se muestran en la Tabla 4.14. Es evidente que la etapa de impregnación genera un aumento sustancial, aproximadamente 30%, en la superficie específica. Como corresponde a la γ -Al₂O₃ las áreas superficiales son más altas respecto de la α -Al₂O₃.

Como se explicó anteriormente, en el catalizador bimetálico la duplicación de la etapa de calcinación podría ser la responsable de una leve disminución del área respecto del catalizador monometálico.

Tabla 4.14. Propiedades texturales de los catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃.

Catalizador	Temperatura de calcinación	Área específica (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)
γ -Al ₂ O ₃	-----	137.27	0.232
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	500°C	189.5	0.229
Rh/ γ -Al ₂ O ₃	350°C	195.5	0.228
Ni-Rh/ γ -Al ₂ O ₃	350-500°C	174.3	0.210

4.5.2.- Propiedades estructurales. Difracción de Rayos X (DRX).

El análisis por DRX de las diferentes muestras previamente reducidas, permitió identificar los picos del soporte y de Ni ($\theta = 44.5$ y 51.9). El bajo contenido de Rh impide identificarlo por esta técnica. En la figura 4.27 se muestran los difractogramas obtenidos para los

catalizadores en estudio. Como se comentó anteriormente para el soporte se observa que los catalizadores basados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestran ser altamente amorfos. El espectro del catalizador Ni-Rh muestra una señal casi imperceptible.

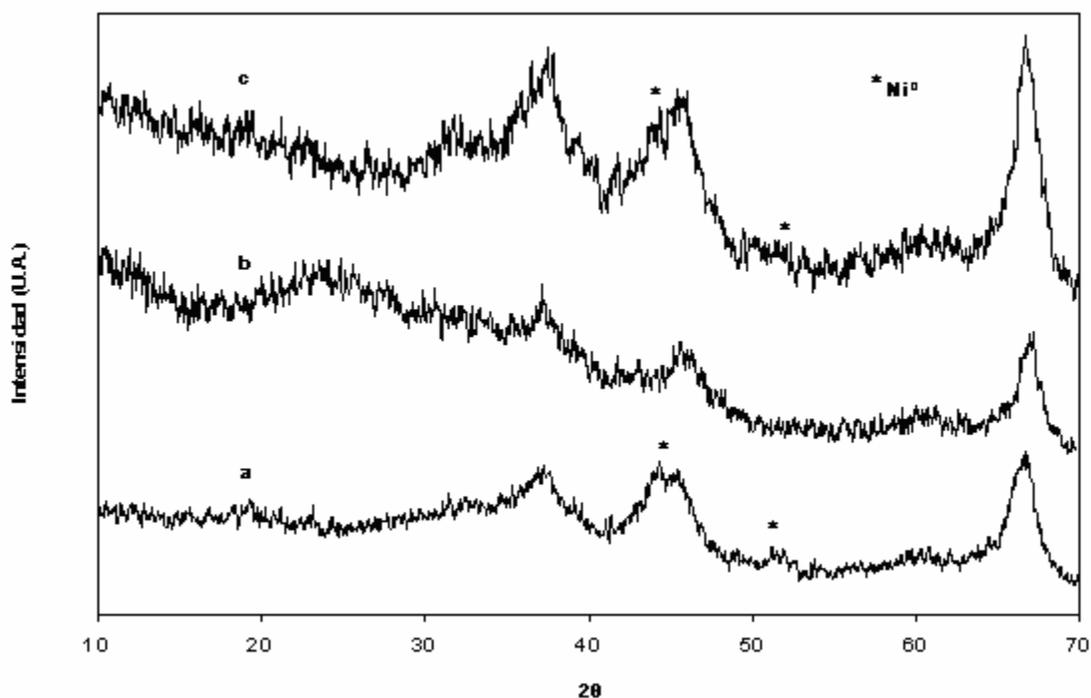


Figura 4.27. Difractogramas de los catalizadores. a) Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ b) Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ c) Ni-Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Comparando con el diagrama del soporte se observa una mayor intensidad en los picos lo que indicaría un aumento de la cristalinidad por efecto de la etapa de impregnación con las fases activas.

4.5.3.- Dispersión metálica. Quimisorción de hidrógeno.

La tabla 4.15 presenta los resultados correspondientes a la superficie metálica y a la dispersión, previa reducción en corriente de H_2 durante 1 hora, del catalizador de NiRh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los resultados indican que la dispersión del catalizador bimetálico sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es mayor a la obtenida sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo con el aumento de la superficie específica y la interacción entre los metales entre sí y con el soporte, como se determina por TPR. Sin embargo estos valores son semejantes a los del catalizador sobre el soporte de $\text{Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lo que revela el efecto dispersivo del CeO_2 .

Tabla 4.15. Resultados de quimisorción con hidrogeno para $\text{NiRh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Catalizador	Temperatura de reducción	Dispersión %	Área metálica ($\text{m}^2/\text{gr cat}$)	dp (nm)	
				Rh	Ni
$\text{Ni-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{(a)}$	270°C	30.5	0.67	3.3	
$\text{Ni-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{(b)}$	500°C	4.0	1.37		25

^a referido a Rodio. ^b referido a Níquel

4.5.4.- Reducibilidad de los catalizadores. Reducción a temperatura Programada.

Todos los catalizadores fueron reducidos a temperatura programada (TPR) en corriente de hidrógeno al 10% en nitrógeno. La figura 4.28 muestra los termogramas de reducción de los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el caso del catalizador monometálico de Ni se observa un pico de reducción ubicada entre 580 y 950°C centrada a 770°C, el cual puede ser atribuido a la reducción de especies de níquel (Ni^{+2}) con una fuerte interacción con el soporte, posiblemente formando parte de una estructura de aluminato incipiente la cual puede formarse por la difusión de iones Ni^{+2} a las vacancias superficiales de la espinela de la alúmina. Varios autores han reportado que la interacción entre el NiO y la alumina afecta la reducibilidad de Ni, en donde el empleo de altas temperaturas de calcinación incrementan la interacción metal-soporte, lo cual trae aparejado una dificultad mayor en la reducibilidad del NiO [34-36]. Además se observa en este catalizador una señal a 200°C la

cual correspondería a NiO y otra señal alrededor de 500°C que correspondería a NiO con una débil interacción con el soporte.

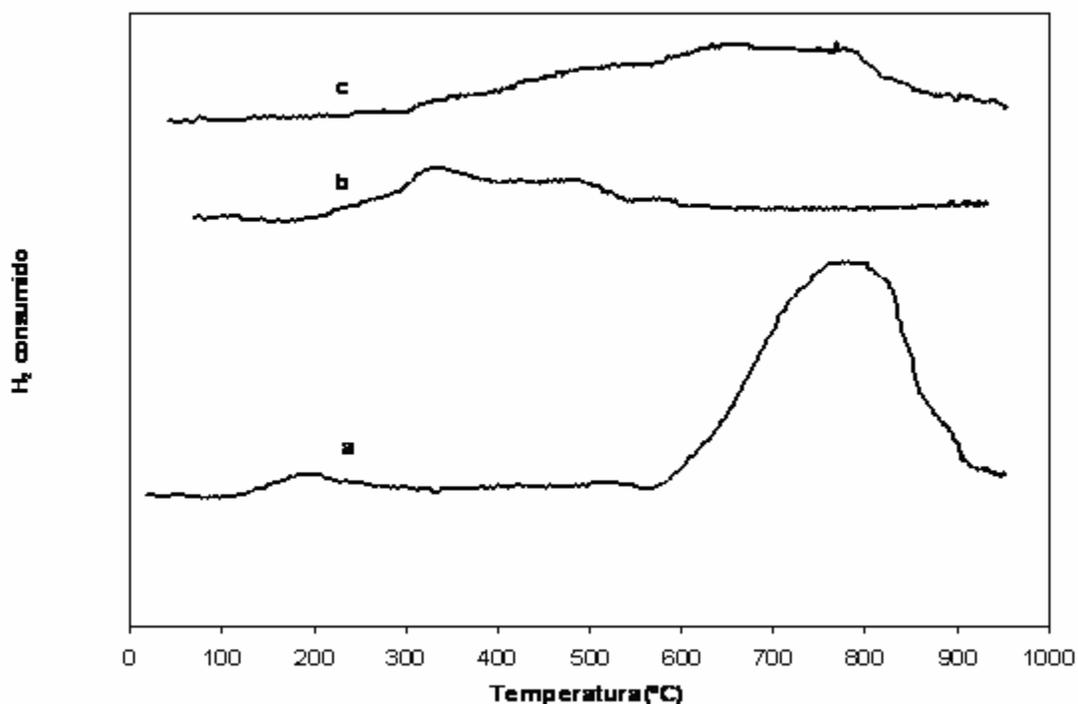


Figura 4.28. Termogramas de reducción. a) Ni/ γ -Al₂O₃ b) Rh/ γ -Al₂O₃ c) Ni-Rh/ γ -Al₂O₃.

El catalizador de Rh presenta señales a 333 y 493°C asociados a la reducción de RhO_x con alguna interacción con el soporte. Ferrandon y colab. asocian estas señales a RhO_x tridimensional y RhO_x superficial [37].

La muestra bimetalica presenta una señal de reducción que comienza a aproximadamente a los 300°C y termina a los 950°C, atribuido a los compuestos de interacción de Rh-Ni y del Rh reducido con el soporte [38] y un hombro a baja temperatura asignado a la reducción de NiO con baja interacción [39]. Es conocido que el Rh y la alumina interactúan por difusión del Rh en las capas subsuperficiales y en el bulk de la γ -Al₂O₃ cuando el catalizador es calcinado [40]. Analizando los termogramas 4.28 a y c se puede observar que el agregado de Rh favorece la reducibilidad del Ni dado que el consumo de H₂ es mayor en el intervalo

de 650-950°C en cambio en el catalizador monometalico de Ni este consumo de H₂ se da en un intervalo más amplio de temperatura. Nagaoka y colab. [17] reportaron un incremento en la reducción de Ni debido al spillover de H₂, esto podría explicar el comportamiento observado en torno a la reducibilidad de Ni en el catalizador bimetálico.

4.6. Catalizadores de Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃, Rh /Ce- γ -Al₂O₃ y Ni/Ce- γ -Al₂O₃.

4.6.1.- Propiedades texturales.

La tabla 4.16 presenta los resultados para los catalizadores soportados en Ce- γ -Al₂O₃ calcinado a 500°C.

Tabla 4.16. Resultados texturales para los diferentes catalizadores.

Catalizador	Temperatura de calcinación	Área específica (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)
γ -Al ₂ O ₃	-----	137.27	0.239
Ce- γ -Al ₂ O ₃	500°C	157.65	0.213
Ni/Ce- γ -Al ₂ O ₃	500°C	158.08	0.206
Rh/Ce- γ -Al ₂ O ₃	350°C	172.75	0.222
Ni-Rh/Ce- γ -Al ₂ O ₃	350-500°C	172.88	0.185

Las propiedades texturales del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se afectan positivamente tanto por el agregado de CeO_2 como por la incorporación del Rh como fase activa. La adición del Ni sobre el catalizador de Rh prácticamente no afecta sus características texturales.

4.6.2.- Propiedades estructurales. Difracción de Rayos X (DRX).

En la figura 4.29 se muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores en estudio. A partir de los mismos se puede observar que los soportes basados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan difractogramas típicos de materiales amorfos. El análisis por DRX de las diferentes muestras permitió identificar los picos del soporte, NiO ($\theta = 37.2$ y 43.3) y de Ni ($\theta = 44.5$ y 51.9). El bajo contenido de Rh impide identificarlo por esta técnica.

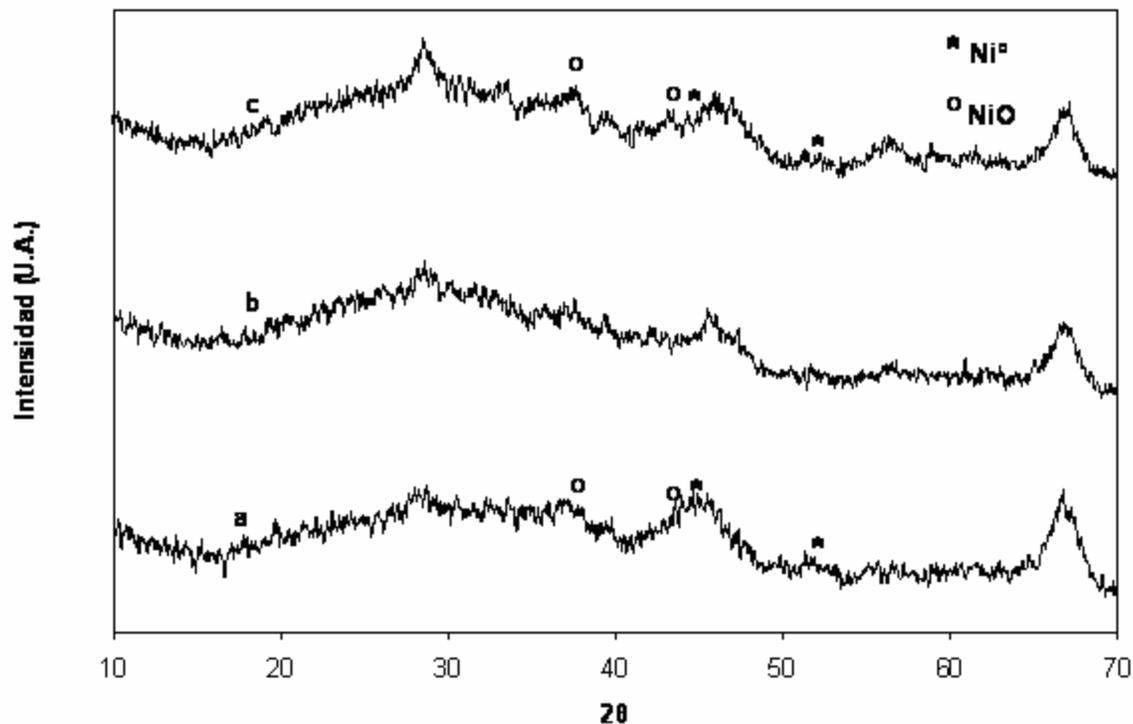


Figura 4.29. Difractogramas de los catalizadores. a) Ni/Ce- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ b) Rh/Ce- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ c) Ni-Rh/Ce- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El difractograma indica la presencia de trazas de NiO en las muestras reducidas lo que puede atribuirse a que la reducción es “ex situ”, ya que el equipo de DRX empleado no permite reducir los materiales in situ generando una oxidación superficial.

4.6.3.- Reducibilidad de los catalizadores. Reducción a Temperatura Programada.

Todos los catalizadores calcinados fueron estudiados con una corriente de 10 % de hidrógeno en nitrógeno, a través de la técnica de TPR. La figura 4.30 muestra los termogramas de reducción para los catalizadores soportados sobre Ce- γ -Al₂O₃. En el caso del catalizador Rh-Ce- γ -Al₂O₃ el pico de reducción se encuentra a 196°C el cual corresponde a Rh₂O₃ y otro pico de reducción que comienza a 359°C el cual estaría asociado a la reducción de la especie RhOx-Al₂O₃.

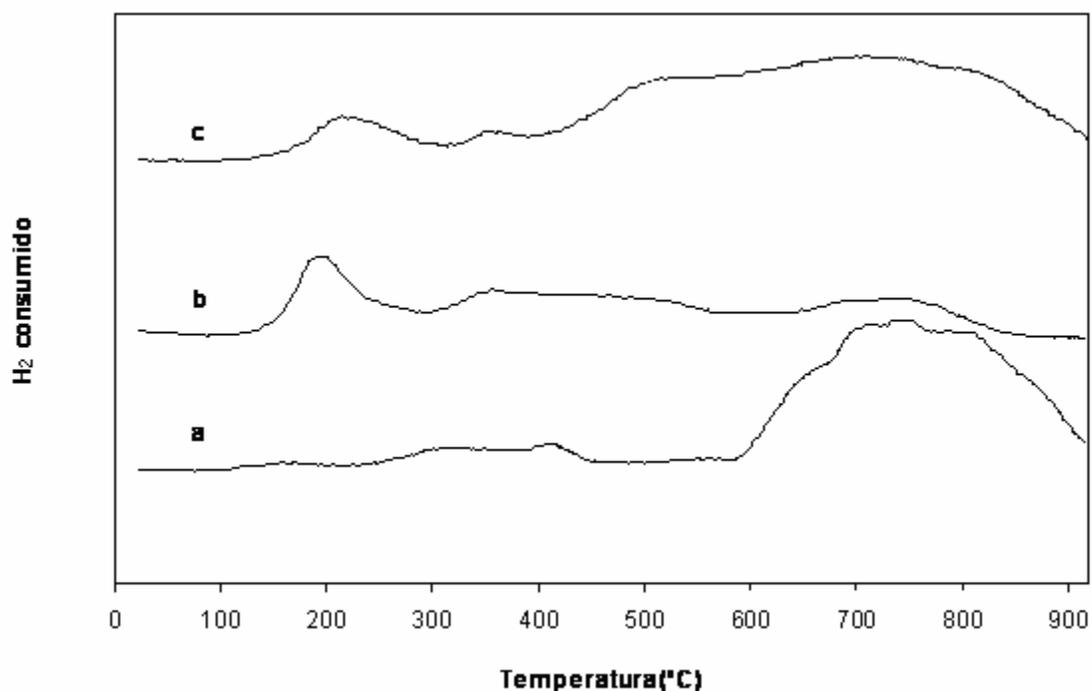


Figura 4.30. Termogramas de reducción de los catalizadores soportados sobre Ce- γ -Al₂O₃. a) Ni/Ce- γ -Al₂O₃, b) Rh/Ce- γ -Al₂O₃, c) Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃

En el caso del catalizador bimetalico se observa un pico a 227°C el cual correspondería a Rh_2O_3 , otro pico de reducción a 370°C se asigna a Rh interaccionado con el soporte. Además se encuentra una señal entre 508-701°C que correspondería muy probablemente a un compuesto de interacción entre Ni, CeO_2 y la alúmina, en parte de tipo de espinela incompleta de $NiAl_2O_4$ formada por la interaccion de fases oxídicas de niquel (NiO) con la alúmina, como se evidencia en el catalizador monometálico con un máximo a 735°C.

4.6.4.- Dispersión metálica. Quimisorcion de hidrógeno.

La tabla 4.17 presenta los diferentes catalizadores empleados y los resultados correspondientes a la superficie metálica y a la dispersión, obtenidos en un equipo de adsorción de hidrógeno tal como se describiera en el capítulo de técnicas experimentales. Los resultados obtenidos muestran una disminución muy marcada del tamaño de partícula de ambos metales respecto de los catalizadores soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$ sin modificar. Esto indica que la modificación de la $\gamma-Al_2O_3$ con Ce aumenta la dispersión metálica de acuerdo con los resultados de Wang y colab. [11]. Es de suponer que este comportamiento incidirá en las propiedades catalíticas, tales como actividad, desactivación, etc.

Tabla 4.17. Resultados de quimisorción con hidrogeno para los distintos catalizadores.

Catalizador	Temperatura de reducción	Dispersión %	Área metálica (m ² / gr cat)	dp (nm) ^c	
				Rh	Ni
Ni-Rh/Ce- $\gamma-Al_2O_3$ ^(a)	270°C	61.84	1.357	1.6	
Ni-Rh/Ce- $\gamma-Al_2O_3$ ^(b)	500°C	2.73	0.928		37

^a referido al Rh. ^b referido al Ni.

4.6.5.- Características superficiales. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

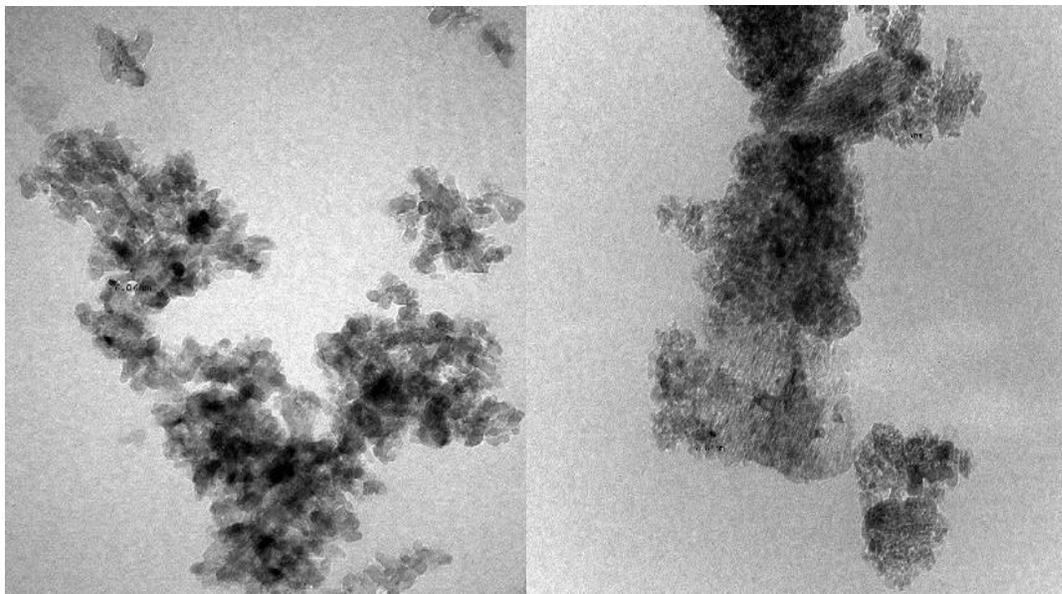


Figura 4.31. Micrografías del catalizador de NiRh/Ce- γ -Al₂O₃ fresco (izq) y usado (der).

En la Figura 4.31 se muestran las micrografías del catalizador Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃ antes y después de 20 horas a 650°C en reacción. Se puede apreciar en la figura de la derecha como el catalizador extraído del reactor sufrió un cambio en su morfología, la cual se evidencia en un aumento en el tamaño de partícula, según lo calculado empleando la ecuación de Scherrer.

4.7.- Conclusiones Parciales.

Los resultados experimentales permiten concluir:

- La modificación de los soportes de alúmina por CeO₂ produce cambios en sus propiedades morfológicas y estructurales. En ambos soportes ya sea α -Al₂O₃ o γ -Al₂O₃ se observa que el agregado de ceria, en general, aumenta la superficie

específica. En cambio la etapa de impregnación casi no incide en las propiedades texturales de los catalizadores.

- Tanto la modificación del soporte por CeO₂ como el agregado de Rh muestran un efecto favorable sobre la dispersión metálica, observándose, en consecuencia, una disminución del tamaño de cristal. Conociendo que la reacción del reformado seco es una reacción sensible a la estructura ello tiene gran importancia en el proceso catalítico. En este ítem, si bien los valores absolutos obtenidos por quimisorción de H₂ y por TEM no son semejantes, se puede observar que se mantienen las tendencias, mostrando una mayor dispersión superficial del Rh respecto del Ni.
- La técnica de TPR permite mostrar la interacción existente entre los metales, Ni y Rh y de estos con el soporte, las que afectarán las propiedades catalíticas.

Referencias Bibliograficas

1. Rostrup-Nielsen, J.R., Sehested, J., Norskov, J.K. "Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming". *Adv. Catal.*, 47(2002)65-139.
2. E. Aneggi, M. Boaro, C. De Leitengbur, G. Dolcetti, A. Trovarrelli *J. Alloys Compd.* 408-412(2006)1996.
3. F.B. Norohna, E.C. Friendley; R.R. Soares, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *Chem eng. J.* 82(2001)21.
4. V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Frety and L. Tournayan, *J. Chem Soc. Faraday Trans.* 90(1994)773.
5. M. Ricken, J. Nolting, and I. Riess, *J. Solid State Chem.* 54(1984)89.
6. R. Korner, M. Ricken, J. Nolting, I. Riess, *J. Solid State Chem.* 78(1989)136.
7. A. Tovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 38(1996) 439.

8. J. Kaspar, M.Graziani, and P. Fornasiero, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, eds, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 29(184)(2000) pp. 159-267.
9. G. Ranga Rao, Bull. Mater. Sci. 22(1999)89.
10. A. Trovarelli, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, J.L.Lorca, J. Catal. 151 (1995)111.
11. M.G.González, N.N. Nichio, B. Moraweck, G.Martin, Mat. Lett. 45(2000)15-18.
12. C.E. Quincoces, S. Dicundo, A.M. Alvarez, M.G.González, Mat. Lett. 50(2001)21-27.
13. A.A. Lemonidou, M.A. Goula, I.A. Vasalos, Catal Today 46(1998)175-183.
14. Xenophon E. Verykios Appl. Catal. A 255(2003)101-111.
15. N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat, Chem. Eng. Journal 112(2005)13-22.
16. R. Wang, H.Xu, X. Liu, Q. Ge, W. Li, Appl. Catal. A 305 (2006) 204.
17. K. Nagaoka, A. Jentys, J.A. Lercher, J. Catal. 229(2005)185-196.
18. S. Eriksson, S. Rojas, M. Boutonnet, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. A 326 (2007) 8
19. J.R.H. Ross, A.N.J. van Keulen, M.E.S. Hegarty, K. Seshan, Catal. Today 30 (1996) 193.
20. H. Li, H.X. Li, W.L. Dai, W.J. Wang, Z.G. Fang, Appl. Surf. Sci. 152 (1999) 25.
21. Yang-Guang, Chen-Jie Ren, Catálisis Letters 29(1994)39-48.
22. Marco Ocsachoque, Francisco Pompeo, Gloria González, Catalysis Today 172 (2011) 226–231.
23. Ranga Rao, B.G. Mishra, Bullet. of the Catal. of India 2(2003)122-134
24. Rui Wang, Hengyong Xu, Xuebin Liu, Qingjie Ge, Wenzhao Li, Appl Cat A: Gen, 305(2006)204.

25. Buyevskaya O.V., Wolf D., Baerns M., Catal Lett. 29(1994)249.
26. Burroughs J., C. De Leitenburg, g. Dolcetti., Appl Cat A: Gen, 305 (2006) 204.
27. J.J.Strohm, J. Zheng, C. Song, J. Catal. 238 (2006) 309
28. J. Fang, X.Z. Bi, D.J.Si, Z.Q. Jiang, W.X.Huang, Appl. Surf. Sci 253 (2007) 8952.
29. Wang, S., Lu, G.Q., Cata. Lett.140(2010)38.
30. .J.Shang., X. Liu, Q. Ge., Appl.Catal A.311(2006)24.
31. G.Poncelet, M. Centeno,R. Molina,Appl. Catal.A 288(2005)232.
32. A.N.J. van Keulen, M.E.S. Hegarty, K. Seshan., Applied Catalysis A, 305(2006) 204.
33. S. Eriksson, S. Rojas,M. Boutonnet, J.L.G.Fierro, Appl. Catal. A 326(2007)8.
34. S.C. Ho, T-C. Chou, Ind. Eng. Chem. Res. 34(1995)2279.
35. J. Zielinski, J. Catal 76(1982)157.
36. Y.G. Chen, J. Ren, Catal. Lett. 29(1994)39.
37. M. Ferrandon, A.J. Kropf, T. Krause, Appl. Catal. A 379(2010)121-128.
38. M. Ferrandon, T. Krause, Appl. Catal.A 311(2006)135.
39. M.Ocsachoque, C.E.Quincoces, M.G.Gonzalez St.Surface Sc. Catal. 167(2007)397.
40. H.C. Yao, S.Japar, M.Shelef, J.Catal. 50(1977)407.

Capítulo 5

Catalizadores de Ni soportados.

Propiedades catalíticas.

5.- PROPIEDADES CATALITICAS.

5.1.- Introducción.

En este capítulo se presentan y se analizan los resultados concernientes a los ensayos catalíticos que se llevaron a cabo sobre los materiales descritos en el capítulo anterior para el Reformado de metano con CO₂. Los ensayos catalíticos se realizaron sobre los distintos sistemas de Ni-Rh soportados sobre α -Al₂O₃, Ce/ α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ y Ce/ γ -Al₂O₃ y los correspondientes catalizadores monometálicos de Rh y Ni con fines comparativos. Se analizará el efecto del soporte y los modificadores sobre la actividad y la selectividad a H₂ y la estabilidad en el tiempo.

5.2.- Actividad y estabilidad en la reacción de reformado de metano.

Para evaluar las propiedades catalíticas de las muestras mencionadas, se determinó la actividad para la reacción de reformado de metano con CO₂ (DR) que se describe según,



Distintos estudios, en general, consideran que es acompañada por la reacción de gas de agua, que operaría en condiciones de equilibrio



En todos los casos las muestras de catalizador fueron previamente reducidas en flujo de hidrógeno a 650°C durante 1 hora. Las condiciones operativas en que se llevaron a cabo estos ensayos fueron las siguientes: temperatura de 650°C, presión atmosférica, caudal alimentado de 100cm³/min, masa de catalizador = 0.03g. La composición de alimentación base fue pCH₄= 0.07 atm, pCO₂= 0.14 atm y pHe= 0.79 atm. Estas condiciones fueron empleadas en todos los ensayos catalíticos en condiciones de no deposición espontánea de carbón, a menos que se especifique lo contrario.

Dos relaciones molares CH₄/CO₂ fueron empleadas para estudiar el proceso de reformado de metano con CO₂ y los fenómenos de desactivación del catalizador, ya sea por deposición de carbón o envenenamiento por azufre. Para el proceso de reformado de metano y desactivación por azufre se empleó la relación CH₄/CO₂= 0.5 en cambio para estudiar los procesos de deposición de carbón se operó con una relación de 1.2. Estas composiciones fueron seleccionadas para operar en condiciones termodinámicas [1-6] de ausencia y ocurrencia de formación de carbón, respectivamente. En este capítulo se analizará la actividad y selectividad a gas de síntesis (H₂/CO) para el proceso de reformado de metano con CO₂ y en el capítulo siguiente se analizará todo lo que concierne a los fenómenos de desactivación del catalizador.

La conversión de metano y CO₂ fueron calculadas de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$X_{CH_4} = [N^o_{CH_4} - N^s_{CH_4}] / N^o_{CH_4} \quad (5.3)$$

$$X_{CO_2} = [N^o_{CO_2} - N^s_{CO_2}] / N^o_{CO_2} \quad (5.4)$$

y las selectividades de CO e H₂ son definidos, de acuerdo a:

$$S_{CO} = 0,5 \times N^s_{CO} / [N^o_{CH_4} - N^s_{CH_4}] \quad (5.5)$$

$$S_{H_2} = 0,5 \times N_{H_2}^s / [N_{CH_4}^o - N_{CH_4}^s] \quad (5.6)$$

donde N^o y N^s corresponden a los moles alimentados y moles de salida, respectivamente.

En los puntos siguientes se analizarán la influencia de las presiones parciales de los reactivos y pretratamientos, desde la conversión de metano y la relación H_2/CO de los catalizadores, a fin de seleccionar las mejores condiciones operativas y el efecto de la composición de los catalizadores para el proceso en cuestión.

Las experiencias se realizaron sobre los catalizadores bimetálicos de Ni-Rh y los correspondientes monometálicos en condiciones de isoterminia y control químico durante 20 h en reacción. Para comparar las conversiones de metano las experiencias fueron realizadas a la misma velocidad espacial y composición de alimentación, salvo aclaración expresa. En principio analizaremos como el agregado de modificadores incide en las propiedades catalíticas y después veremos la influencia de las condiciones operativas para el reformado de metano con CO_2 .

Efecto de la metodología de preparación sobre la actividad y estabilidad.

5.3.- Catalizadores basados en $\alpha-Al_2O_3$.

En el proceso de reformado de metano con CO_2 el catalizador habitualmente empleado en la industria es el de Ni- $\alpha-Al_2O_3$. Este catalizador ha sido reportado como el catalizador más efectivo para este proceso, pero sufre en el transcurso del proceso la deposición de carbón sobre su superficie conduciendo de esta manera a la disminución de su vida útil. Una alternativa a estos catalizadores es emplear metales nobles (Rh,Pt,Pd) pero su alto costo y baja disponibilidad los hace de uso inviable a nivel industrial. La estrategia propuesta en esta tesis es la de promover el Ni mediante el agregado de pequeñas cantidades de metal noble, en este caso Rh, para promover la fase activa y modificar el soporte de alúmina con

CeO₂ para mejorar sus propiedades catalíticas. Sobre esta base, analizaremos inicialmente la influencia del agregado de Rh y luego la modificación del soporte con CeO₂, sobre la actividad y estabilidad de los materiales preparados.

5.3.1.- Efecto del agregado de Rodio.

La figura 5.1 muestra la conversión de metano para los catalizadores de Ni-Rh, Ni y Rh, empleando la relación CH₄/CO₂= 0.5 a la temperatura de 650°C durante 20h en reacción. Los resultados experimentales indican que los catalizadores de Ni-Rh y Ni son los más activos, mostrando el catalizador Ni-Rh/ α -Al₂O₃ mayor actividad, expresada en la conversión de metano.

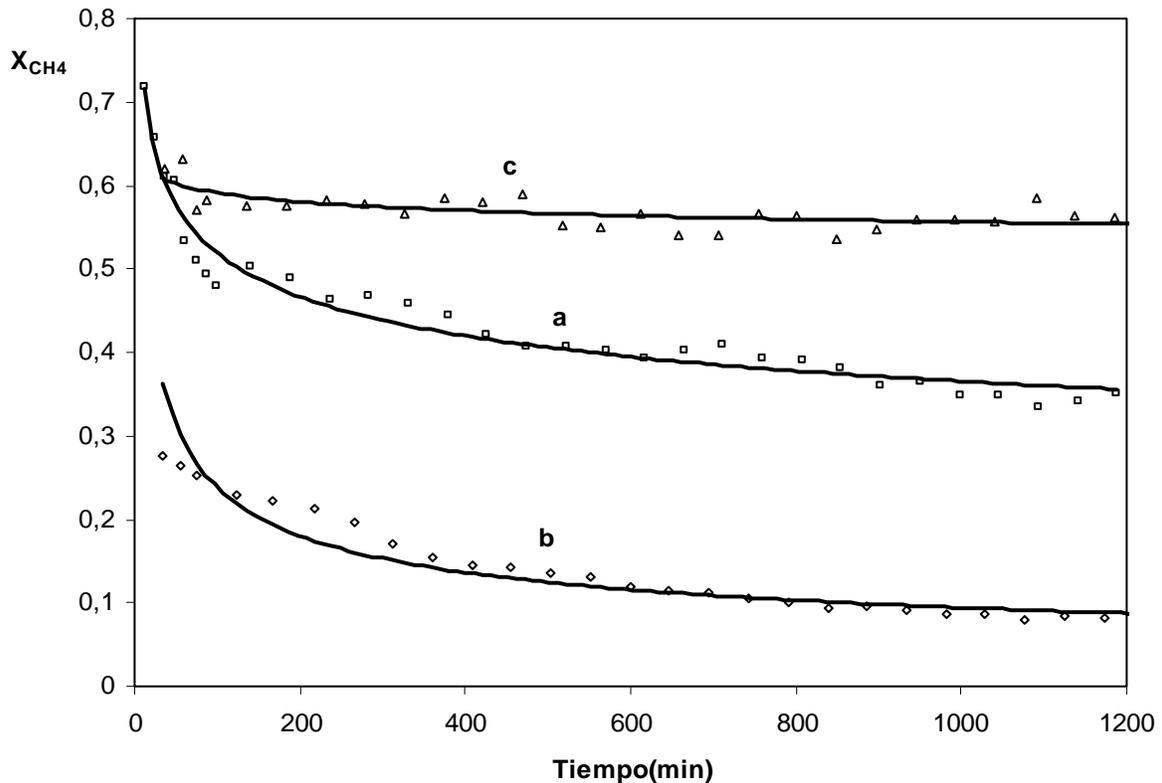


Figura 5.1. Conversión de metano a 650°C para una relación CH₄/CO₂= 0.5
a) Ni / α -Al₂O₃; b) Rh/ α -Al₂O₃; c) Ni-Rh/ α -Al₂O₃.

El catalizador de Rh/ α -Al₂O₃ presenta una actividad muy baja. Esto se relaciona a que la fase activa es de solo el 0.5% de Rh, lo cual justificaría su baja performance, a pesar de mostrar una alta dispersión.

Considerando que la reacción estudiada ha sido definida como sensible a la estructura los resultados mostrados coincidirían con los ensayos de quimisorción, donde el catalizador bimetalico muestra mayor dispersión metálica respecto del Ni monometálico.

Como se mostró en el capítulo 4, la cantidad de H₂ quimisorbido se incrementa en el catalizador de Ni por el agregado de Rh, indicando aumento de la dispersión. Sin embargo ambos catalizadores muestran baja dispersión lo que induce a considerar que existe un efecto sinérgico entre ambos metales, como se observó por TPR y XPS, que contribuye al incremento de la actividad.

Los resultados de TEM muestran una distribución de partículas de Ni bastante similares para los catalizadores bi y monometálico, sin embargo en el catalizador de Ni-Rh se disminuye la frecuencia de las partículas más grandes, reforzando las conclusiones extraídas de los ensayos de quimisorción.

Las conversiones porcentuales de CH₄ y CO₂ después de 1h de reacción y el grado de estabilidad, R_S, de los catalizadores, definido como la relación entre la conversión a las 15hs y la conversión inicial, se muestran en la tabla 5.1. El catalizador bimetalico además de mostrarse más activo es el más estable, lo que se refleja en el valor de R_S. Cabe destacar que el catalizador Rh/ α -Al₂O₃ presenta la más baja conversión de metano y la mayor desactivación, resultado esperado según Wu y col quien opina que el Rh [7] no es un catalizador de reforming.

La selectividad representada por la relación H₂/CO en la tabla 5.1 después de 15hs en reacción, mostró valores menores a la unidad lo que significaría que la reacción de reformado está influenciada por la concurrencia simultánea de la reacción inversa de gas de agua (CO₂ + H₂ ↔ H₂O + CO) que conduce a una mayor producción de CO.

El efecto sinérgico entre el Ni y el Rh, observado por TPR [8], sería también el responsable de la mayor selectividad a H₂ mostrada por el catalizador bimetalico de Ni-Rh/ α -Al₂O₃

Tabla 5.1. Actividad catalítica y estabilidad*.

Catalizador	%X _{CH4} (1 h)	%X _{CO2}	R _S ⁽¹⁾	H ₂ /CO _{t=15h}
Rh/ α -Al ₂ O ₃	24	18	0.32	0.15
Ni/ α -Al ₂ O ₃	53	23	0.63	0.5
Ni-Rh / α -Al ₂ O ₃	63	14	0.93	0.7

*CH₄/CO₂= 0.5, Temp= 650°C, m.cat=0.03g, , caudal total= 100cm³/min

R_S: coef. de actividad, definido como la relación entre la conversión a las 15hs y la conversión inicial X_{CH4} = conversión de metano a la hora de reacción.

5.3.2.- Efecto del agregado de CeO₂ al soporte α -Al₂O₃.

Existe un número importante de trabajos [9-11] dedicados a los efectos del CeO₂ sobre la actividad de diferentes catalizadores, a continuación analizaremos el agregado de CeO₂ como modificador del soporte de α -Al₂O₃, sobre las características catalíticas de los materiales en estudio. A los catalizadores de esta serie la denominaremos, Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃, Rh/Ce- α -Al₂O₃, Ni/Ce- α -Al₂O₃.

Con el objetivo de comparar con la serie anterior de catalizadores soportados sobre α -Al₂O₃ sin modificar, se muestra en la figura 5.2 la conversión de metano a 650°C vs tiempo de reacción para los catalizadores soportados sobre Ce- α -Al₂O₃.

De la comparación de las figuras 5.1 y 5.2 se evidencian un efecto muy positivo por el agregado de Ce sobre la actividad y estabilidad catalítica, especialmente para el catalizador bimetalico soportado sobre Ce- α -Al₂O₃ que resulta el más activo y estable.

Los catalizadores monometálicos de esta serie conteniendo CeO₂ si bien se presentan menos activos y fundamentalmente menos estables en el tiempo que el bimetalico,

muestran una mejor performance cuando se los compara con sus pares soportados sobre α - Al_2O_3 .

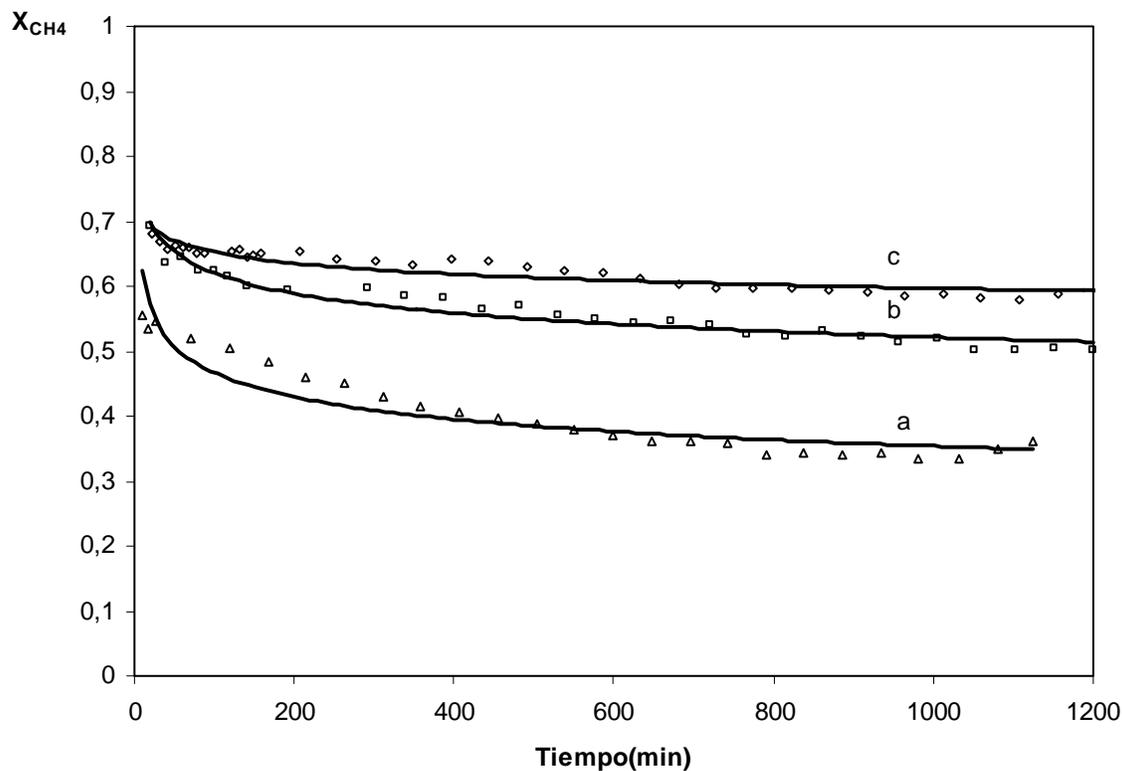


Figura 5.2. Conversión de metano a 650°C para una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0.5$
 a) Ni/Ce- α - Al_2O_3 b) Rh/Ce- α - Al_2O_3 c) Ni-Rh/Ce- α - Al_2O_3 .

Cabe tener en cuenta que en los catalizadores modificados con ceria la disponibilidad de los oxígenos reticulares juega un rol importante en el mecanismo de esta reacción, pudiendo correlacionarse la actividad de los catalizadores con la reducibilidad de los materiales.

En los catalizadores de Ni/Ce- α - Al_2O_3 y Rh/Ce- α - Al_2O_3 , se detectó por XPS la presencia de especies iónicas confirmando una reducción incompleta de los componentes activos en un grado muy superior a los catalizadores bimetálicos, lo cual afectaría la actividad.

El agregado de CeO_2 en el soporte produce un efecto muy positivo sobre el funcionamiento de los metales, el que estaría asociado a la estabilización de las especies de $\text{Rh}^{+\delta}$ por las

propiedades redox de Ce^{3+}/Ce^{4+} , las que facilitarían la transferencia de electrones del Rh al CeO_2 [12-15].

García Fierro [16] ha propuesto que la coexistencia sobre la superficie catalítica de sitios Rh^0 y $Rh^{+\delta}$, como se observó por XPS, sería la responsable de una interacción entre el Rh y el CeO_2 que facilita la transferencia de electrones del Rh al CeO_2 promoviendo la activación del metano a CH_x e H_2 . Quincoces y col [17] han identificado a la activación de metano como la etapa controlante de la reacción. Además, las experiencias de conductividad térmica de Wang y colab. [18] proponen un mecanismo de reacción sobre catalizadores de Ni-Rh en el que la existencia de la dupla Ce^{4+}/Ce^{3+} , promueve la activación del CO_2 . La atmósfera redox dada por los pares Ce^{4+}/Ce^{3+} y $Rh^{+\delta}/Rh^0$ es la fuerza impulsora del ciclo de reacción, mediante la transferencia sucesiva de los electrones entre el CH_4 y el CO_2 ,

A su vez, teniendo en cuenta que el reformado seco de metano es una reacción sensible a la estructura [19-21], el aumento de la dispersión metálica para el catalizador bimetalico sobre $Ce-\alpha-Al_2O_3$, influiría positivamente en el proceso catalítico. Nuevamente se observa que la dispersión metálica está favorecida por el agregado del Ce. Eriksson y col. [16] sostienen que las interacciones entre el Rh y el Ce, como determinamos por nuestras experiencias de TPR y XPS, producen dispersión del Rh incrementando la superficie activa. Comparando los datos de conversión obtenidos para los catalizadores monometálicos de Rh (fig. 5.1 y 5.2), se observa como la presencia del CeO_2 aumenta la actividad y estabilidad del Rh/ $Ce-\alpha-Al_2O_3$.

La tabla 5.2 muestra las conversiones de metano durante la primera hora de reacción y el grado de estabilidad, R_s , de los catalizadores sobre $Ce-\alpha-Al_2O_3$. El catalizador bimetalico es el que se muestra más activo y estable, solo una leve desactivación se observa durante las 15 horas en reacción. En el caso de la relación H_2/CO el catalizador bimetalico se presenta mas selectivo a la generación de H_2 .

Tabla 5.2. Actividad catalítica y estabilidad.

Catalizador	%X _{CH₄} (1 h)	%X _{CO₂}	R _S ⁽¹⁾	H ₂ / CO
Rh/Ce- α - Al ₂ O ₃	57.2	40.0	0.49	0.26
Ni/ Ce- α - Al ₂ O ₃	52.1	36.4	0.66	0.48
Ni-Rh /Ce- α - Al ₂ O ₃	66.0	45.7	0.89	0.65

*CH₄/CO₂= 0.5, Temp= 650°C, m.cat=0,03g, , caudal total= 100cm³/min

R_d: grado de desactivación que está definido como la relación entre la conversión inicial y la conversión a las 15hs. X_{CH₄}= conversión de metano a la hora de reacción.

Estos resultados determinan que la conjunción de la modificación del soporte por Ce y de la fase activa por Rh, mejoran fuertemente el funcionamiento catalítico, en concordancia con una mayor dispersión de la fase metálica inducida por el Ce y el efecto sinérgico entre los metales y el soporte, como se mostró en el capítulo 4.

Es decir que estos resultados nos permiten concluir que el agregado de Rh y Ce favorece las propiedades catalíticas de los catalizadores soportados sobre α -Al₂O₃ para el reformado seco de metano.

5.3.3.- Efecto del contenido de Ce en el soporte.

Existen trabajos [16,22] reportando el empleo de diferentes contenidos de CeO₂ para distintos sistemas catalíticos, sin embargo no se encontró un dato concluyente. Sobre esta base se decidió analizar el contenido más adecuado para la formulación del catalizador para el reformado seco de metano. Los test catalíticos fueron realizados sobre el catalizador Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ y se emplearon las concentraciones de 1, 3 y 5% de CeO₂. La figura 5.3 representa la actividad a las 20h en reacción para los tres contenidos seleccionados. A partir de los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos se determina que el orden de actividad

es el siguiente Ce (3%) >> Ce(1%) ~Ce(5%). Estos resultados son coincidentes con los reportados recientemente para catalizadores de Pt/ZrO₂ promovidos por Ce [22]. El comportamiento observado puede explicarse como que el aumento del contenido de CeO₂ ejerce un efecto positivo hasta un valor aproximado del 3% y a mayores contenidos de Ce, se produce una inhibición de la actividad atribuible a un cubrimiento parcial de la superficie del metal, lo que disminuye la cantidad de sitios activos y desactiva el catalizador. Bernal y colab. [23] usando un microscopio de alta resolución, han observado este fenómeno, sobre catalizadores metálicos soportados sobre óxidos reducibles, como Rh/CeO₂ y Pt/CeO₂.

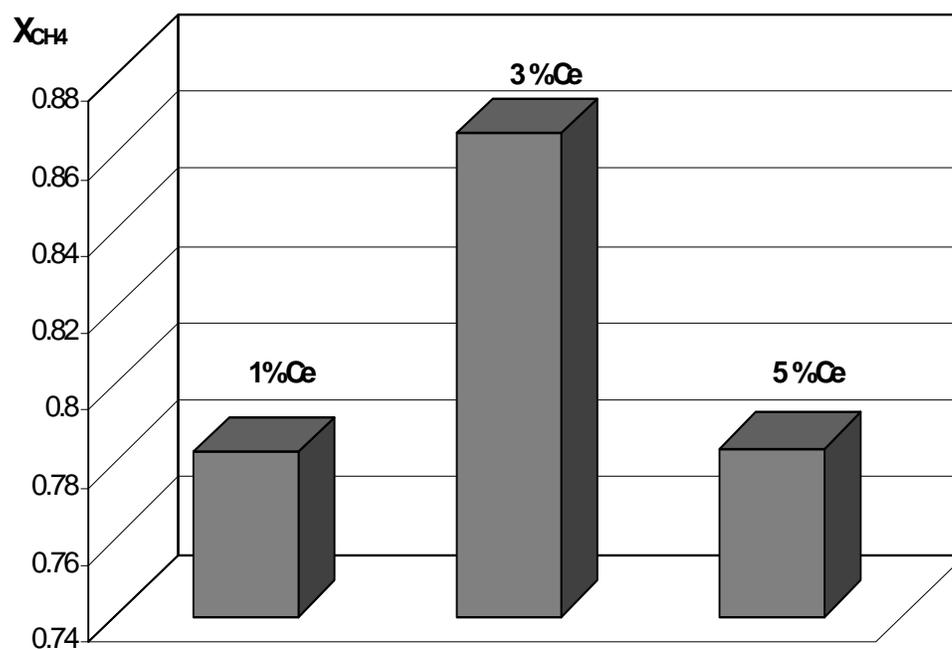


Figura 5.3. Efecto del contenido de Ce sobre la reacción de reformado a 650°C después de 20 h en reacción.

Cabe recordar que la interface metal-soporte toma parte en la reacción de reformado seco donde el metano es activado sobre el metal y el CO₂ sobre el soporte. Suponiendo ese mecanismo para los sistemas estudiados, se especula que al aumentar el contenido de ceria

por encima del 3%, el catalizador se desactivaría por efecto del taponamiento de parte de los sitios activos.

Los resultados de la variación de la conversión de metano con el tiempo se muestran en la figura 5.4 para las tres concentraciones. Se observa que todos los catalizadores muestran alta estabilidad en el tiempo en tanto, el que contiene 3 % de CeO_2 presenta una mayor conversión de metano

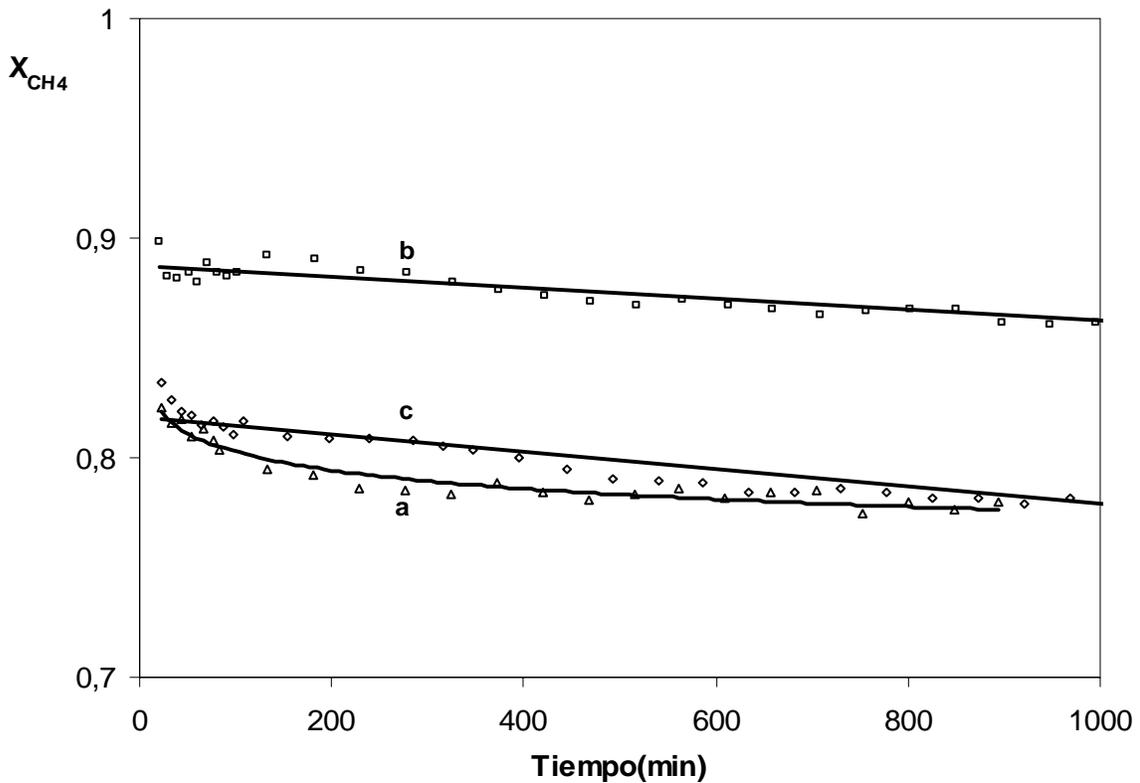


Figura 5.4. Efecto de la concentración de CeO_2 sobre la conversión de metano a 650°C y $\text{CH}_4/\text{CO}_2= 0.5$ sobre el catalizador Ni-Rh/Ce- α - Al_2O_3 . a) 1 % de CeO_2 ; b) 3 % de CeO_2 ; c) 5 % de CeO_2 .

5.3.4.- Efecto de la temperatura de calcinación del soporte modificado.

Es conocido que la temperatura de calcinación empleada para la formulación de los catalizadores afecta a su funcionamiento. Sobre esta base se analizó el efecto de la

temperatura de calcinación del soporte modificado con ceria y su posible incidencia en el desempeño de los catalizadores en estudio.

El catalizador empleado fue Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ en donde las temperaturas de calcinación para el soporte modificado de Ce- α -Al₂O₃ fueron 500 ó 650°C y el contenido de CeO₂ de 3%. Los ensayos catalíticos se realizaron a 650°C y CH₄/CO₂= 0.5. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.5.

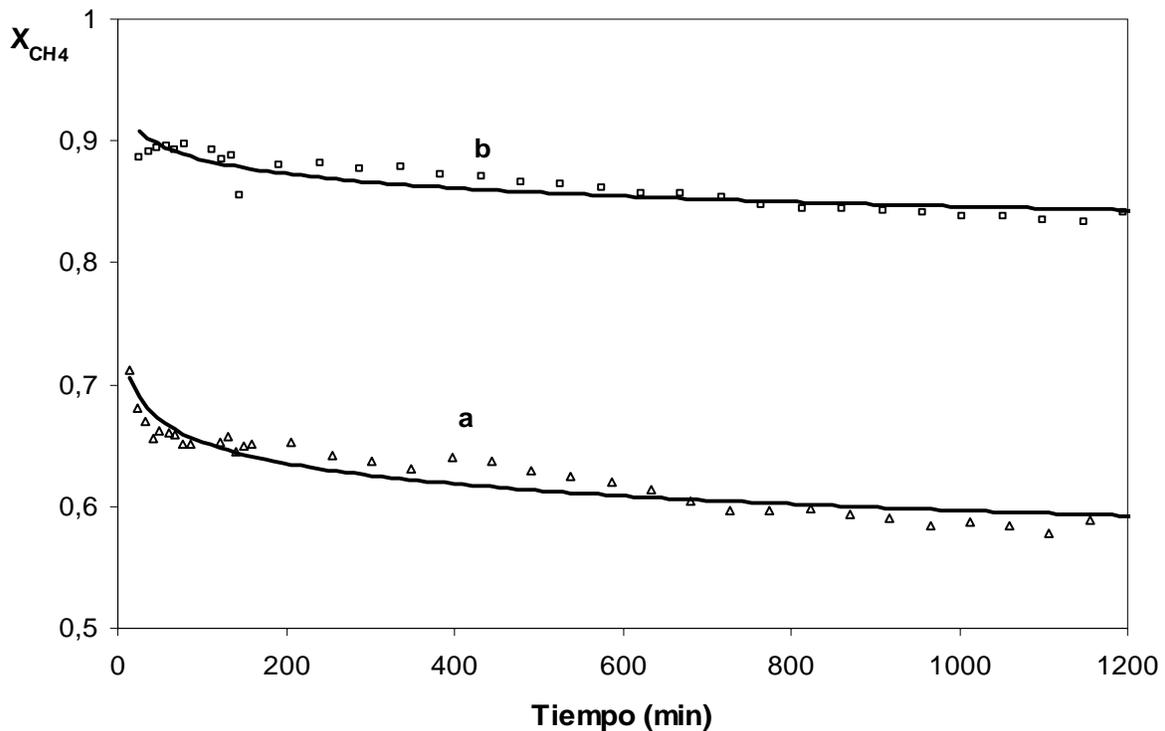


Figura 5.5. Conversión de metano a 650°C para una relación de CH₄/CO₂= 0.5.
a) Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ (500°C) b) Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ (650°C).

En este caso se observa una fuerte influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad, siendo el catalizador Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ sobre el soporte calcinado a 650°C el más activo cuando se lo compara con la muestra calcinada a 500°C. Este comportamiento del catalizador bimetalico puede ser explicado de acuerdo a los perfiles de reducción [24] y la dispersión metálica obtenidos para ambas muestras [25]. En el caso del catalizador

bimetálico calcinado a 500°C se observa dos compuestos de interacción de Ni, en cambio en el catalizador bimetálico calcinado a 650°C se observa un solo compuesto de interacción de Ni que se reduce a una temperatura menor que el catalizador bimetálico calcinado a 500°C. Esto indicaría que el aumento de la temperatura de calcinación favorece la reducibilidad de la fase activa, que como se explica antes es un factor muy relacionado con la actividad.

Los datos de dispersión indican que el catalizador calcinado a 650°C presenta una dispersión metálica ($D\%= 4.23$) ligeramente mayor que la obtenida para el catalizador calcinado a 500°C ($D\%= 3.80$). Esto trae aparejado una disminución de tamaño de partícula para el catalizador bimetálico calcinado a 650°C, favorecería su actividad reformadora.

Del conjunto de datos analizados se concluye, que dentro del rango de los parámetros estudiados, los sistemas que revisten interés para continuar los estudios son aquellos que fueron modificadas con 0.5% de Rh y 3 % de CeO₂, se calcinaron a 650 °C y se redujeron durante 1 hora en corriente de H₂. El contenido de Rh no se modificó ya que la estrategia de preparación del catalizador fue fijar ese elemento en 0.5%, un contenido muy bajo que no incidiera fuertemente en el costo del material.

5.4.- Catalizadores basados en γ -Al₂O₃.

Finalmente analizaremos el efecto de la estructura y morfología de la γ -Al₂O₃ sobre el comportamiento de los catalizadores soportados modificados por Rh y CeO₂.

5.4.1.- Efecto del agregado de Rodio.

Varias de las investigaciones reportadas para el caso de reformado de metano con CO₂ emplean catalizadores de Ni soportados sobre γ -Al₂O₃, aunque la misma presenta una

inestabilidad térmica a altas temperaturas, sufriendo un proceso de transformación hacia una fase más estable como la α - Al_2O_3 que presenta, como se dijo anteriormente alta resistencia mecánica, estabilidad y por esta razón es un soporte más adecuado para el proceso de reformado de metano con CO_2 .

La figura 5.6 muestra el comportamiento catalítico del catalizador bimetalico y los monometalicos, con fines comparativos.

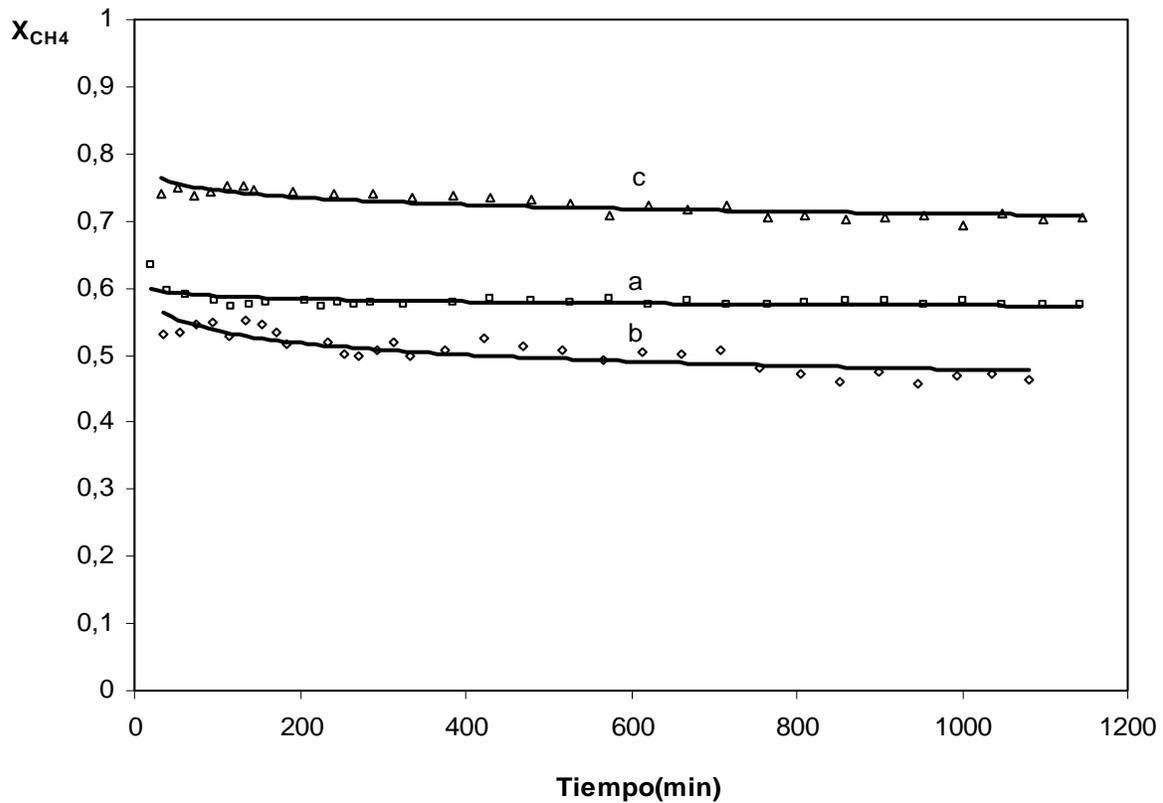


Figura 5.6. Conversión de metano a 650°C para una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0.5$ a) Ni/ γ - Al_2O_3 b) Rh/ γ - Al_2O_3 c) Ni-Rh/ γ - Al_2O_3 .

Los resultados experimentales muestran una conversión del 72%, similar a su homólogo soportado sobre α - Al_2O_3 , y alta estabilidad para el catalizador bimetalico. Como se determinó por la técnica de BET, los catalizadores sobre γ - Al_2O_3 mostraron una superficie específica muy superior a los soportados en α - Al_2O_3 . Sin embargo la actividad de ambos

catalizadores es similar, sugiriendo que las propiedades texturales no serían los principales responsables de mejorar el funcionamiento de la reacción.

Una conversión menor muestran los catalizadores monometálicos de Ni y de Rh lo que indicaría nuevamente el beneficio que genera la existencia simultánea de ambos elementos en los catalizadores. La conversión de CH₄ y CO₂ se muestra en la tabla 5.3 junto con la relación H₂/CO. En este caso se observa la misma tendencia para la conversión de ambos reactivos, siendo el Ni-Rh/ γ -Al₂O₃ el que logra mayores conversiones.

Analizando los resultados se puede observar que la conversión de metano es superior a la conversión de dióxido de carbono para los tres catalizadores, lo cual sugeriría un posible consumo de metano a partir de la descomposición del hidrocarburo, formando carbón.

Tabla 5.3. Actividad catalítica y estabilidad.

Catalizador	%X _{CH₄} (1 h)	%X _{CO₂} *	R _s ⁽¹⁾	H ₂ / CO
Rh/ γ - Al ₂ O ₃	58.8	32.5	0.89	0.68
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	53.2	34.6	0.91	0.71
Ni-Rh/ γ -Al ₂ O ₃	74.8	45.6	0.95	0.82

*CH₄/CO₂= 0.5, Temp= 650°C, m.cat=0.03g, , caudal total= 100cm³/min

R_d: grado de desactivación que está definido como la relación entre la conversión inicial y la conversión a las 15hs. X_{CH₄}= conversión de metano a la hora de reacción.

La relación H₂/CO es menor a 1 en todos los catalizadores, lo que se atribuye a que el proceso de reformado de metano está acompañado por la reacción inversa de gas de agua (RWGS) conduciendo a un incremento en la producción de CO cuando se lo compara con el catalizador bimetálico.

Los resultados obtenidos por TPR indican que el agregado de Rh favorece la reducibilidad del Ni, disminuyendo la temperatura de reducción. En los termogramas se observa que a la

temperatura de operación del test catalítico, la fracción de fase metálica aumenta en la muestra de Ni-Rh. Por lo tanto, el aumento de la reducibilidad del Ni sería el que mejora el funcionamiento catalítico del Ni-Rh/ γ -Al₂O₃ respecto del catalizador monometálico de Ni. Contrariamente, en este último se produce una fuerte interacción del óxido de Ni con el soporte de γ -Al₂O₃, como se determinó por TPR, formándose a la temperatura de operación, la espinela de Ni de difícil reducibilidad. Esto sugiere que a la temperatura de reacción empleada, el contenido de Ni⁰ es menor en el catalizador monometálico, y por ende disminuye su actividad. Análisis post reacción de las tres muestras en estudio por la técnica de difracción de rayos X revelan que a la temperatura de operación empleada (650°C) el soporte de γ -Al₂O₃ no sufre ningún proceso de transición de fase.

5.4.2.- Efecto del agregado de Cerio.

La figura 5.7 muestra la conversión de metano para esta serie de catalizadores soportados sobre Ce- γ -Al₂O₃. Las condiciones operativas para los ensayos corresponden a las descritas anteriormente. Los resultados obtenidos muestran que el catalizador más activo es Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃.

Al igual que en los catalizadores soportados sobre Ce- α -Al₂O₃ este comportamiento se atribuye a un efecto sinérgico entre el Ni y el Rh que favorece la conversión de metano [26-28]. El análisis por microscopía electrónica de transmisión para este catalizador arroja un tamaño de partícula metálica muy pequeño, que influiría positivamente en la actividad. Recordemos que esta reacción es sensible a la estructura y que el agregado de Ce aumenta la dispersión metálica y previene el sinterizado metálico, ambos factores favorecen la actividad.

La tabla 5.4 muestra el comportamiento catalítico para esta serie de catalizadores. De la misma se puede observar que el agregado de CeO₂ mejora la actividad, siendo el catalizador bimetálico el que se presenta más activo.

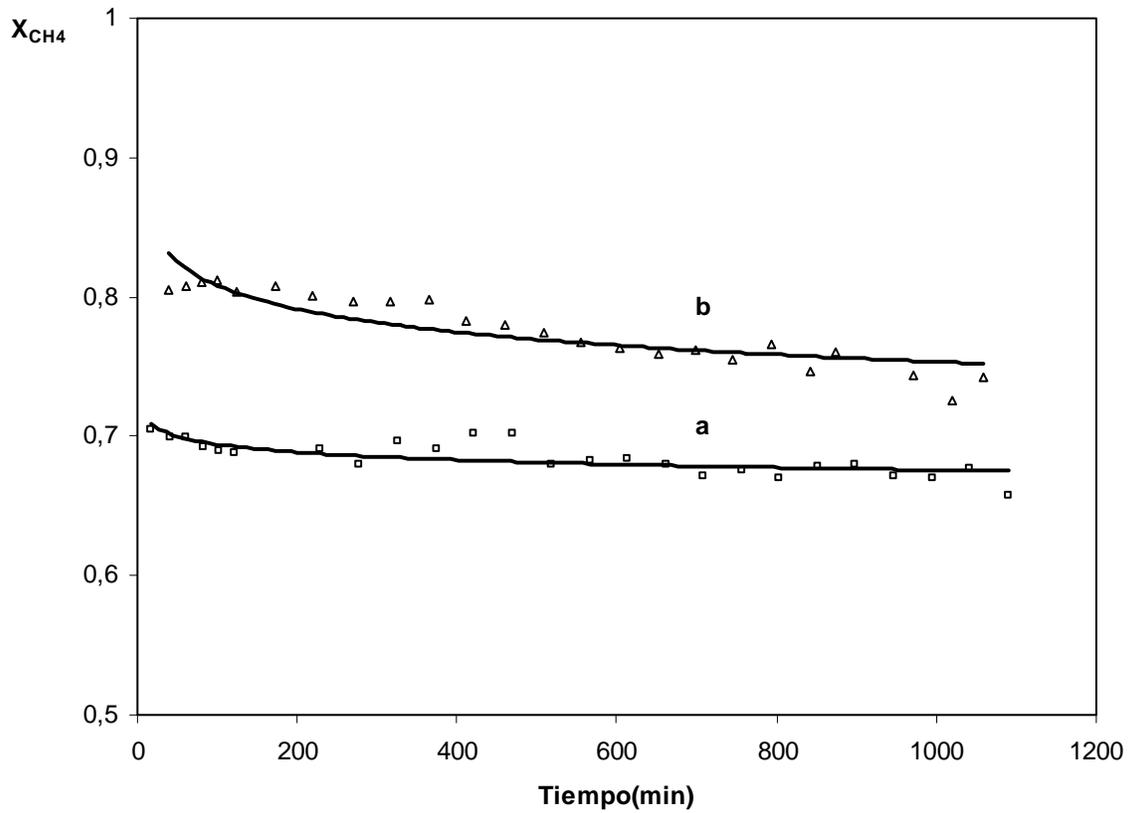


Figura 5.7. Conversión de metano a 650°C para una relación CH₄/CO₂= 0.5
a) Ni /Ce-γ-Al₂O₃ b) Ni-Rh/Ce-γ-Al₂O₃.

La estabilidad representada por R_s también se favorece por la modificación del soporte. En cuanto a la relación H₂/CO los valores obtenidos son variables, en el catalizador bimetalico la selectividad a H₂/CO es menor a 1, indicando que la reacción de reformado viene acompañada por la RWGS lo que incrementa la producción de CO. En cambio en el catalizador monometalico de Ni esa relación es levemente superior a 1, resultado atribuido a la preponderancia de la reacción de cracking de metano que aumentaría el contenido de H₂. Esto podría ser la razón por la cual la conversión de metano obtenida con el catalizador de Ni se presenta muy similar a la del catalizador bimetalico y los restantes catalizadores ensayados.

Tabla 5.4. Actividad catalítica y estabilidad.

Catalizador	%X _{CH₄} (1 h)	%X _{CO₂}	R _s	H ₂ / CO
Ni/Ce- γ -Al ₂ O ₃	69.8	36.4	0.89	1.09
Ni-Rh/Ce- γ -Al ₂ O ₃	80.8	44.8	0.95	0.84

*CH₄/CO₂= 0.5, Temp= 650°C, m.cat=0.03g, , caudal total= 100cm³/min

R_d: grado de desactivación que está definido como la relación entre la conversión inicial y la conversión a las 15hs. X_{CH₄} = conversión de metano a la hora de reacción.

De acuerdo a los resultados, la incorporación del Rh a la fase activa como la modificación de las alúminas por CeO₂ ejerce un efecto benéfico sobre la actividad y estabilidad de los catalizadores basados en γ -Al₂O₃ para el reformado de metano con CO₂. Sin embargo merece señalarse que la α -Al₂O₃ presenta propiedades refractarias y mecánicas superiores a la γ -Al₂O₃ para este proceso razón por la que se seleccionó el catalizador Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ para analizar las condiciones operativas.

5.5.- Efecto de las condiciones de operación.

Con la finalidad de analizar como las condiciones operativas influyen en las propiedades catalíticas se realizaron experiencias modificando las presiones parciales de los reactivos y la temperatura de reacción. El efecto de la presión parcial de los reactivos (CH₄ y CO₂) fue estudiado sobre el catalizador de Ni-Rh/Ce(3%)- α -Al₂O₃.

Para ello se varió la presión parcial de metano entre 0.02 y 0.07 atm y entre 0.05 y 0.2 atm para CO₂ y se empleo un caudal total de 130cm³. min⁻¹ para lograr un rango mayor de presiones parciales debido a limitaciones de los caudalímetros. La reacción fue ensayada a las temperaturas de 500, 550, 600 y 650°C.

5.5.1.- Efecto de las presiones parciales de metano.

Las experiencias se realizaron variando la presión parcial de metano y manteniendo fija la presión parcial de CO₂, de manera que la relación CH₄/CO₂ sea igual ó menor a 0.5, para operar en condiciones termodinámicas de no formación espontánea de carbón. La figura 5.8 muestra el efecto de la presión parcial inicial de metano sobre la conversión de salida del reactor, para las condiciones propuestas.

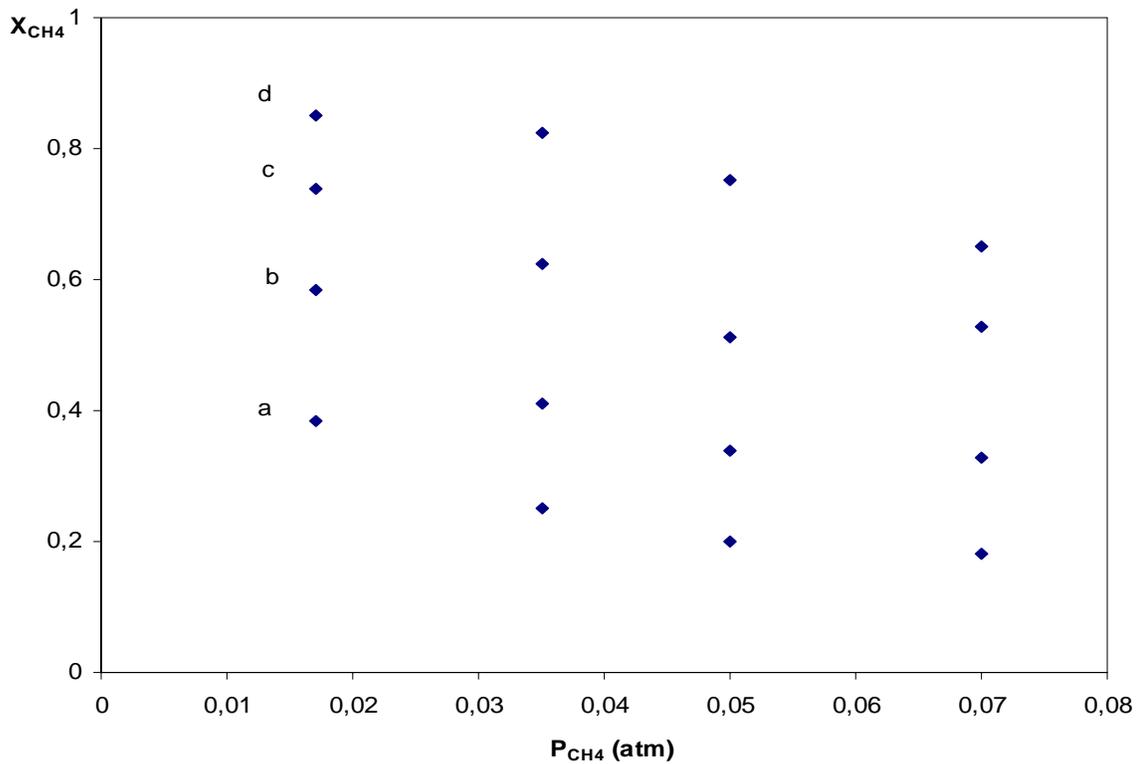


Figura 5.8. Conversión de metano a distintas temperaturas variando la presión parcial de metano. a) 500°C b) 550°C c) 600°C d) 650°C.

Los datos de conversión de CO₂ y CH₄ junto con los mmoles de CO y la relación H₂/CO, se citan en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Actividad y selectividad del catalizador Ni-Rh/Ce(3%)-α-Al₂O₃.

Temperatura (°C)	PCH ₄	XCO ₂	XCH ₄	mmol CO	H ₂ /CO
500	0.017	0.097	0.384	0.0191	0.424
550	0.017	0.105	0.584	0.0282	0.698
600	0.017	0.179	0.74	0.0365	0.411
650	0.017	0.209	0.85	0.0405	0.292
500	0.035	0.104	0.251	0.0195	0.537
550	0.035	0.168	0.412	0.0343	0.544
600	0.035	0.236	0.625	0.0592	0.642
650	0.035	0.314	0.823	0.0734	0.535
500	0.050	0.107	0.200	0.0229	0.615
550	0.050	0.178	0.339	0.039	0.627
600	0.050	0.257	0.512	0.0612	0.677
650	0.050	0.378	0.751	0.0893	0.639
500	0.07	0.134	0.181	0.0297	0.572
550	0.07	0.22	0.328	0.0567	0.646
600	0.07	0.361	0.527	0.0805	0.643
650	0.07	0.409	0.650	0.1012	0.703

* pCO₂ = 0.14 atm

El aumento de la presión parcial muestra un efecto inhibitorio, el cual puede atribuirse a un aumento de CO en el medio de reacción. Rostrup Nielsen y Bak- Hansen [29] han reportado que la velocidades de reacción son influenciadas por la adsorción de CO. Expresiones cinéticas de la reacción de reformado obedecen al tipo Langmuir y

Hishelwood [17,30] en las cuales la p_{CO} se encuentra en el término de adsorción lo que indicaría un efecto inhibitor de la velocidad de reacción por el CO, explicando estos resultados.

5.5.2.- Efecto de la variación de la P_{CO_2} .

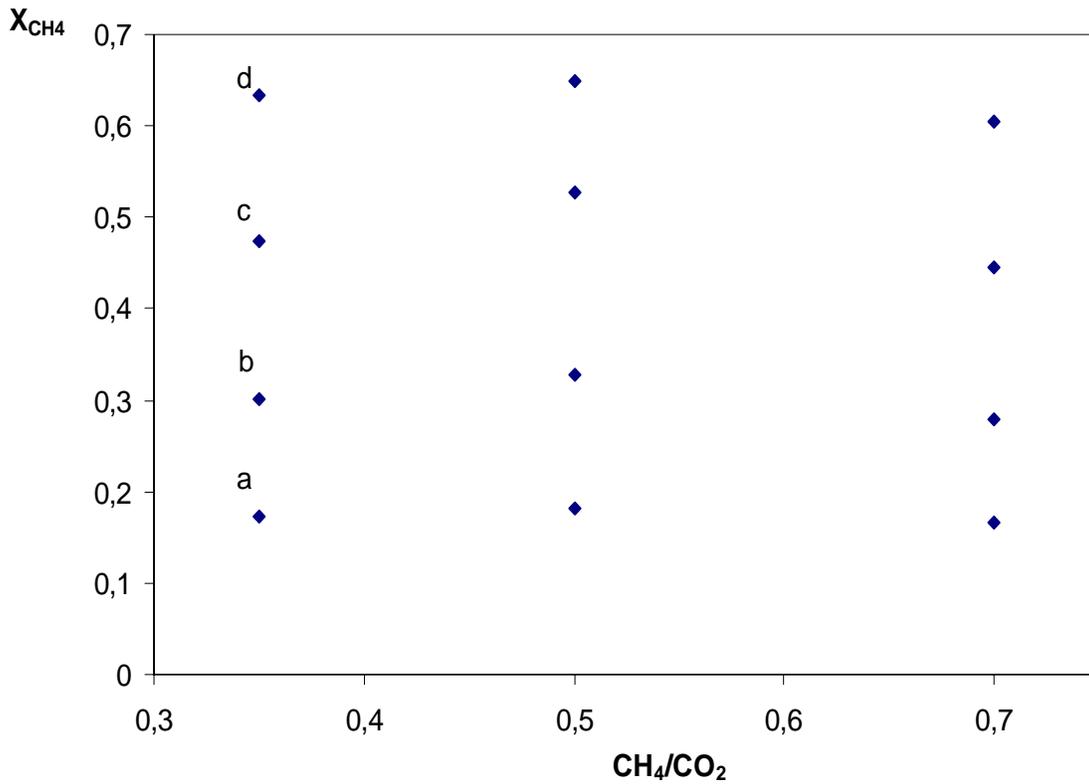


Figura 5.9. Conversión de metano a distintas temperaturas variando la relación CH_4/CO_2 . a) 500°C b) 550°C c) 600°C d) 650°C.

En esta serie de ensayos se varió la presión parcial inicial de dióxido de carbono manteniendo constante la de metano, $p_{CH_4} = 0.07$ atm. La figura 5.9 muestra el efecto de la relación CH_4/CO_2 sobre la conversión de metano a las temperaturas entre 500 y 650°C. En estas condiciones la conversión de metano prácticamente no se afecta por la relación

CH₄/CO₂. A la temperatura más alta se observa un pequeño efecto inhibitor el cual puede atribuirse al CO₂ alimentado ó al CO formado durante la reacción mediante el mecanismo de adsorción disociativa, $\text{CO}_2 + \text{S} \rightarrow (\text{O})\text{S} + \text{CO}(\text{S})$

Tabla 5.6. Efecto de la relación molar CH₄/CO₂.

Temperatura(°C)	CH ₄ [*] /CO ₂	XCO ₂	XCH ₄	mmol CO	H ₂ /CO
500	0.70	0.149	0.166	0.0254	0.708
550	0.70	0.271	0.279	0.0454	0.639
600	0.70	0.37	0.445	0.068	0.872
650	0.70	0.527	0.604	0.0919	0.823
500	0.50	0.134	0.181	0.0297	0.572
550	0.50	0.22	0.328	0.0567	0.646
600	0.50	0.361	0.527	0.0805	0.643
650	0.50	0.409	0.650	0.1012	0.703
500	0.35	0.088	0.173	0.030	0.591
550	0.35	0.162	0.302	0.053	0.543
600	0.35	0.253	0.474	0.080	0.523
650	0.35	0.366	0.633	0.105	0.447

* pCH₄ = 0.07 atm

5.5.3.- Influencia de la temperatura de reacción.

En la Tabla 5.7 se muestra la actividad inicial a 650, 700 y 750°C para $\text{CH}_4/\text{CO}_2= 0.5$ y presión de metano= 0.07 atm sobre las muestras de esta serie y, con fines comparativos, de Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin promover.

Tabla 5.7. Actividad catalítica y estabilidad.

Catalizador	Conversion de metano (%)		
	650°C	700°C	750°C
Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	53	61	68
Ni/Ce- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	58	69	75
Ni-Rh/Ce- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	71	80	85

El efecto de la temperatura sobre la actividad fue determinado mediante la ecuación de Arrhenius, calculándose una energía de activación aparente de 37 Kj.mol^{-1} para el catalizador Ni-Rh/Ce- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 42 Kj.mol^{-1} para el catalizador monometálico Ni/Ce- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La similitud de los datos de energía de activación aparente sugieren que desde el punto de vista mecanístico, el comportamiento es similar sobre ambos catalizadores.

5.6.- Conclusiones parciales.

En general podemos destacar las siguientes conclusiones:

- El catalizador más activo resultó el Ni-Rh/Ce- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde la modificación del soporte por 3 % de CeO_2 y el agregado de 0.5% de Rh como fase activa, favorecen la reacción de reformado seco de metano, especialmente cuando el soporte fue calcinado a 650°C

- La coexistencia sobre la superficie catalítica de sitios Rh^0 y $\text{Rh}^{+\delta}$, como se observó por XPS, sería la responsable de una interacción entre el Rh y el CeO_2 que facilita la transferencia de electrones del Rh al CeO_2 promoviendo la activación del metano a CH_x e H_2 , etapa determinante de la reacción
- Estos resultados determinan que la conjunción de la modificación del soporte por Ce y de la fase activa por Rh, mejoran fuertemente el funcionamiento catalítico, en concordancia con una mayor dispersión de la fase metálica inducida por el Ce y el efecto sinérgico entre los metales y el soporte, como se mostró por TPR en el capítulo 4.

Referencias Bibliográficas.

1. S. Liu, G. Xiong, H. Dong, W. Yang, *Appl. Catal. A: Gen.* 202 (2000) 141.
2. V.R. Choudhary, B.S. Uphade, A.S. Mamman, *Appl. Catal. A: Gen.* 168(1998)33.
3. V.R. Choudary, A.M. Rajput, B. Prabhakar, *Catal. Lett.* 32 (1995) 391.
4. A.M. Conner, J.R.H. Ross, *Catal. Today* 46 (1998) 203.
5. M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev.* 41(1991)1.
6. S. Wang, G. Lu, G.J. Milla, *Energy Fuels* 10(1996)896.
7. Jeffrey C.S. Wu, Hui-Chen Chou, *Chemical Engineering Journal* 148(2009)539–545.
8. Choi J., Moon K., Kimm Y., Lee J., Kim CH., Trimm D., *Catal Lett.* 52(1998) 43.
9. E. Ramirez-Cabrera, N. Laosiripojana, A. Atkinson, D. Chadwick, *Catal. Today* 78 (2003) 433–438.
10. N. Laosiripojana, Reaction engineering of indirect internal steam reforming of methane for application in solid oxide fuel cells, Ph.D. Thesis, University of London, England, 2003.
11. E. Ramirez, A. Atkinson, D. Chadwick, *Appl. Catal. B* 36 (2002) 193–206.

12. Wang, S., Lu, G.Q., Millar, G.J. “Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art”. *Energy Fuels*, 10(1996)896-904.
13. Suelves, I., Pinilla, J.L., Lázaro, M.J., Moliner, R. *Chem. Eng. J.*, 140(2008)432-438.
14. Takenaka, S., Kobayashi, S., Ogihara, H., Otsuka, K. “Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber”. *J. Catal.*, 217(2003)79-87.
15. Song, Q., Xiao, R., Li, Y., Shen, L. “Catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over activated carbon catalyst”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(2008) 4349-4357.
16. S. Eriksson, S. Rojas, M. Boutonnet, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 326 (2007) 8.
17. C.E. Quincoces and M.G. González *Chinese J. of Chem. Eng.*, 9(2) (2001) 1-10.
18. Duo Wang, Wenqiao Yuan, Wei Ji, *Int J Agric & Biol Eng.*,; 3(2)(2010)39-45.
19. Y.-S. Oh, H.-S. Roh, K.-W. Jun, Y.-S. Baek, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 1387–1392.
20. M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Perez-Zurita, M.L. Cubeiro, L. Gingembre, L. Leclercq, G. Leclercq, *Appl. Catal. A* 255 (2003) 45–57.
21. S. Tang, L. Ji, J. Lin, H.C. Zeng, K.L. Tan, K. Li, *J. Catal.* 194 (2000) 424–430.
22. S. Ozkara-Aydinoglu, E. Ozenkoy, A. Erhan Aksoylu, *Int. J. Hyd. Energy* 34 (200) 9711.
23. S.Bernal, J.J.Calvino, J.M.Gatica, C.L.Cartes, J.M.Pintado en: A Trovarelli (ed)“Catalysis by ceria and related Materials”, *Catalytic Science Series*, Imperial Collage Press, London,2(4) (2002), pp.85-168.
24. M.A. Ocsachoque, C.E. Quincoces, M.G. González, XVI Congreso Argentino de Catálisis, Bs. As., Argentina, 2009.

25. M.A. Ocsachoque, F. Pompeo, A. Kikot, M. G. González, XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis, Con-Con, Chile, 2010.
26. Pinilla, J.L., Suelves, I., Lázaro, M.J., Moliner, R. Chem. Eng. J., 138(2008)301-306.
27. Muradov, N., Smith, F., T-Raissi, A. Catal. Today, 102-103(2005)225-233.
28. Lueking, A.D., Yang, R.T., Appl. Catal. A, 265(2004)259-268.
29. Rostrup Nielsen y Bak- Hansen J. Catal. 144(1993)73-96.
30. J.R. Rostrup-Nielsen "Catalysis Science and Technology", J.R.Anderson and M. Boudart (ed), 5(1)(1984).

Capítulo 6

Desactivación de catalizadores

6.- DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

En el proceso de reformado de metano con dióxido de carbono, como se mencionó en capítulos anteriores, los fenómenos de desactivación más comunes están relacionados con el sinterizado de la fase activa, formación de depósitos de carbón sobre los sitios activos y el envenenamiento por azufre.

En este capítulo se analiza la desactivación del catalizador a través de la deposición de carbón, el sinterizado de la fase activa y la desactivación por azufre.

6.1.- Desactivación por deposición de carbón.

En el proceso de reformado de metano con CO₂, las probables reacciones que conducen a la formación de carbón son:



A la temperatura empleada de 650°C, la formación de carbón está asociada a la reacción de desproporción de CO ó reacción de Boudouard (ec.6.1) y la descomposición de CH₄ (ec.6.2). La descomposición de CH₄ es una reacción sensible a la estructura [1,2] lo que facilita la inhibición de la deposición de carbón cuando se modifica la estructura de la superficie catalítica. Esto permite analizar la influencia de la dispersión de los catalizadores metálicos en la formación de carbón. La desproporción de CO ($\Delta H^0_{298} = 172 \text{ KJ mol}^{-1}$) es una reacción exotérmica favorecida a temperaturas por debajo de 700°C.

La forma del carbón generado sobre la superficie del metal durante esta reacción depende de las condiciones de reacción; carbonos amorfos y filamentosos predominan a temperaturas bajas en el rango de 450-670°C [1,3,4] y una estructura grafitica predomina a 700°C o a temperaturas más altas [5-7]. La difusión y segregación de carbón es también dependiente de la estructura superficial del metal. Por ejemplo, el carbón sobre Ni (110) puede difundir mas rápidamente en el bulk que en el Ni (100) [8]. Es más, el carbón absorbido sobre las partículas más pequeñas difunde con mayor dificultad que sobre las partículas más grandes [9]. Dado que la formación de carbón es una reacción sensible a la estructura, esto nos provee la posibilidad de inhibir la deposición de carbón por modificación de la estructura superficial del catalizador.

Consideraciones termodinámicas [10] sugieren operar a bajas relaciones CH_4/CO_2 (<1) y a altas temperaturas para minimizar la formación de carbón en el reformado de metano con CO_2 . Sin embargo desde el punto de vista industrial es deseable operar a bajas temperaturas y con una relación de CH_4/CO_2 próxima a la unidad. Tal operación requiere de un catalizador que cinéticamente inhiba la formación de carbón bajo condiciones que son favorables a la deposición de carbón. Los metales nobles y el níquel son los catalizadores más activos para este proceso. Aunque los metales nobles son caracterizados por generar mucho menos carbón que el Ni, su alto costo y baja disponibilidad los hace poco recomendables para su aplicación a gran escala. A su vez los catalizadores de Ni son mas propensos a la deposición de carbón durante este proceso, razón por la cual es necesario adicionarles promotores ó modificadores que inhiban la formación de carbón.

Dos propiedades de un catalizador son las que afectan principalmente a la deposición de carbón: i) la estructura superficial y ii) la acidez superficial [11,12]. Un método de inhibir la formación de carbón es controlar el tamaño de los ensambles de los átomos metálicos en la superficie, dado que los ensambles necesarios para la formación de carbón son mucho más grandes que para el reformado de metano [13]. Por otro lado la formación de carbón puede ser atenuada o incluso suprimida cuando el metal es soportado sobre un óxido metálico, como CeO_2 , TiO_2 , con ciertas características redox que contribuyan a ello.

En el capítulo 5 se observó que la estabilidad varía para los distintos catalizadores ensayados. Los catalizadores bimetálicos, en general, fueron los más estables, y especialmente, aquellos en que el soporte fue modificado por CeO_2 . Estas observaciones

son válidas tanto para los catalizadores soportados sobre $\text{Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como, en menor medida, para los catalizadores basados en $\text{Ce-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Bajo estas consideraciones los estudios sobre la desactivación se orientaron a estudiar los catalizadores de Ni y Rh basados en los dos tipos de soportes modificados, $\text{Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ce-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para los tests catalíticos se seleccionaron condiciones críticas para la desactivación, como la relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.2$, semejante a la empleada a nivel industrial, y una temperatura de operación de 650°C . Previo a los ensayos catalíticos, el catalizador fue activado a 650°C durante una hora en corriente de H_2 . La masa de catalizador empleada fue de 0.03 g. El caudal total empleado fue de $100\text{cm}^3/\text{min}$ y la composición de la mezcla de reacción estaba constituida por: $p\text{CH}_4:17.7\text{ atm.}$, $p\text{CO}_2:13.8\text{ atm.}$, $p\text{He}: 68.5\text{ atm.}$

6.2.- Catalizadores soportados sobre $\text{Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Como en el capítulo anterior se analizará la influencia de la composición de los catalizadores y el efecto de algunas condiciones empleadas en la preparación, sobre la desactivación.

6.2.1.- Efecto del contenido de Ce en el soporte.

Con el objetivo de analizar el efecto del contenido de CeO_2 en el soporte y su efecto sobre la desactivación, el mismo se varió para 3 y 5 % de CeO_2 sobre el catalizador bimetálico. Los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos para ambas muestras de Ni-Rh se muestran en la figura 6.1. Es de destacar que la conversión inicial de metano disminuye para la relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2= 1.2$ cuando se la compara con la conversión inicial de metano para la relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2=0.5$. Ambos catalizadores presentan una disminución en la conversión de metano con el tiempo de reacción, mostrando mayor actividad la muestra conteniendo 3% de Ce. La disminución de la conversión es de 33% para $\text{Ni-Rh/Ce(3\%)-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y del 41% para $\text{Ni-Rh/Ce(5\%)-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La desactivación más común en este proceso puede asociarse a la deposición de carbón y/o al sinterizado metálico.

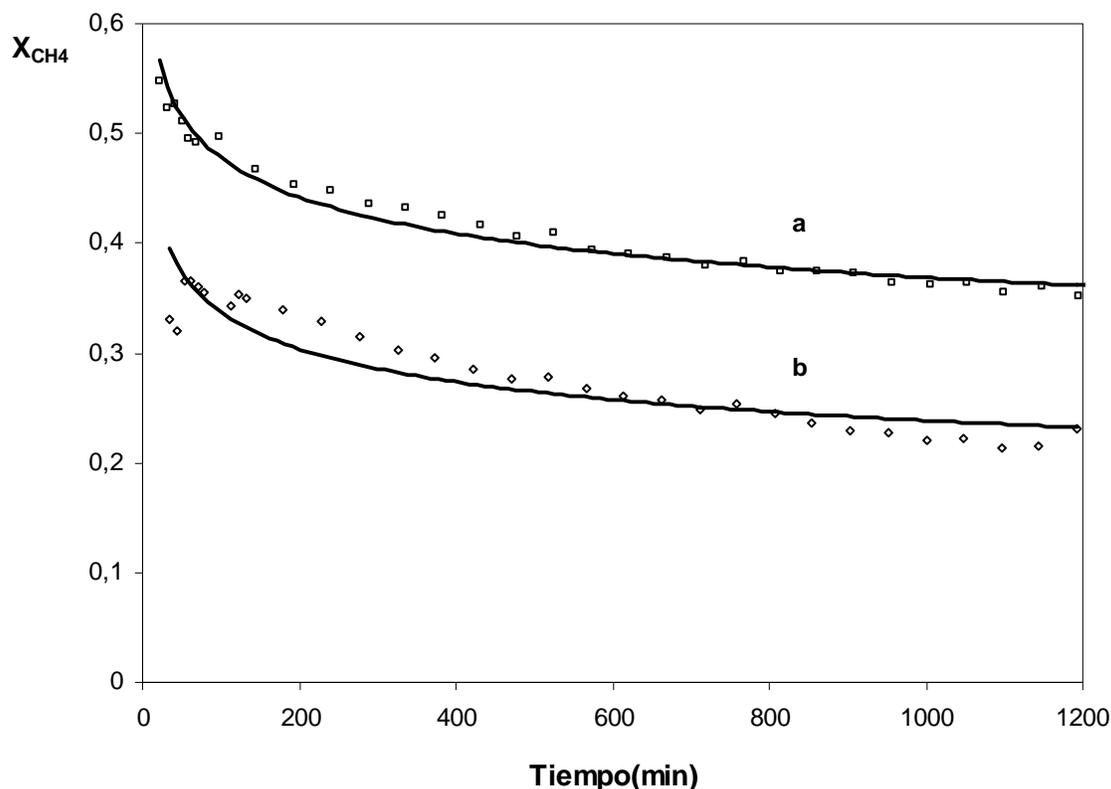


Figura 6.1. Conversión de metano a 650°C, $CH_4/CO_2=1.2$.
a) Ni-Rh /Ce(3%)- αAl_2O_3 b) Ni-Rh /Ce(5%)- αAl_2O_3 .

Para establecer el origen de esta desactivación, se determinaron los tamaños de partícula promedio de Ni^0 por DRX en las muestras descargadas del reactor después de 20 h. en reacción.

Posteriormente se evaluó la desactivación de carbón mediante la oxidación a temperatura programada en un reactor termogravimétrico (TGO).

6.2.1.1.- Desactivación por sinterizado de la fase metálica.

A partir de la técnica de difracción de rayos X se determinaron los tamaños de cristal antes y después de la reacción de reformado para ambos catalizadores en estudio. Para ello se empleó la ecuación de Scherrer y la señal de Ni de $2\theta = 44.5^\circ$. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6.3. Analizando los resultados de tamaño de partícula de Ni para estos

catalizadores frescos y después de 20h. en reacción, no se observan diferencias significativas en el tamaño de cristal por efecto de la reacción de reformado.

Tabla 6.1. Tamaño de cristal para los catalizadores en estudio.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)	
	Fresco	Usado
Ni-Rh /Ce(3%)- α -Al ₂ O ₃	21	24
Ni-Rh/Ce(5%)- α -Al ₂ O ₃	20	23

Esto indicaría que ambas muestras presentan una alta resistencia al sinterizado del Ni y que la desactivación se debería casi exclusivamente a la deposición de carbón, dadas las condiciones de reacción.

6.2.1.2.- Deposición de carbón. Análisis Termogravimétrico (TGO).

El contenido de carbón depositado sobre las muestras extraídas del reactor después de 20 horas en reacción fue determinado por termogravimetría en corriente de aire a temperatura programada, entre 50 y 900°C. En la figura 6.2 se representa la derivada de los cambios de peso en función de la temperatura para ambos catalizadores. A partir de la misma se puede observar que los termogramas son similares para ambas muestras, con una débil diferencia de 20°C en la temperatura del máximo. El catalizador Ni-Rh/Ce(3%)- α -Al₂O₃ presenta un máximo a 569°C en cambio en el catalizador Ni-Rh/Ce(5%)- α -Al₂O₃ ocurre a 590°C, siendo el comienzo de la combustión en ambas muestras, a 300°C. Estos resultados indicarían que en ambos catalizadores predomina el carbón del tipo filamentosos. Swann y colab. [14] han reportado la presencia de dos tipos de carbón en catalizadores de Ni, los cuales se oxidan a 500°C y 650°C.

En la tabla 6.2 se muestran los contenidos de carbón depositado, observándose el efecto benéfico que ejerce el agregado de CeO₂ como modificador de α -Al₂O₃. La promoción del

catalizador con un 3% de CeO_2 conduce a un menor contenido de carbón, lo cual es atribuible a una mayor dispersión metálica de esta muestra respecto del catalizador promovido con un 5% de CeO_2 [15] lo que favorecería una mayor gasificación del carbón formado por un aumento del área interfacial.

Varias investigaciones [16-19] han mostrado que hay una relación entre la temperatura de oxidación y la distancia entre el carbón con el soporte y con el metal. El carbón depositado sobre el metal se combustiona a una temperatura mucho mas baja que el carbón depositado sobre el soporte porque el metal puede catalizar la combustión del carbón por spillover de oxígeno. Considerando la localización del carbón, el tamaño de las partículas de Ni y la temperatura de gasificación se puede deducir la facilidad de gasificación de las especies carbonosas superficiales [14].

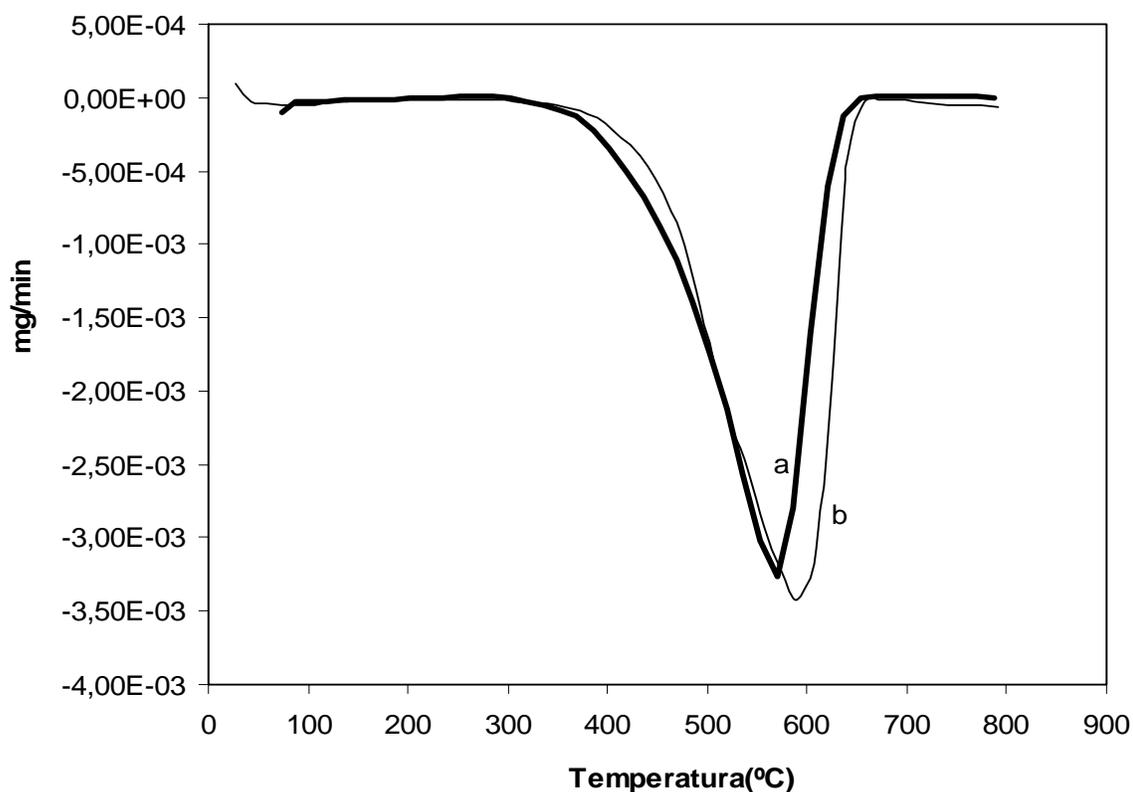


Figura 6.2. Variación de peso de los catalizadores en función de la temperatura, después de 20 h. en reacción. a) Ni-Rh /Ce(3%)- α - Al_2O_3 b) Ni-Rh /Ce(5%)- α - Al_2O_3 .

Tabla 6.2. Contenido de carbón en los catalizadores.

Catalizador	% de Carbón
Ni-Rh/Ce(3%)- α -Al ₂ O ₃	2.4
Ni-Rh/ Ce(5%)- α -Al ₂ O ₃	4.4
Ni-Rh / α -Al ₂ O ₃	19

El catalizador Ni-Rh/Ce(3%)- α -Al₂O₃ muestra una menor cantidad de C formado y una mayor actividad, por lo que se evidencia nuevamente como el mas apropiado para la reacción estudiada.

6.2.2.- Efecto del agregado de Rh.

Con el objetivo de analizar el papel que cumple el agregado de Rh sobre la deposición de carbón durante el reformado con CO₂, se ensayaron los catalizadores: Ni/Ce(3%)- α -Al₂O₃ y Ni-Rh/Ce(3%)- α -Al₂O₃, preparados como se explicó en el capítulo 3 y en las condiciones operativas ya enunciadas. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.3 e indican que la modificación de la fase activa con Rh mejora la actividad aunque tiene baja incidencia sobre la estabilidad.

Estudios posteriores sobre las muestras extraídas del reactor y analizadas por TGO, indican que ambas contienen mayoritariamente depósitos de carbón de tipo filamentosos, sin poderse descartar la existencia de pequeños contenidos de carbón grafitico. Ambas muestras según se muestra en la tabla 6.3 presentan una baja capacidad para la formación de carbón. Esto evidencia que el Ce es el elemento más beneficioso en tanto que el Rh no afectaría significativamente la disminución de la formación de carbón, aunque incrementa la actividad cuando se opera en condiciones de no deposición espontánea de carbón. Con la intención de obtener mayor información se realizaron estudios por espectroscopia Raman sobre las distintas muestras.

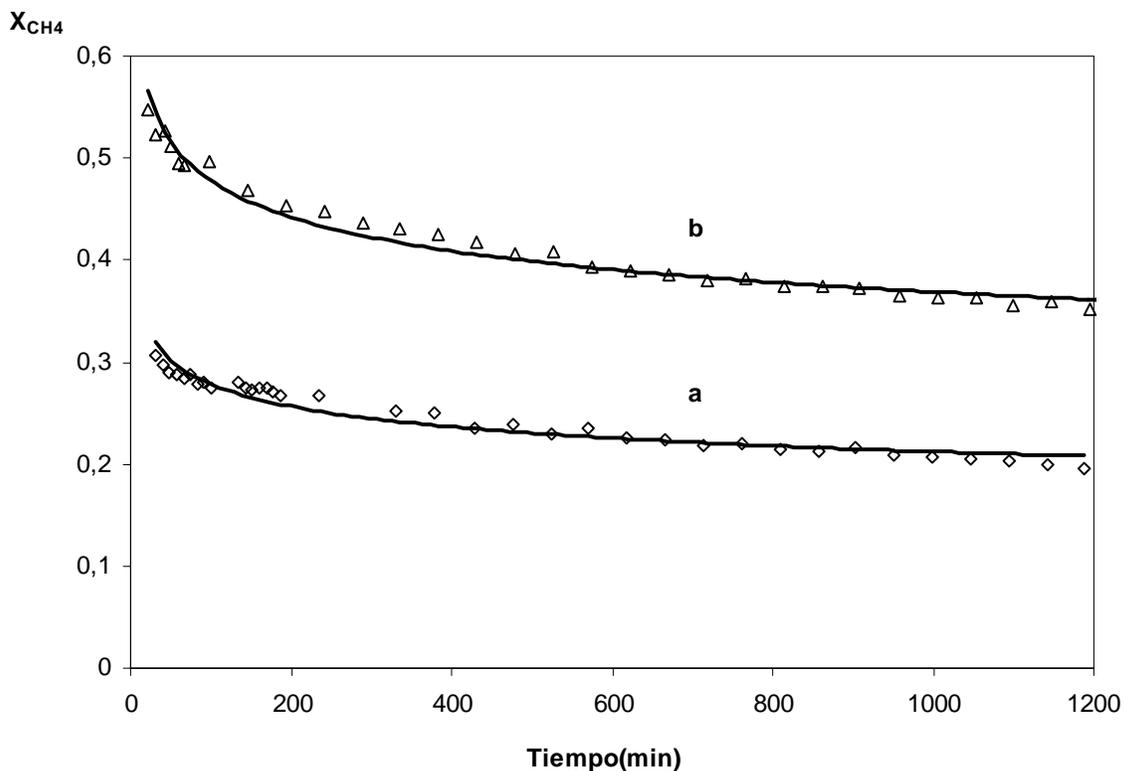


Figura 6.3. Conversión de metano a 650°C para una relación CH₄/CO₂= 1.2
a) Ni/Ce(3%)-αAl₂O₃ b) Ni-Rh /Ce(3%)-αAl₂O₃.

Tabla 6.3. Contenido de carbón en los catalizadores.

Catalizador	% de Carbón
Ni/Ce(3%)-α-Al ₂ O ₃	1.4
Ni-Rh/Ce(3%)-α-Al ₂ O ₃	2.4

Caracterización por espectroscopia Raman.

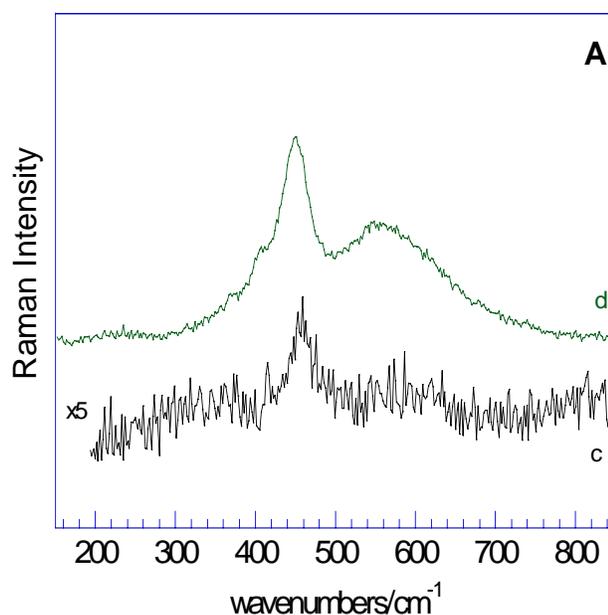
La espectroscopia Raman es una técnica que proporciona información química y estructural de casi cualquier material orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. En particular se puede identificar y caracterizar los diferentes carbones debido a que cada forma de carbón tiene un espectro identificatorio [20-23].

Los espectros Raman de materiales carbonosos están comúnmente divididos en una región de primer orden por debajo de 2000 cm^{-1} y una región de segundo orden en el intervalo de $2200\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$.

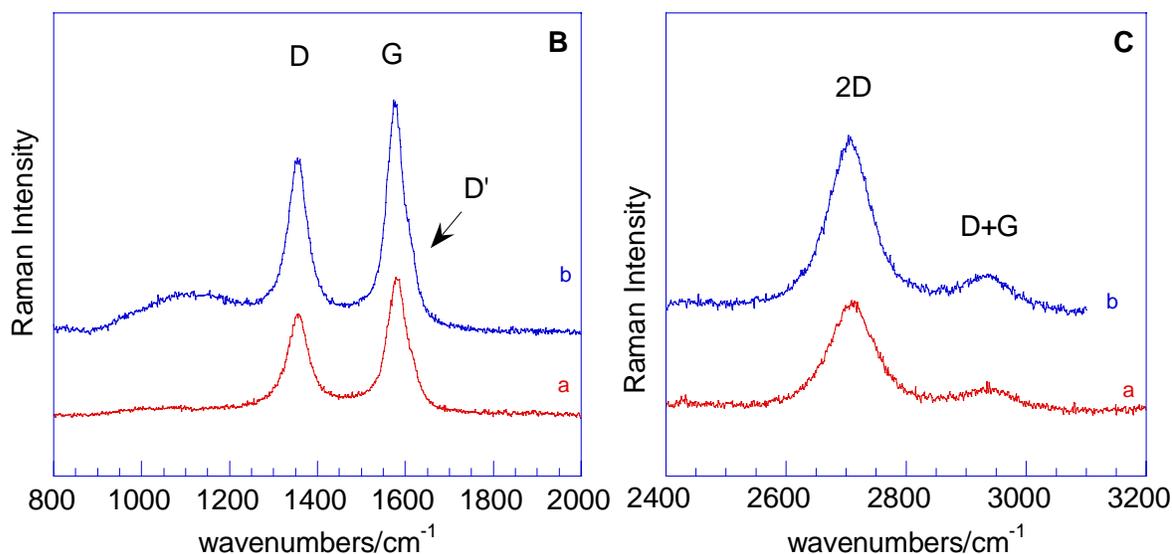
Los resultados obtenidos en las distintas regiones para las muestras Ni/Ce- α -Al₂O₃ y Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ se presentan en las figuras 6.4. A, B y C.

La adición de cerio al soporte de α -Al₂O₃ se evidencia en el espectro en el rango de $300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ para ambas muestras, Ni/Ce- α -Al₂O₃ y Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ (figura 6.4.A, curva c y d).

Todas las señales observadas en los espectros Raman (figuras 6.4. B y C) las cuales están asociadas al tipo de carbón presente se resumen en la tabla 6.4.



Figuras 6.4.A. Espectros Raman para los catalizadores en estudio
c) Ni/Ce- α Al₂O₃ d) Ni-Rh / Ce- α Al₂O₃.



Figuras 6.4.B y 6.4.C. Espectros Raman para los catalizadores en estudio

a) Ni/Ce- α -Al₂O₃ b) Ni-Rh /Ce- α Al₂O₃

Tabla 6.4. Posición de las bandas Raman para ambas muestras.

Posición del pico ¹	FWHM	Posición del pico ²	FWHM
1353.3 (D)	69.0	1355.6 (D)	55.0
1497.3	133	1555.4	67.6
1575.4 (G)	48.5	1576.66 (G)	37.0
1607.5 (D')	42.3	1608.5 (D')	29.8
2709.9 (2D)	91.2	2435.4	38.6
2935.7 (D+G)	84.5.5	2706.1 2D	84.2

¹Ni/Ce- α -Al₂O₃ ²Ni-Rh /Ce- α Al₂O₃

Se observan dos picos a 1355cm⁻¹, y a 1575cm⁻¹, correspondientes a las bandas Raman D y G respectivamente. Estas señales corresponden a carbón cristalino tipo grafito y a carbón filamentoso. La señal alrededor de 1600cm⁻¹ se corresponde con la banda D' la cual estaría asociada al grado de organización de los carbonos. Las señales observadas en el intervalo de 2600-3000cm⁻¹ corresponden al segundo modo de vibración de los carbonos

identificados. Las señales en el intervalo $1500-1550\text{cm}^{-1}$ indican la presencia de carbón amorfo. La ausencia de señales en la región $< 300\text{ cm}^{-1}$ sostiene la presencia de estructuras de nanotubos de multicapas de grafito. Todas las señales descritas anteriormente correspondientes a C grafitico, nanotubos y carbón filamentososo, se observan en los dos catalizadores.

Caracterización por Microscopia electrónica de transmisión.

Con el objetivo de visualizar el tipo de carbón depositado se empleó la técnica de TEM. El resultado obtenido se muestra en la figura 6.5.

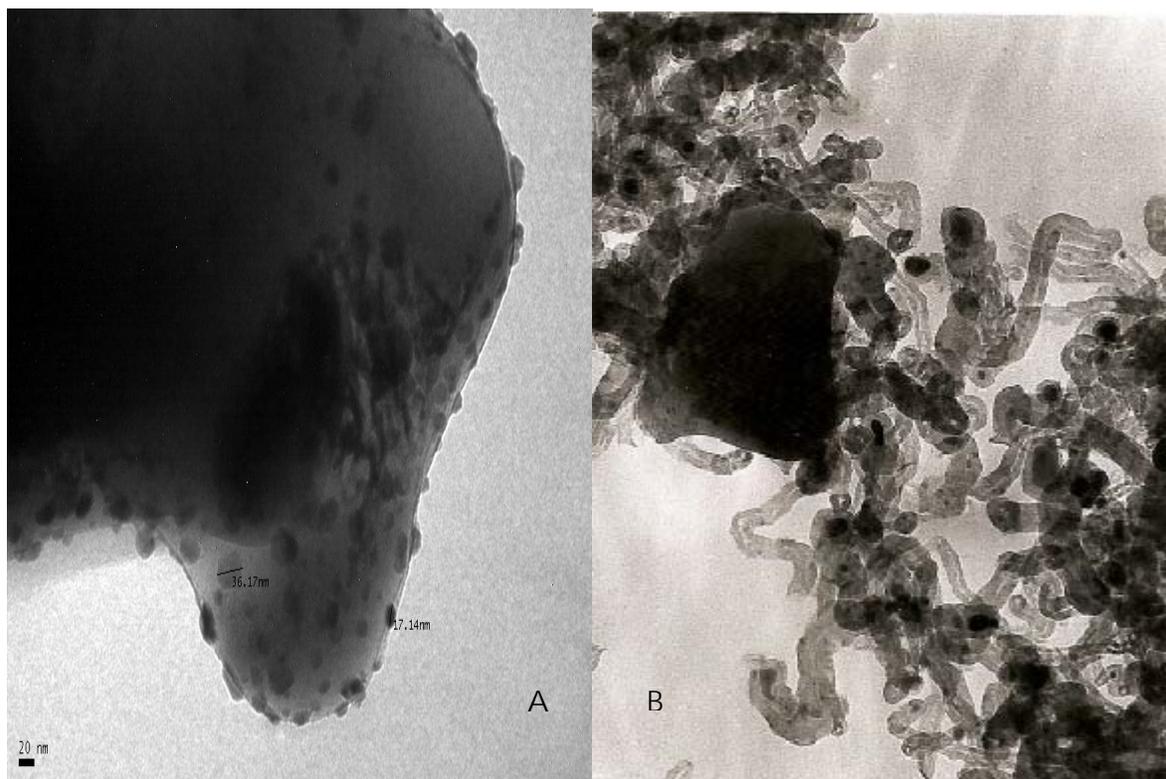


Figura 6.5. TEM del catalizador Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ A) fresco B) y usado a 650°C con la relación CH₄/CO₂ = 1.2.

La misma corresponde al catalizador bimetálico soportado sobre Ce- α -Al₂O₃ fresco y testeado con la relación de CH₄/CO₂=1.2. A partir de la micrografía se pueden observar los

filamentos de carbón en donde el níquel metálico se encuentra en el extremo de los mismos, generando un filamento de diámetro similar a la partícula de níquel, esta morfología es coincidente con el carbón tipo whisker.

6.3.- Efecto de la temperatura de calcinación del soporte modificado sobre la desactivación.

Varios autores han reportado que para el proceso de reformado seco de metano la metodología de preparación del catalizador influye sobre la formación de carbón. Sobre esta base, se analizó el efecto de la temperatura de calcinación del soporte modificado de Ce- α -Al₂O₃ y como influye en la estabilidad de los mismos, de manera tal de seleccionar la temperatura de calcinación mas adecuada para el soporte modificado.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones de reacción que para los ensayos descritos anteriormente. Se analizaron las muestras Ni-Rh/Ce(500)- α -Al₂O₃ y Ni-Rh/Ce(650)- α -Al₂O₃, en donde 500 y 650°C indican la temperatura de calcinación del soporte modificado de Ce- α -Al₂O₃.

Los resultados obtenidos definidos como la actividad al tiempo t sobre la actividad inicial (A/A°) vs tiempo se muestran en la figura 6.6. A partir de los mismos se puede observar que ambos catalizadores presentan una marcada disminución de la estabilidad a lo largo de las 20 horas de reacción. Esta disminución en la estabilidad catalítica estaría asociada a la desactivación por carbón y /o al sinterizado metálico, posibles causas que se determinaran a través de las técnicas de DRX y TGO.

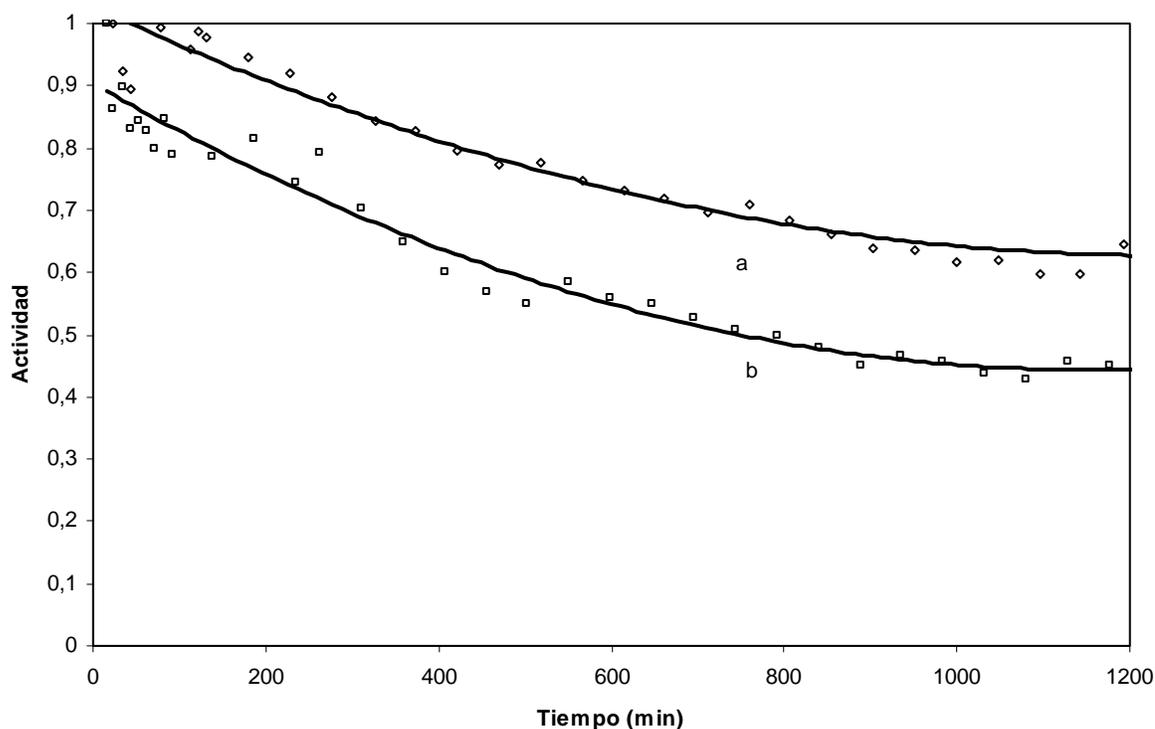


Figura 6.6. Conversión de metano a 650°C para una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.2$.

a) Ni-Rh /Ce(500)- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ b) Ni-Rh /Ce(650)- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

6.3.1.- Sinterizado metálico.

A partir de la técnica de difracción de rayos X se determinaron los tamaños de cristal antes y después de la reacción para los dos catalizadores en estudio.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6.5. Analizando los resultados se puede observar que hay diferencias en el tamaño de cristal de las muestras usadas, aumentando 15% el tamaño del cristal de Ni en la muestra calcinada a 500°C y casi 30% en la calcinada a 650°C. El mayor sinterizado de la muestra calcinada a 650°C sería el responsable de su menor actividad reformadora. Sin embargo ambos catalizadores muestran un tamaño de cristal que supone cierta resistencia al sinterizado metálico de la fase activa. Es de esperar que la estabilidad de ambas muestras este afectada levemente por el sinterizado metálico y a su vez en mayor grado por la deposición de carbón.

Tabla 6.5. Tamaño de cristal para los catalizadores en estudio.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)	
	Fresco	Usado
Ni-Rh/Ce(500)- α -Al ₂ O ₃	20	23
Ni-Rh/Ce(650)- α -Al ₂ O ₃	17	23

6.3.2.- Deposición de carbón. Análisis Termogravimétrico (TPO).

Mediante la técnica de termogravimetría se determino la calidad y el contenido de carbón depositado sobre las muestras extraídas del reactor después de 20 horas en reacción. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 6.7.

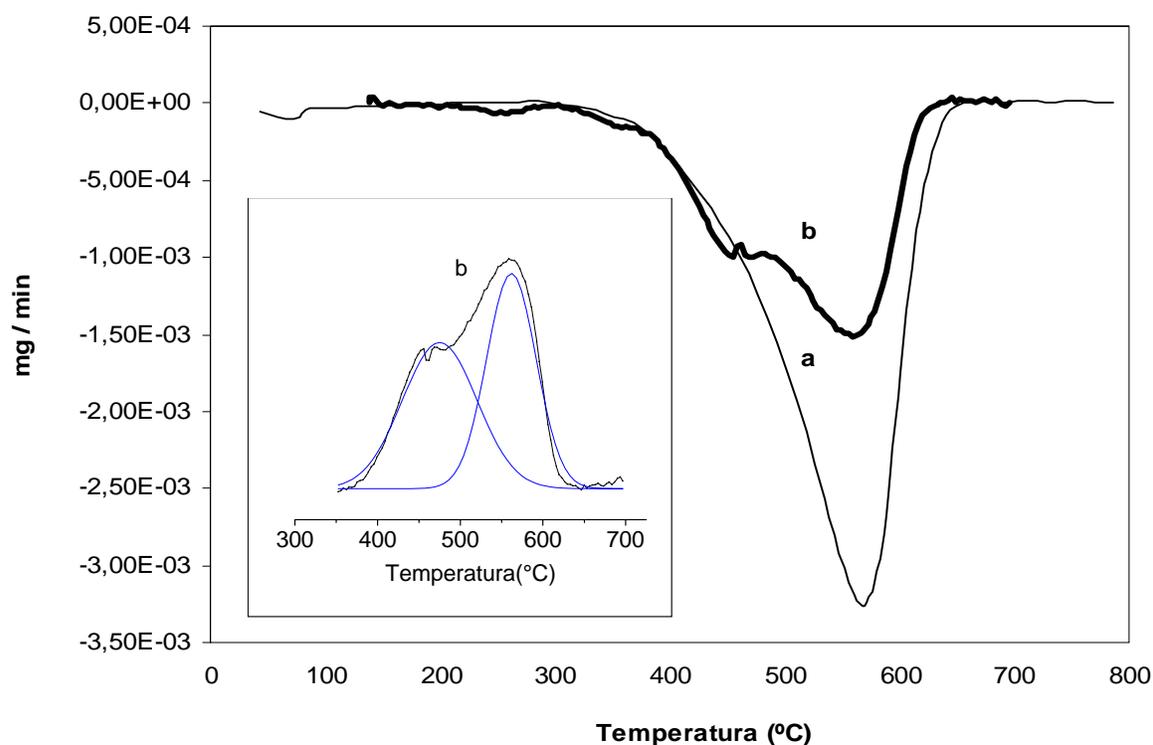


Figura 6.7. Variación de peso de los catalizadores. a) Ni-Rh/Ce(500)- α -Al₂O₃
 b) Ni-Rh/Ce(650)- α -Al₂O₃.

La oxidación de especies carbonosas parte a los 300°C mostrando máximos alrededor de 568°C para ambas muestras, en tanto la muestra calcinada a 650°C presenta un hombro a 460°C. La señal a mayor temperatura estaría asociada con un carbón filamentosos del tipo whisker (tipoβ) en tanto el carbón a menor temperatura correspondería a un carbón tipo α, definido en la bibliografía [24] como un intermediario de reacción. Por otro lado se observa que el catalizador sobre el soporte modificado calcinado a 650°C, Ce(650)-α-Al₂O₃, presenta menor contenido de carbón que el catalizador calcinado a 500°C, Ce(500)-α-Al₂O₃, como se muestra en la tabla 6.6. Estos resultados se pueden atribuir a una mayor dispersión metálica del catalizador Ni-Rh/Ce(650)-αAl₂O₃ (D%= 3,8) respecto del calcinado a 500°C (D%= 4,2), como se informó en un trabajo anterior [25], lo cual promovería la gasificación del carbón por aumento del área interfacial. A raíz de los resultados obtenidos la formulación mas apropiada para el catalizador bimetalico es aquella en que el soporte modificado es calcinado a 650°C.

Tabla 6.6. Contenido de carbón en los catalizadores.

Catalizador	% de Carbón
Ni-Rh/Ce(500)-α-Al ₂ O ₃	25
Ni-Rh/ Ce(650)-α-Al ₂ O ₃	14

6.4.- Efecto del orden de impregnación de los metales en la fase activa.

Al igual que en el capítulo anterior se va a estudiar el efecto del orden de impregnación de los metales en la fase activa pero en este caso en condiciones termodinámicas de deposición espontánea de carbón, empleando la relación CH₄/CO₂=1.2. Los catalizadores empleados son los siguientes Ni-Rh/Ce(5%)-α-Al₂O₃ y Rh-Ni/Ce(5%)-α-Al₂O₃, recordando que se sigue la misma metodología de preparación de los mismos, y que en el catalizador Rh-Ni/Ce-α-Al₂O₃ el rodio se impregna en ultimo termino. Los resultados obtenidos en los ensayos (figura 6.8) para esta serie de catalizadores indican que el más activo es el de Rh-

Ni/Ce- α -Al₂O₃. A su vez ambos catalizadores presentan una débil disminución de la conversión de metano en el transcurso de las 20 horas de reacción.

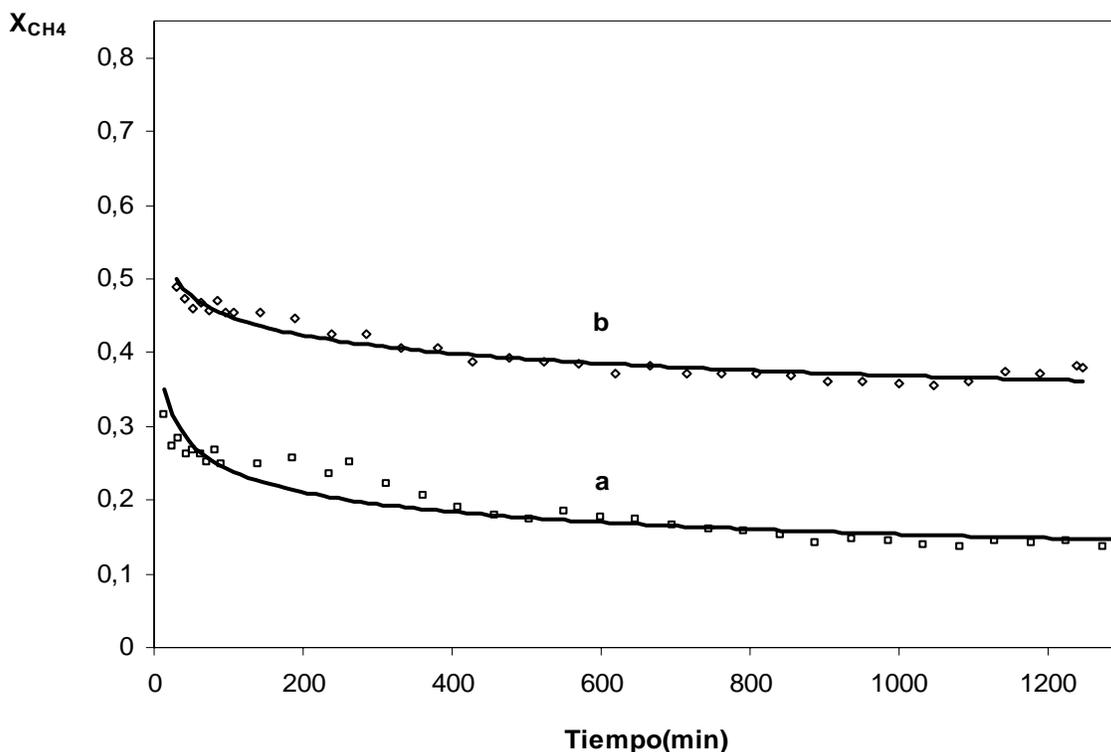


Figura 6.8. Conversión de metano a 650°C para una relación CH₄/CO₂ = 1.2

a) Ni-Rh /Ce- α -Al₂O₃ b) Rh-Ni /Ce- α Al₂O₃.

Analizaremos si la desactivación está asociada al sinterizado metálico y /o deposición de carbón. Para el primer caso se determinó, mediante la técnica de difracción de rayos X el tamaño de cristal de Ni para las muestras frescas y extraídas del reactor. Los resultados se muestran en la tabla 6.7, observándose una débil modificación del tamaño de cristal que no sería fuertemente responsable de la caída de la actividad. Analizado el sinterizado emplearemos los datos de TGA para analizar la deposición de carbón, el cual es otro de los factores desactivantes.

Tabla 6.7. Tamaño de cristal para los catalizadores en estudio.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)	
	Fresco	Usado
Ni-Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃	20	23
Rh-Ni/Ce- α -Al ₂ O ₃	22	19

Análisis Termogravimétrico (TGA).

Los resultados obtenidos (figura 6.9) indican que en ambos catalizadores las especies carbonosas comienzan a combustión a 300°C.

El catalizador Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ presenta un máximo a la temperatura de 520°C con un hombro en 445°C, lo que atribuimos a carbón tipo whisker y carbón del tipo α , respectivamente. En el catalizador Rh-Ni/Ce- α -Al₂O₃ se observa un solo máximo a la temperatura de 570°C que correspondería a carbón filamentosos de tipo whisker. No se observaron diferencias significativas en el contenido total de carbón generado (tabla 6.8) entre ambas muestras.

Cabe destacar que en el contenido total de carbón determinado por TGA para el catalizador Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃ está incluido el carbón de tipo α el cual es un intermediario de reacción y no desactiva, razón por la cual este catalizador sería el más conveniente considerando que la formación de whisker es responsable de la destrucción de la estructura del catalizador y el taponamiento del reactor, factores negativos en el funcionamiento industrial.

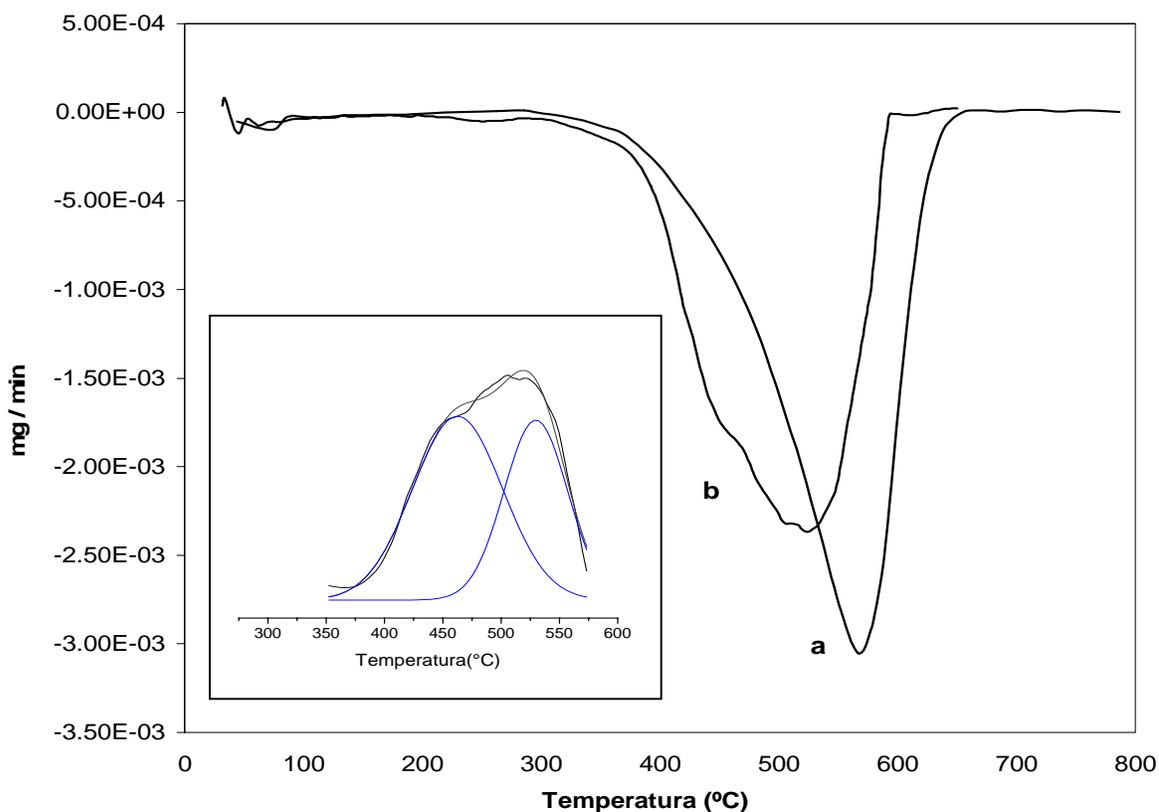


Figura 6.9. Variación de peso de los catalizadores. a) Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃
 b) Rh-Ni/Ce- α -Al₂O₃.

Tabla 6.8. Contenido de carbón en los catalizadores.

Catalizador	% de Carbón
Rh-Ni/Ce(650)- α -Al ₂ O ₃	12
Ni-Rh/Ce(650)- α -Al ₂ O ₃	14

El análisis de los datos anteriores indican que el catalizador Ni-Rh soportado sobre Ce- α -Al₂O₃ calcinado a 650 °C es el más apropiado para operar con una relación CH₄/CO₂= 1.2 minimizándose los fenómenos de desactivación del catalizador.

6.5.- Catalizadores basados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En el capítulo 5 se observaron ligeras diferencias en la actividad reformadora para los catalizadores bimetalicos sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificado con CeO_2 bajo condiciones termodinámicas de no deposición de carbón. En las siguientes secciones se analizarán los catalizadores en condiciones termodinámicas que favorecen la deposición espontánea de carbón, basados en el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se estudiara el efecto de modificar el soporte, la fase activa y como afecta los fenómenos de desactivación de los mismos. Las concentraciones seleccionadas tanto para el modificador de la fase activa como para el modificador del soporte se realizaron a partir de la revisión bibliografía [26,27].

Los ensayos catalíticos se realizaron empleando la relación de $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.2$ y los catalizadores en estudio para esta serie fueron los siguientes $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

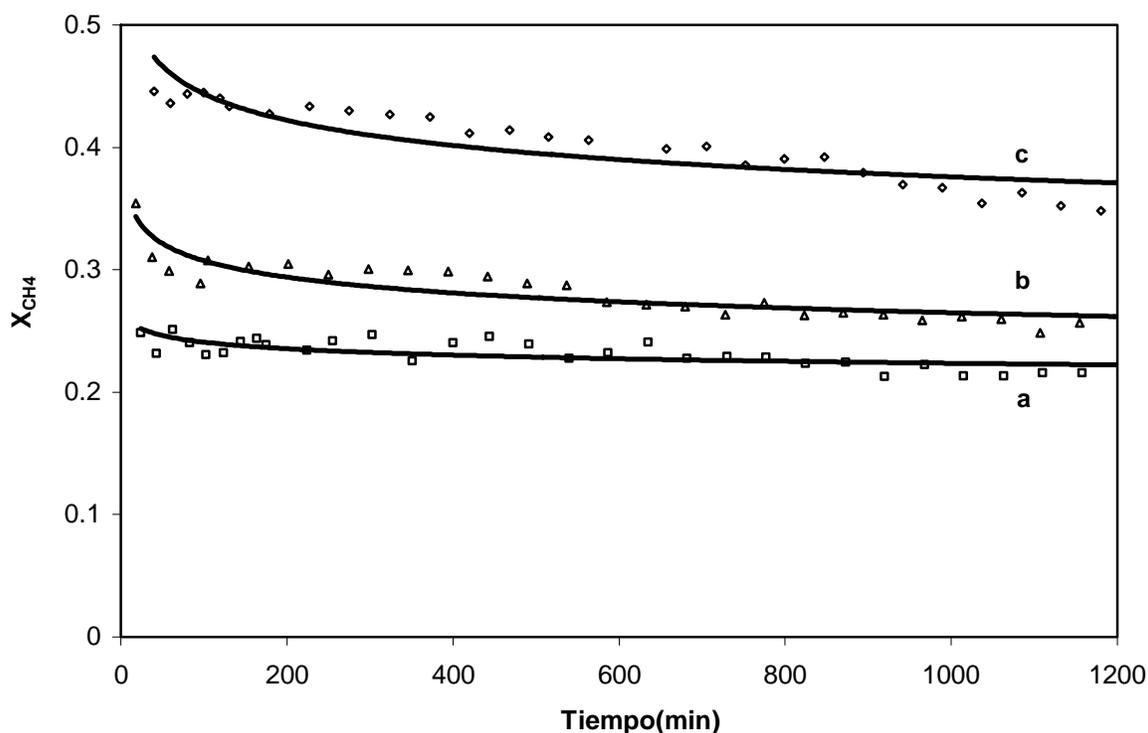


Figura 6.10. Conversión de metano a 650°C para una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.2$

a) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ c) $\text{Ni-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los resultados obtenidos en los tests catalíticos para los catalizadores de esta serie se muestran en la figura 6.10. A partir de estos datos se puede observar una muy débil disminución de la conversión de metano en el catalizador Ni-Rh/ γ -Al₂O₃ aunque con mayor actividad que en los otros dos catalizadores, atribuible a un efecto sinérgico en el catalizador bimetálico.

Toda la serie muestra una disminución de la conversión de metano para las nuevas condiciones de reacción propuestas en estos ensayos. Por ello se realizaron experiencias de DRX y TGA para determinar las posibles causas de desactivación, ya sea el sinterizado metálico y/o la deposición de carbón, respectivamente

Bajo la misma metodología anterior se determinó el tamaño de cristal de Ni antes y después de la reacción para todos los catalizadores en estudio mediante la técnica de difracción de rayos X. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6.9. Analizando los resultados se puede observar que no hay diferencias significativas en el tamaño de cristal para los catalizadores mono y bimetálicos de níquel, descartándose el sinterizado como causante de la desactivación. Esto indicaría que la posible causa de la disminución de la conversión de metano es generada por la posible deposición de carbón sobre el catalizador, conduciendo a analizar las muestras usadas en reacción mediante la termogravimetría.

Tabla 6.9. Tamaño de cristal para los catalizadores en estudio.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)	
	Fresco	Usado
Ni / γ -Al ₂ O ₃	10	11
Ni-Rh/ γ -Al ₂ O ₃	8	10

La cantidad y la calidad del contenido de carbón depositado sobre las muestras extraídas del reactor después de 20 horas de reacción fueron determinadas por termogravimetría en corriente de aire a temperatura programada.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.11. A partir de los mismos se observa que el catalizador bimetálico presenta dos tipos de carbón con señales a 468 y 675°C. El catalizador monometálico de Ni presenta una leve señal a 472°C y otra señal a 682°C. Las señales alrededor de 500°C corresponderían a un carbón filamentososo del tipo wisker. La señal a 670°C estaría asociada a un carbón del tipo grafitico.

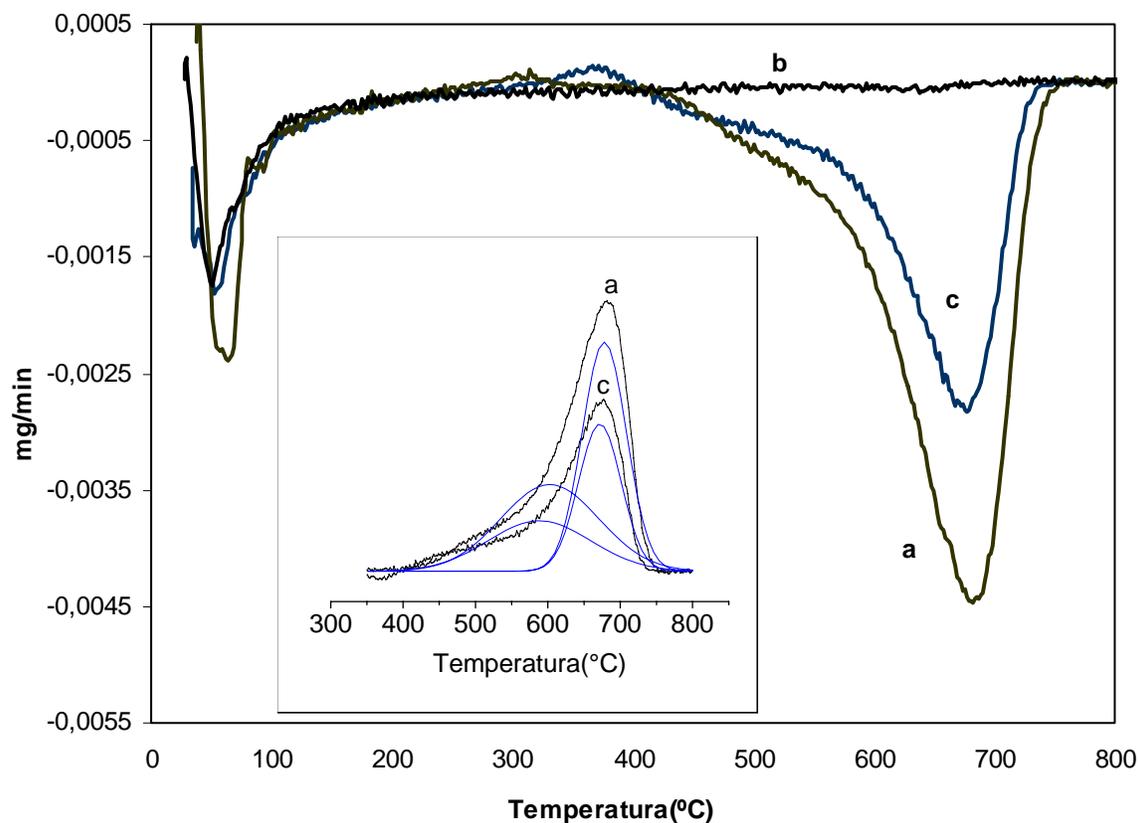


Figura 6.11. Variación de peso de los catalizadores. a) Ni / γ -Al₂O₃ b) Rh / γ -Al₂O₃ c) Ni-Rh / γ -Al₂O₃.

La tabla 6.10 muestra los contenidos de carbón depositados para las muestras en estudio. El catalizador monometálico de rodio es el que presenta el menor contenido de carbón para esta serie de catalizadores acorde con la baja actividad catalítica mostrada (figura 6.10). Por otro lado el catalizador bimetálico presenta un menor contenido de carbón y además una mayor actividad que el catalizador Ni/ γ -Al₂O₃. Es sabido que la velocidad de formación de carbón es un proceso que depende de la estructura de la fase metálica, por lo tanto, el mismo puede ser inhibido en presencia de partículas pequeñas y muy bien dispersas [28-

30]. Los ensayos de DRX aplicando la ec. de Scherrer para esta serie de catalizadores indican que el catalizador Ni-Rh/ γ -Al₂O₃ posee un tamaño de partícula menor en comparación con el catalizador monometálico de Ni, lo que estaría en concordancia con los resultados obtenidos por TGA en cuanto al contenido de carbón depositado (tabla 6.10). Estos resultados indicarían que el catalizador bimetálico es la formulación más apropiada de esta serie.

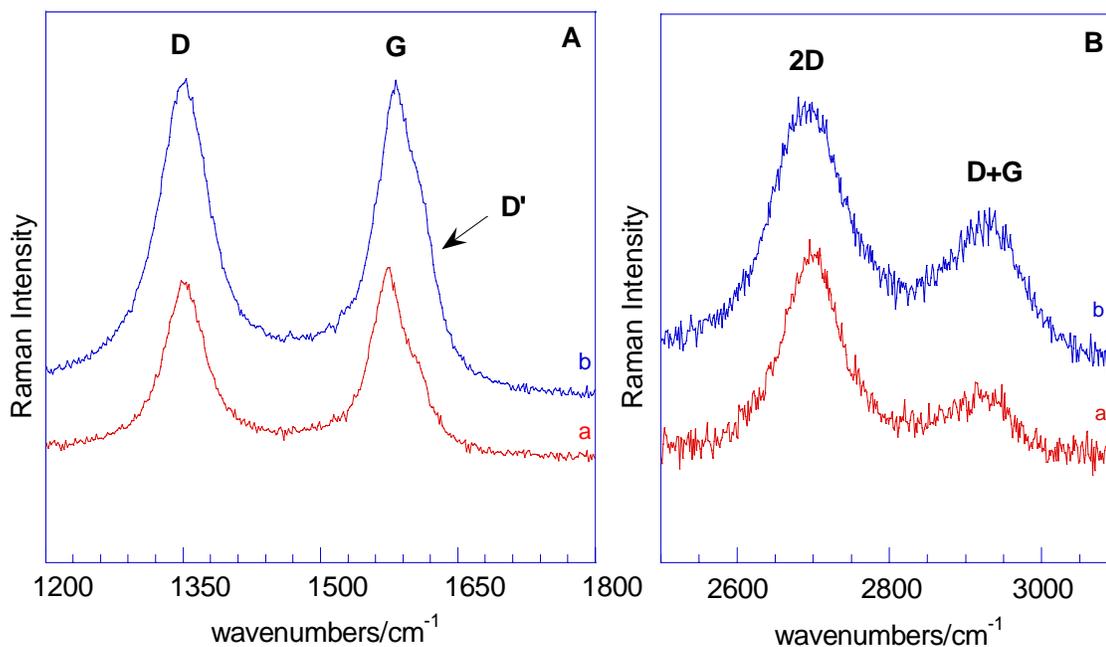
Tabla 6.10. Contenido de carbón en los catalizadores.

Catalizador	% de Carbón
Ni / γ -Al ₂ O ₃	15.4
Rh/ γ -Al ₂ O ₃	0.5
Ni-Rh/ γ -Al ₂ O ₃	9.8

Caracterización del carbón por espectroscopia Raman.

Las figuras 6.12.A y 6.12.B muestran los detalles de los espectros Raman para las muestras Ni/ γ -Al₂O₃ y Ni-Rh/ γ -Al₂O₃. Todas las señales observadas en los mismos asociadas al tipo de carbón presente se resumen en la tabla 6.11.

Se observan dos señales intensas alrededor de 1350 cm⁻¹ y 1580 cm⁻¹ correspondientes a las bandas D y G respectivamente. Estas señales corresponden a carbón cristalino tipo grafito y a carbón filamentosos. La señal alrededor de 1500cm⁻¹ indica la presencia de carbón amorfo. La ausencia de señales en la región < 300 cm⁻¹ sostiene la presencia de estructuras de nanotubos de multicapas de grafito. La señal alrededor de 1600cm⁻¹ se corresponde con la banda D' la cual estaría asociada al grado de organización de los carbonos. Las señales observadas en el intervalo de 2600-3000cm⁻¹ corresponden al segundo modo de vibración de los carbonos identificados. Todas las señales descriptas anteriormente se observan en los dos catalizadores.



Figuras 6.12.A y 6.12.B. Espectros Raman para los catalizadores en estudio a) Ni/ γ - Al_2O_3 b) Ni-Rh / γ - Al_2O_3 .

Tabla 6.11. Posición de las bandas Raman para ambas muestras.

Posición de los picos ¹	FWHM	Posición de los picos ²	FWHM
1351.4 (D)	50.8	1350.3 (D)	73
1502.0	127.0	1509.0	114.5
1572.1 (G)	38.7	1580.3 (G)	46.8
1604.0 (D')	39.9	1610.4 (D')	30.9
2698.1 (2D)	92	2693.3 (2D)	117.5
2916.9 (D+G)	86	2926.23 (D+G)	108.1

¹Ni/ γ - Al_2O_3 ²Ni-Rh / γ - Al_2O_3

Finalmente el empleo de esta técnica confirma la presencia de los carbones detectados por termogravimetría.

6.6.- Catalizadores basados en Ce- γ -Al₂O₃.

Efecto del agregado de Ce.

En la sección anterior se determinó que el catalizador bimetálico sería la formulación más apropiada para sistemas basados en γ -Al₂O₃. Estas próximas experiencias están centralizadas en analizar el efecto de la modificación del soporte con Ce y como repercute en la desactivación de estos catalizadores. Los ensayos catalíticos se realizaron bajo las mismas condiciones que para los sistemas basados en γ -Al₂O₃. Los catalizadores testeados fueron los siguientes Ni/Ce- γ -Al₂O₃, Rh/Ce- γ -Al₂O₃ y Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃. Esta serie de catalizadores fue preparada bajo la misma metodología descrita en el capítulo 3. La temperatura de calcinación del soporte modificado de Ce- γ -Al₂O₃ fue de 500°C. Los resultados obtenidos en los tests catalíticos para los catalizadores de esta serie son los de la figura 6.13, donde se observa una considerable desactivación durante el tiempo de reacción, lo cual es más evidente para los catalizadores monometálicos.

Indagaremos por difracción de rayos X y termogravimetría las posibles causas de la pérdida de actividad. A través de la difracción de Rayos X, empleando la ec. de Scherrer, se calculó el tamaño de cristal de Ni antes y después de la reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.12. A partir de estos resultados se desprende que al agregar Ce al soporte el tamaño de partícula de Níquel disminuye respecto de los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ y Ni-Rh/ γ -Al₂O₃. Por otro lado se observa un aumento de aproximadamente 20% en el tamaño de cristal después de la reacción, esto indicaría que ambos catalizadores presentan una leve tendencia al sinterizado metálico posible causa de la desactivación.

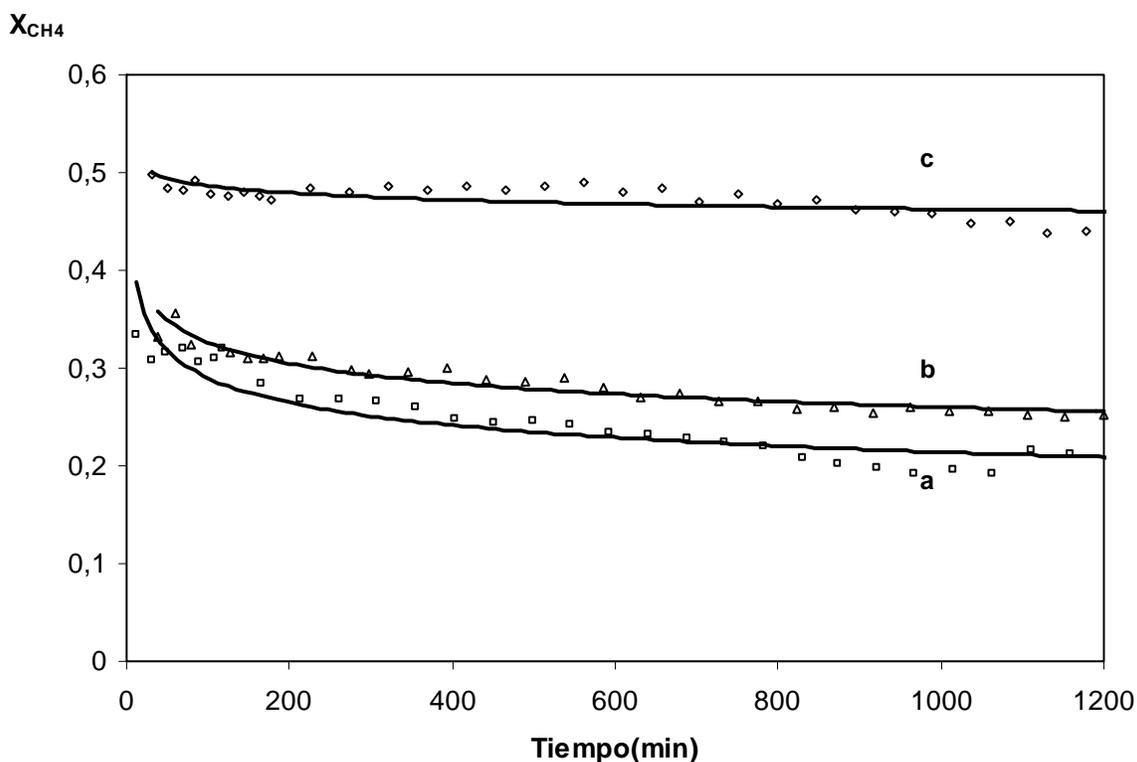


Figura 6.13. Conversión de metano a 650°C para una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.2$ a) Ni / γ -Ce- Al_2O_3 b) Rh /Ce- γ - Al_2O_3 c) Ni-Rh/Ce- γ - Al_2O_3 .

Tabla 6.12. Tamaño de cristal para los catalizadores en estudio.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)	
	Fresco	Usado
Ni/Ce- γ - Al_2O_3	8	10
Ni-Rh/Ce- γ - Al_2O_3	5	6

A su vez analizaremos la presencia o no de depósitos de carbón, mediante análisis termogravimétrico (TGA).

La figura 6.14 muestra el diagrama termogravimétrico de la cantidad y la calidad del carbón depositado sobre las muestras extraídas del reactor después de 20 horas de reacción.

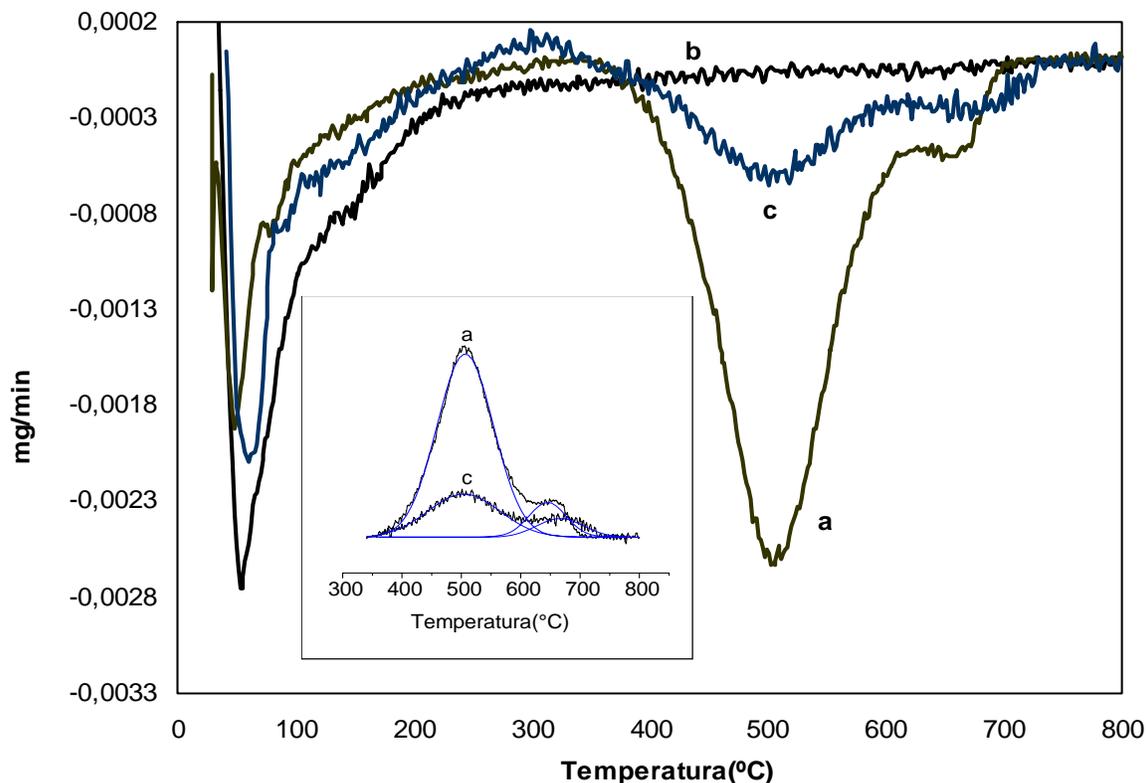


Figura 6.14. Variación de peso de los catalizadores. a) Ni /Ce- γ -Al₂O₃ b) Rh/Ce- γ -Al₂O₃ c) Ni-Rh /Ce- γ -Al₂O₃.

Las muestras como era de esperar dadas las condiciones de reacción, presentan depósitos carbonosos. Las especies carbonosas comienzan a combustión a partir de los 320°C y presentan máximos a 495°C que corresponde al catalizador Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃, y a 505°C el cual corresponde a Ni/Ce- γ -Al₂O₃. A su vez ambas muestras presentan señales menores a 655 y 662°C para el Ni/Ce- γ -Al₂O₃ y Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃, respectivamente. Estos datos indicarían la presencia de carbón del tipo filamentoso que combustiona a 500°C y, carbón del tipo grafitico que combustiona alrededor de 650°C, en correspondencia con la serie sobre γ -Al₂O₃.

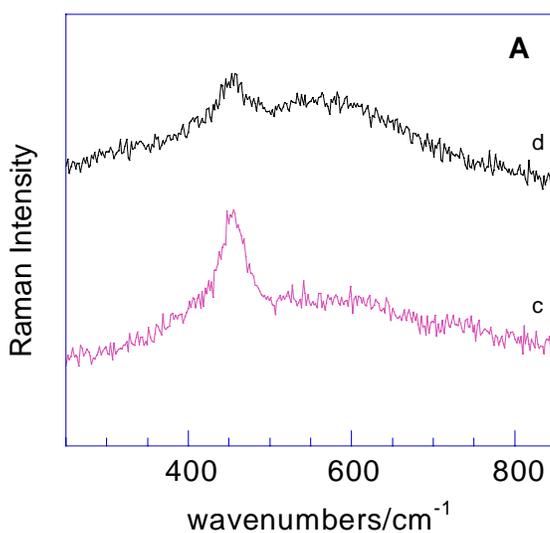
Los contenidos de carbón en los catalizadores en estudio se presentan en la tabla 6.13. Los resultados obtenidos indican que el catalizador bimetalico soportado sobre Ce- γ -Al₂O₃ es el que presenta el menor contenido de carbón, verificando la magnitud de las señales de TGA.

Tabla 6.13. Contenido de carbón en los catalizadores.

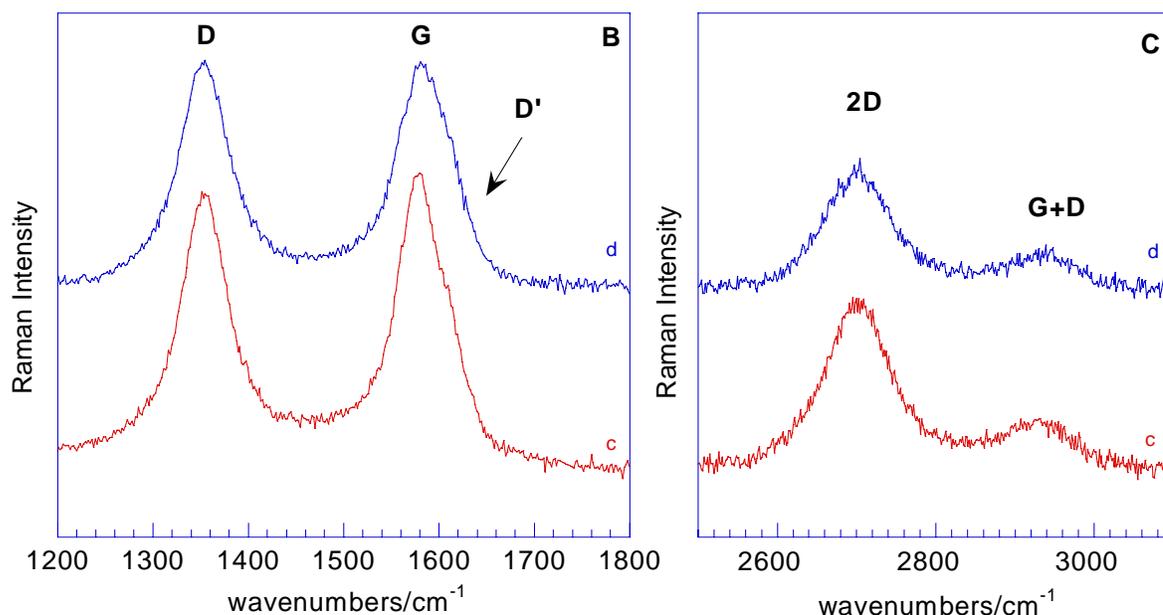
Catalizador	% de Carbón
Ni/Ce- γ -Al ₂ O ₃	10
Rh/Ce- γ -Al ₂ O ₃	0.7
Ni-Rh/Ce- γ -Al ₂ O ₃	3.2

Caracterización por Espectroscopia Raman.

Los detalles de los espectros Raman son mostrados en las figuras 6.15. A, B y C. Comparando los dos espectros en la región de 200-800 cm^{-1} , (figura 6.15.A), en el catalizador Ni/Ce(5)- γ -Al₂O₃ la estructura de CeO₂ aparece menos detectable.



Figuras 6.15.A. Espectros Raman para los catalizadores en estudio a) Ni/Ce- γ -Al₂O₃
b) Ni-Rh / Ce- γ -Al₂O₃



Figuras 6.15.B y 6.15.C. Espectros Raman para los catalizadores en estudio.

a) Ni/Ce- γ -Al₂O₃ b) Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃

Todas las señales observadas en los espectros Raman (figuras 6.15.B y 6.15.C.) asociadas al tipo de carbón presente se resumen en la tabla 6.14.

Las señales intensas próximas a 1350 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} corresponden a las bandas D y G respectivamente, las cuales están asociadas a carbón cristalino tipo grafito y a carbón filamentoso. La señal alrededor de 1500 cm^{-1} indica la presencia de carbón amorfo. La ausencia de señales en la región $< 300\text{ cm}^{-1}$ sostiene la presencia de estructuras de nanotubos de multicapas de grafito. La señal alrededor de 1600 cm^{-1} se corresponde con la banda D' la cual estaría asociada al grado de organización de los carbonos. Las señales observadas en el intervalo de $2600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ corresponden al segundo modo de vibración de los carbonos identificados. Todas las señales descritas anteriormente se observan en los dos catalizadores.

Tabla 6.14. Posición de las bandas Raman para ambas muestras.

Peak position ¹	FWHM	Peak position ²	FWHM
1353.3 (D)	69	1353.7 (D)	63
1497.2	133	1577.1 (G)	58.3
1575.4 (G)	48.5	1606.5 (D')	36.9
1607.4 (D')	42	1607.4 (D')	42
2702.1 (2D)	96.2	2701.1 2D	88.2
2925.1 (D+G)	91.5	2923.5 (D+G)	85.5

¹Ni/ Ce- γ -Al₂O₃ ²Ni-Rh / Ce- γ -Al₂O₃

Los resultados obtenidos mediante esta técnica confirman la presencia de distintos tipos de carbones, los cuales fueron observados por termogravimetría.

6.7.- Desactivación por envenenamiento con azufre.

Otro de los problemas de desactivación de los catalizadores basados en Ni están relacionados con compuestos de azufre presentes en la alimentación. Es sabido que los compuestos de azufre son potentes agentes de envenenamiento de los catalizadores de níquel empleados en el reformado de metano, de modo que concentraciones de 0.2 mg de azufre por m² de catalizador podrían conducir a la desactivación completa de éste. Razón por la cual a nivel industrial el gas natural debe someterse a una etapa de limpieza/acondicionamiento del mismo, para su posterior utilización en el proceso de reformado. El objetivo de esta etapa es la eliminación de sus impurezas de azufre, fundamentalmente presentes en el medio de reacción como H₂S. Varios estudios han demostrado que el níquel quimisorbe selectivamente este tipo de compuestos, siendo este efecto más notorio a temperaturas más bajas de reformado. El proceso de envenenamiento en los catalizadores metálicos se puede ejemplificar a través de la siguiente reacción:



siendo el níquel uno de los metales más sensibles a este envenenamiento. Relativamente poca atención se ha puesto al efecto del azufre sobre la reacción de metano con CO_2 , a pesar de que el gas natural y el biogás contienen cantidades apreciables de azufre. Henning y Reimert [31] comparando el funcionamiento de catalizadores de Rh, Pt, Ru, Ni para el reformado en presencia de azufre a 800°C encuentra que el Rh muestra la mejor tolerancia al azufre.

Sobre esta base los ensayos catalíticos están orientados a analizar el fenómeno de desactivación por azufre en el proceso de reformado seco en condiciones termodinámicas de no deposición de carbón. Nuevamente el eje de estas experiencias está enfocado en seleccionar la formulación del catalizador de manera que se minimicen estos problemas de envenenamiento por azufre sobre los catalizadores de Ni/ Al_2O_3 promovidos con Rh y CeO_2 , estudiados en esta tesis.

6.7.1.- Catalizadores basados en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Comenzaremos analizando el comportamiento de los catalizadores soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para el reformado de metano a 650°C empleando la relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0.5$ y agregando a la alimentación 0.02 ppm de H_2S . Los catalizadores ensayados fueron los siguientes Ni-Rh/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni-Rh/Ce- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sus respectivos monometálicos a modo de comparación.

Los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos en presencia de H_2S se muestran en la figura 6.16, para los catalizadores soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde la actividad normalizada (a) se define como la relación entre la conversión de metano al tiempo t y la conversión de metano inicial. Se puede observar una marcada caída de la actividad para las muestras en presencia de H_2S , que conduce a la pérdida total de actividad del catalizador. El catalizador monometálico de Rh es el que se desactiva más rápidamente, alrededor de los 200 minutos la actividad cae a cero. Esto podría explicarse en función de la cantidad de sitios activos disponibles y expuestos en la superficie del catalizador, dado que contiene una baja carga metálica (0.5%) y que en ausencia de H_2S ya ha demostrado baja estabilidad (cap.5).

Por otro lado los catalizadores de Ni presentan mayor resistencia a la desactivación por azufre. El agregado de Rh aumenta la tiorresistencia, y mientras el catalizador de Ni-Rh se desactiva a los 500 minutos, el catalizador monometálico de Ni pierde toda su actividad a en menor tiempo (400min). Estos resultados ponen en evidencia el efecto beneficioso que genera el agregado de Rh al catalizador de Ni y como se mejora la tiorresistencia del mismo cuando se lo compara con los catalizadores monometálicos. Este comportamiento es atribuido [32,33] a una íntima interacción entre el Rh y el Ni que protege al Ni del envenenamiento por azufre. Esta interacción entre los metales ha sido evidenciada por TPR y XPS en el catalizador fresco.

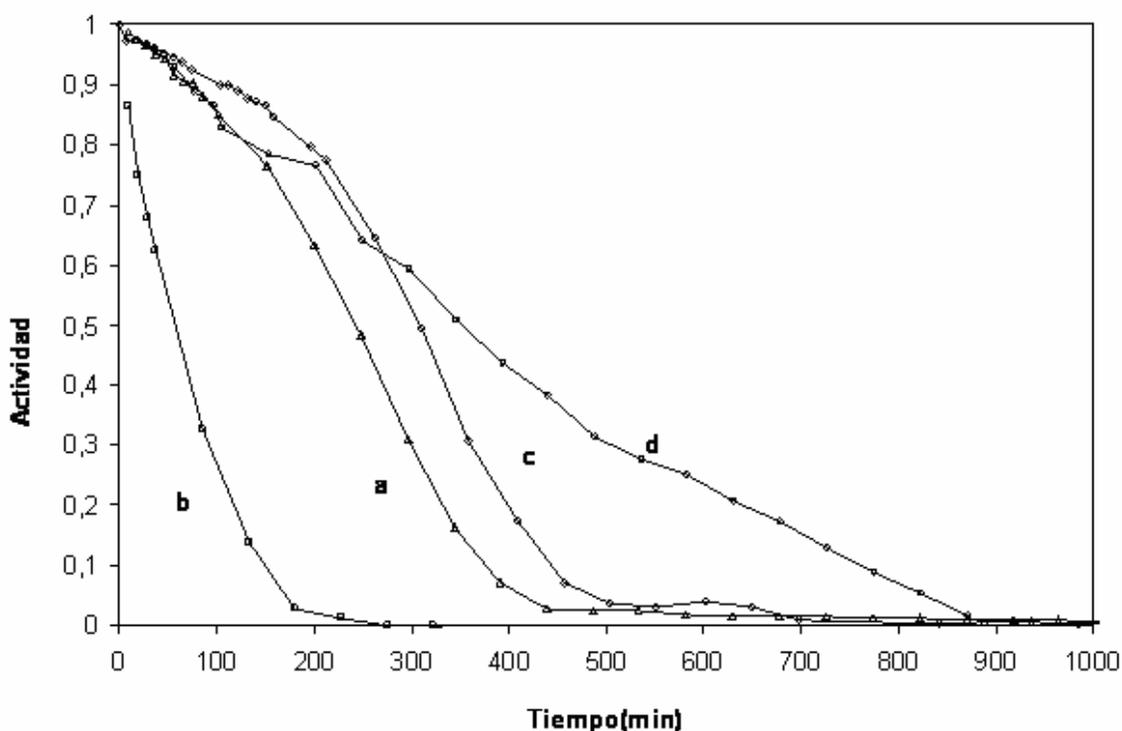


Figura 6.16. Actividad en función del tiempo a 650°C en presencia de 0.02 ppm de H₂S.
a) Ni/ α -Al₂O₃ b) Rh/ α -Al₂O₃ c) Ni-Rh(0.5%)/ α -Al₂O₃ d) Ni-Rh(0.7%)/ α -Al₂O₃.

Los resultados obtenidos en el capítulo 5 para catalizadores soportados sobre Ce- α -Al₂O₃ indican que el agregado de Ce favorece la actividad reformadora, a su vez cuando los

ensayos catalíticos están orientados a condiciones de deposición de carbón también se observa el mismo efecto, lo que condujo a analizar este sistema en presencia de H_2S .

Se ha demostrado que la ceria actúa como una fuente de adsorción de H_2S , a través de la formación de compuestos sulfurados debido a que la presencia de O^{2-} favorece la remoción en forma de SO_2 . El CeO_2 [34] proporcionaría oxígenos lábiles que oxidan las especies formadas por el H_2S a SO_2 , el cual se desorbe más fácilmente del catalizador. Sobre esta base se analizará el efecto de la modificación del soporte con Ce y su comportamiento catalítico frente a la presencia de azufre, según las condiciones de reacción antes expuestas. Los resultados obtenidos se muestran en la fig. 6.17 observándose que el catalizador bimetalico es el que presenta mayor resistencia a la desactivación por azufre.

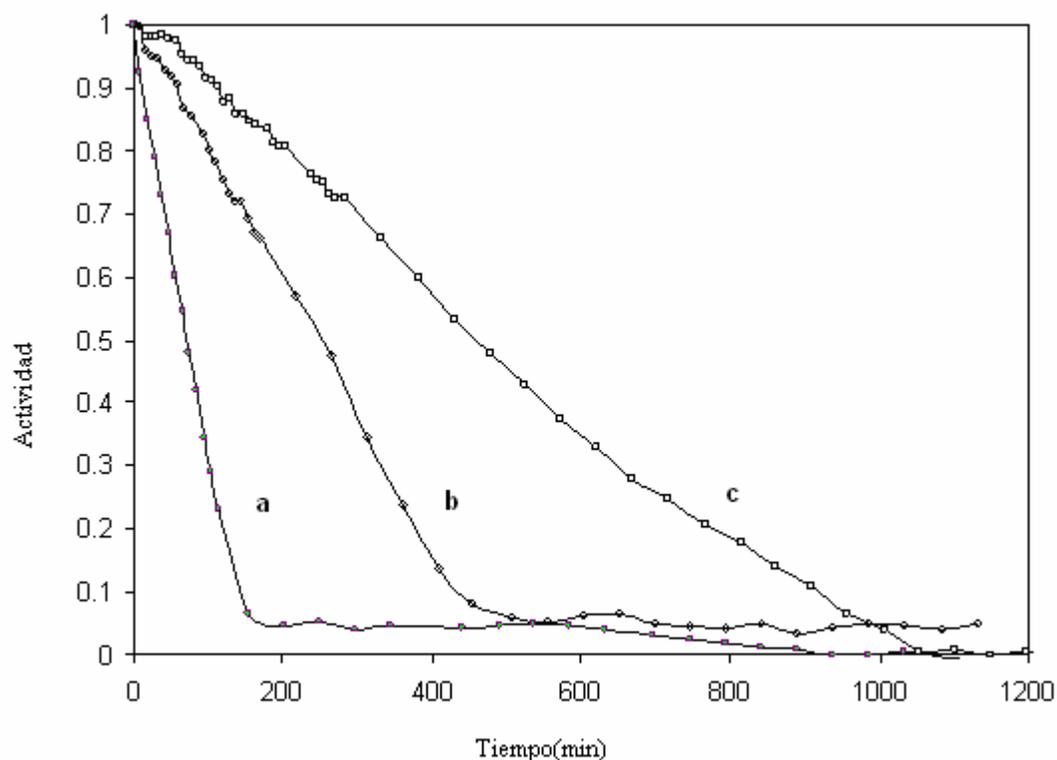


Figura 6.17. Actividad en función del tiempo a 650°C en presencia de 0.02 ppm de H_2S .
a) $\text{Rh/Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{Ni/Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; c) $\text{Ni-Rh/Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Un método simple de comparación de la desactivación es el tiempo de vida medio, t_{50} , en el cual la actividad cae al 50% de la conversión inicial de metano. Comparando el soporte modificado y sin modificar (Tabla 6.15) se determina que los catalizadores conteniendo Ce presentan un tiempo de vida media mayor que los catalizadores sin ceria. Sin embargo, en estos últimos, el agregado de un mayor contenido de Rh incrementa fuertemente el t_{50} , para las mismas condiciones experimentales, casi igualando la tiorresistencia del catalizador bimetalico soportado sobre Ce- α -Al₂O₃.

Analizando los resultados para ambas series, los catalizadores que presenta mayor resistencia a la desactivación por azufre son los soportados sobre alúmina dopada con CeO₂ mostrando el efecto positivo que la modificación del soporte produce sobre la tiorresistencia de estos materiales. Comparando los catalizadores Ni/ α -Al₂O₃ y Ni/Ce- α -Al₂O₃ se observa que la actividad en presencia del H₂S es similar para ambas muestras indicando que es necesaria la presencia de Rh y Ce como modificadores para incrementar la resistencia al azufre.

Los valores de t_{90} correspondientes al 90% de la pérdida de actividad inicial muestran una menor velocidad de desactivación del catalizador bimetalico modificado por Rh y Ce.

Tabla 6.15. Tiempo de vida medio y desactivación de los catalizadores sobre α -Al₂O₃.

Catalizador	t_{50} (min)	t_{90} (min)
Ni/ α -Al ₂ O ₃	242	375
Rh/ α -Al ₂ O ₃	58	141
Ni-Rh(0.5)/ α -Al ₂ O ₃	309	483
Ni-Rh(0.7)/ α -Al ₂ O ₃	452	841
Ni/Ce- α -Al ₂ O ₃	253	439
Rh/Ce- α -Al ₂ O ₃	72	136
Ni-Rh (0.5)/Ce- α -Al ₂ O ₃	460	917

Karjalainen y colab. [34] mediante cálculos termodinámicos demostraron que el Ce tiene tendencia a formar las especies Ce(SO₂)₃ y Ce₂O₂S en atmósfera reductora. Además opinan

que este comportamiento no se altera por la presencia de metales nobles, dado que la interacción del Ce con el azufre es termodinámicamente más favorable que las reacciones entre los metales nobles y el azufre. Estos resultados podrían explicar la mayor tiotolerancia de los catalizadores modificados con CeO₂. Aunque, dado que la ceria actuaría simplemente como adsorbente del azufre el catalizador se desactiva totalmente cuando se ocupan todos los sitios de adsorción sobre el CeO₂. Estas conclusiones son consistentes con los resultados de este estudio experimental y con los resultados teóricos de Russmann y col [35,36] sobre la deposición de azufre en los sistemas Rh-CeO₂ y Ni-CeO₂, en que se evalúan las interacciones del azufre atómico y las modificaciones resultantes en la morfología y la estructura electrónica de estos compuestos.

Teóricamente también se concluye que el CeO₂ cumple el rol de trampa de sacrificio permitiendo a los metales permanecer más tiempos activos. De este modo el CeO₂ podría mitigar el envenenamiento por S y la desactivación de la fase metálica, ya que los oxígenos de la ceria funcionan como primer lugar de deposición del azufre y el Rh favorecería la desorción de las especies S-O formadas sobre la ceria. La migración de especies oxidadas de azufre en el soporte de CeO₂ pueden contribuir a una mayor resistencia al envenenamiento con S del sistema Rh-CeO₂ frente a Ni-CeO₂. Se encontró que la energía requerida para desorber la especie S-O del sistema Rh-CeO₂ es 1.97 eV menor que la necesaria para el sistema Ni-CeO₂. Estos estudios apoyan el comportamiento observado experimentalmente, donde la modificación por Rh y CeO₂ del catalizador de Ni/ α -Al₂O₃ favorece la resistencia al envenenamiento por azufre en el catalizador bimetálico.

Los resultados experimentales permiten concluir que tanto el CeO₂ como el Rh cumplen un rol importante en el mejoramiento de la resistencia al envenenamiento con azufre de los catalizadores basados en Ni y se encontrarían avalados por este estudio teórico aplicando la teoría del funcional de la densidad.

En todos los ensayos la relación H₂/CO fue más alta en presencia de H₂S que en su ausencia con valores superiores a 1, sugiriendo una neta deposición de carbón atribuido a la reacción CH₄ ↔ C + 2H₂. Rostrup Nielsen [28] propone que el catalizador envenenado con azufre pierde su capacidad para reformar hidrocarburos, provocando la pirólisis de los

mismos. En este caso la presencia de H_2S favorecería la descomposición del metano e incrementaría el contenido de H_2 .

Efecto de la concentración de Ce.

A raíz del efecto benéfico del Ce lo cual se ve reflejado en los ensayos catalíticos (figura 6.17) se analizó el efecto de la concentración de Ce en la formulación de los catalizadores con el objetivo de minimizar los problemas de desactivación por azufre.

Para ello se empleó las concentraciones de Ce de 3% y 5% sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, los resultados obtenidos se muestran en la fig. 6.18 observándose un entrecruzamiento en las curvas de actividad vs. tiempo el que podemos atribuir a que, inicialmente, ambos catalizadores tienen suficientes sitios para la adsorción del H_2S y muestran una capacidad adsorptiva acorde con los sitios disponibles, con tiempos de vida media de 480 y 430 min para las muestras conteniendo 3 y 5%, respectivamente. En tanto que, a largos tiempos de reacción, en el catalizador conteniendo 3% de Ce se inhiben antes los sitios de adsorción desactivándose totalmente a los 830 min mientras el catalizador que contiene 5% de Ce se desactiva totalmente a los 1050 min.

El catalizador que no contiene CeO_2 , presenta muy baja tiorresistencia con $t_{50} = 311$ min. Estos resultados sugerirían que un incremento en la concentración de Ce, favorecería el rol de trampa de sacrificio del mismo permitiendo a los metales permanecer más tiempos activos y conduciendo de esta manera, a que el catalizador con mayor contenido de Ce presente mayor resistencia al azufre. Esta conclusión implica una relación de compromiso con el menor grado de actividad reformadora mostrada por el catalizador bimetalico conteniendo 5% de CeO_2 respecto del que contiene 3% del modificador.

No se observó incidencia de la temperatura de calcinación del soporte sobre la tiorresistencia del catalizador de Ni-Rh/Ce- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ya sea calcinando el soporte a 500 o 650°C [37].

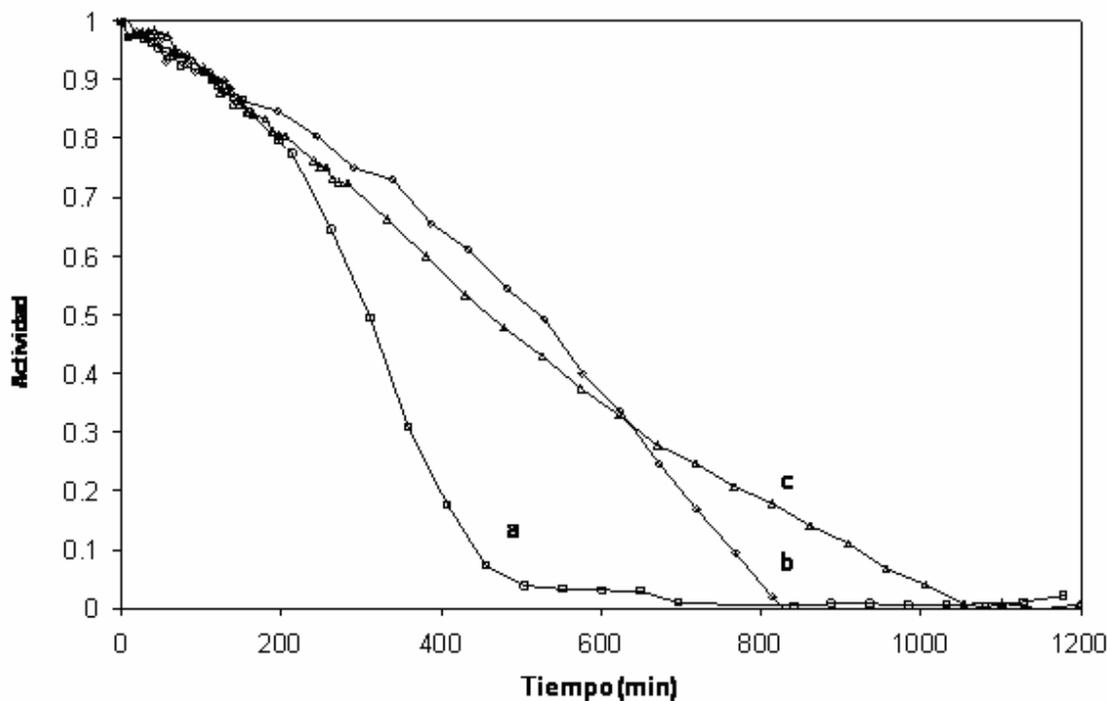


Figura 6.18. Actividad en función del tiempo a 650°C en presencia de 0.02 ppm de H₂S. a) Ni-Rh/Ce(0)- α -Al₂O₃; b) Ni-Rh/Ce(3)- α -Al₂O₃; c) Ni-Rh/Ce(5)- α -Al₂O₃

6.7.2.- Catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃.

Los resultados de la figura 6.19 corresponden a los ensayos catalíticos en presencia de H₂S, para las muestras Ni/ γ -Al₂O₃ Rh/ γ -Al₂O₃ y Ni-Rh/ γ -Al₂O₃.

Los ensayos catalíticos se realizaron en idénticas condiciones que para la serie anterior. Los resultados indican que todos los catalizadores se desactivan antes de las 20hs de reacción. En correspondencia con la serie anterior el catalizador monometálico de Ni presenta una menor velocidad a la desactivación por azufre que el catalizador monometalico de Rh en el transcurso de la reacción.

El catalizador monometálico de Ni se desactiva totalmente a los 600 minutos en tanto en el catalizador de Rh/ γ -Al₂O₃ la actividad decae fuertemente a los 97 min manteniendo un 10% que decae muy lentamente. El catalizador bimetálico es el que presenta una mayor

resistencia al envenenamiento por azufre. En concordancia con la serie anterior, el agregado de Rh al Ni / γ -Al₂O₃ aumenta la tiorresistencia del catalizador.

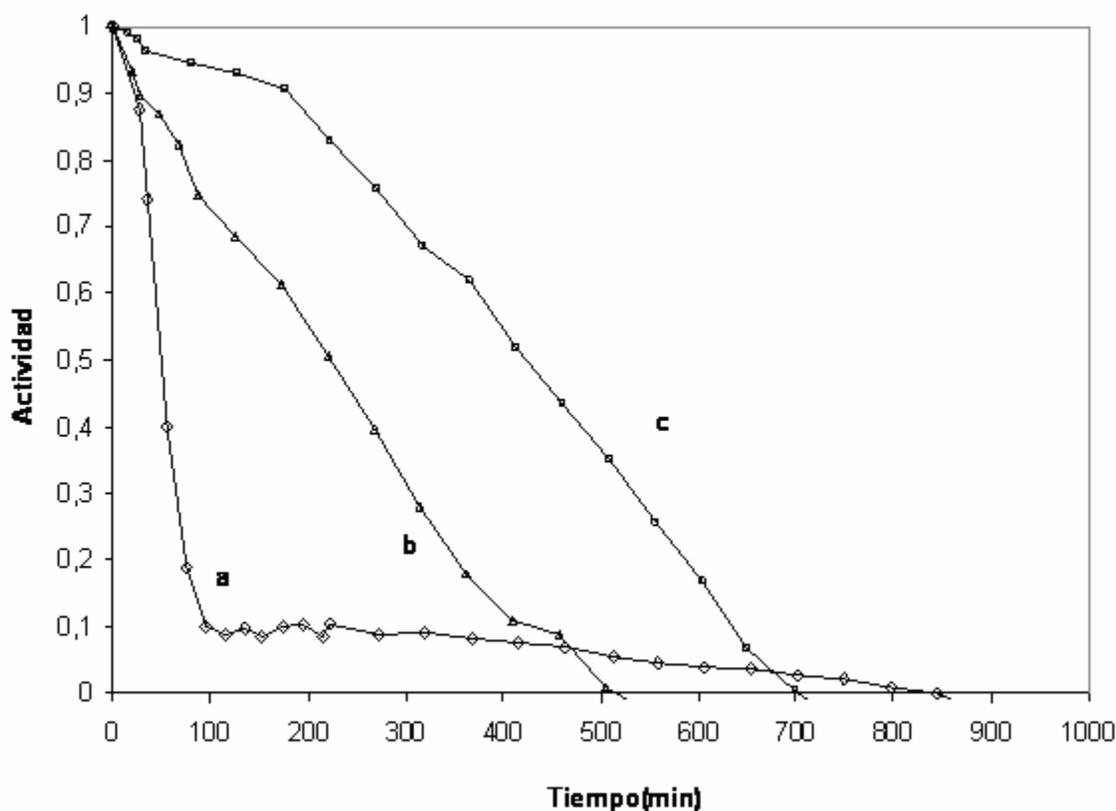


Figura 6.19. Actividad en función del tiempo a 650°C en presencia de 0.02 ppm de H₂S. a) Rh/ γ -Al₂O₃ b) Ni / γ - Al₂O₃ c) Ni-Rh/ γ -Al₂O₃.

Los resultados obtenidos en secciones anteriores para los ensayos catalíticos indican que el agregado de CeO₂ mejora la performance de los catalizadores bimetalicos. Esto nos conduce a analizar como afecta el agregado de Ce a los catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃, cuando los mismos son testeados en presencia de azufre. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 6.20.

A partir de los mismos se puede observar que todas las muestras modificadas por Ce incrementan el tiempo para la desactivación total como se indica en la Tabla 6.16, observándose nuevamente el efecto benéfico del agregado de CeO₂ y del Rh en el

catalizador de Ni/ γ -Al₂O₃. El catalizador Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃ es el que presenta una mayor resistencia a la desactivación por azufre, presentando una actividad de alrededor del 40% de la actividad inicial cuando el monometálico modificado por ceria ya se desactivó totalmente.

Se destaca que ambos catalizadores presentan un comportamiento muy similar a sus pares soportados sobre γ -Al₂O₃ sin modificar. El catalizador Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃ es el más resistente a la desactivación por azufre, presentando una desactivación total después de 16 horas en reacción. En la tabla 6.16 se muestran el tiempo de vida media y para el 90% de desactivación de la actividad inicial para los catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃ con y sin modificar con CeO₂.

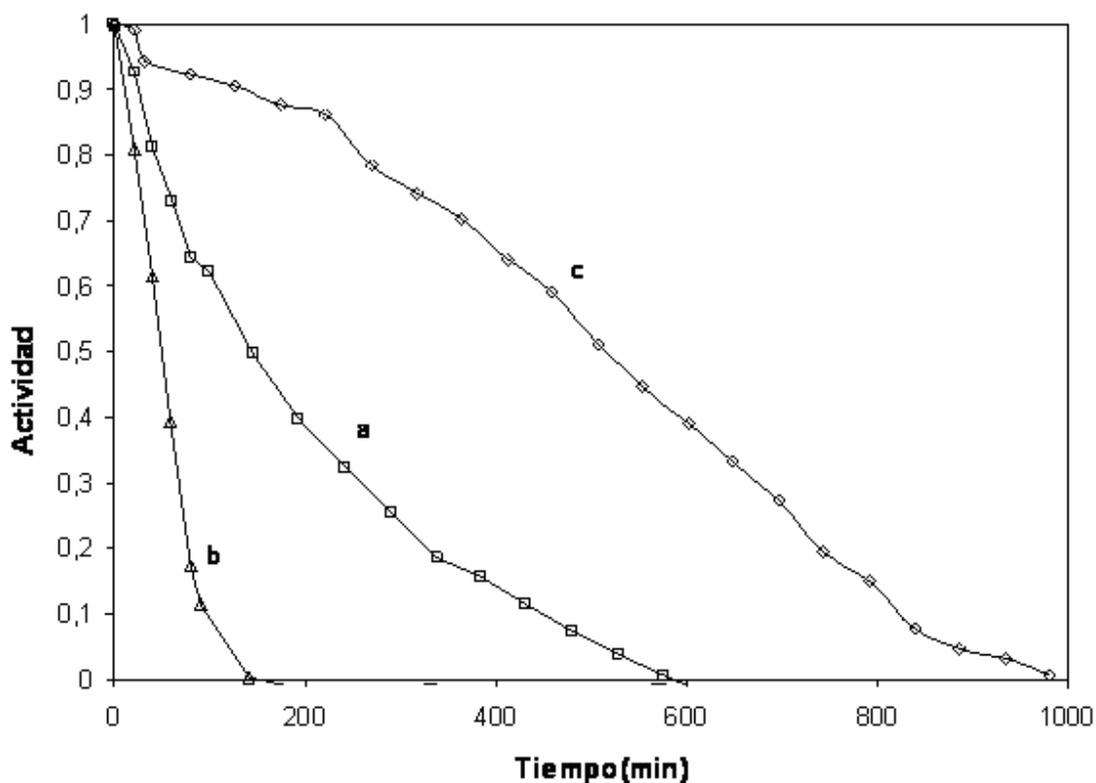


Figura 6.20. Actividad en función del tiempo a 650°C en presencia de 0.02 ppm de H₂S.

a) Ni /Ce- γ -Al₂O₃ b) Rh/Ce- γ -Al₂O₃. c) Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃

Tabla 6.16. Tiempo de vida media y 90% de desactivación inicial de los catalizadores sobre γ -Al₂O₃.

Catalizador	t ₅₀ (min)	t ₉₀ (min)
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	222	432
Rh/ γ -Al ₂ O ₃	50	95
Ni-Rh(0.5)/ γ -Al ₂ O ₃	423	634
Ni/Ce- γ -Al ₂ O ₃	145	449
Rh/Ce- γ -Al ₂ O ₃	49	97
Ni-Rh/Ce- γ -Al ₂ O ₃	515	824

A partir de los resultados obtenidos en estas experiencias la formulación que se muestra como más promisorio, en cuanto a actividad reformadora en presencia de azufre, es la de Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃.

Efecto de la temperatura de operación.

Es sabido que la temperatura de operación en este proceso puede influenciar en la actividad reformadora de los catalizadores en estudio cuando los mismos son testeados en presencia de azufre. Razón por la cual se llevaron a cabo test catalíticos en estas condiciones empleando el catalizador Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.21, observándose que el incremento de la temperatura de 650 a 750°C , intensifica el envenenamiento por azufre en concordancia con el fenómeno de quimisorción esquematizado en la ec. 6.5.

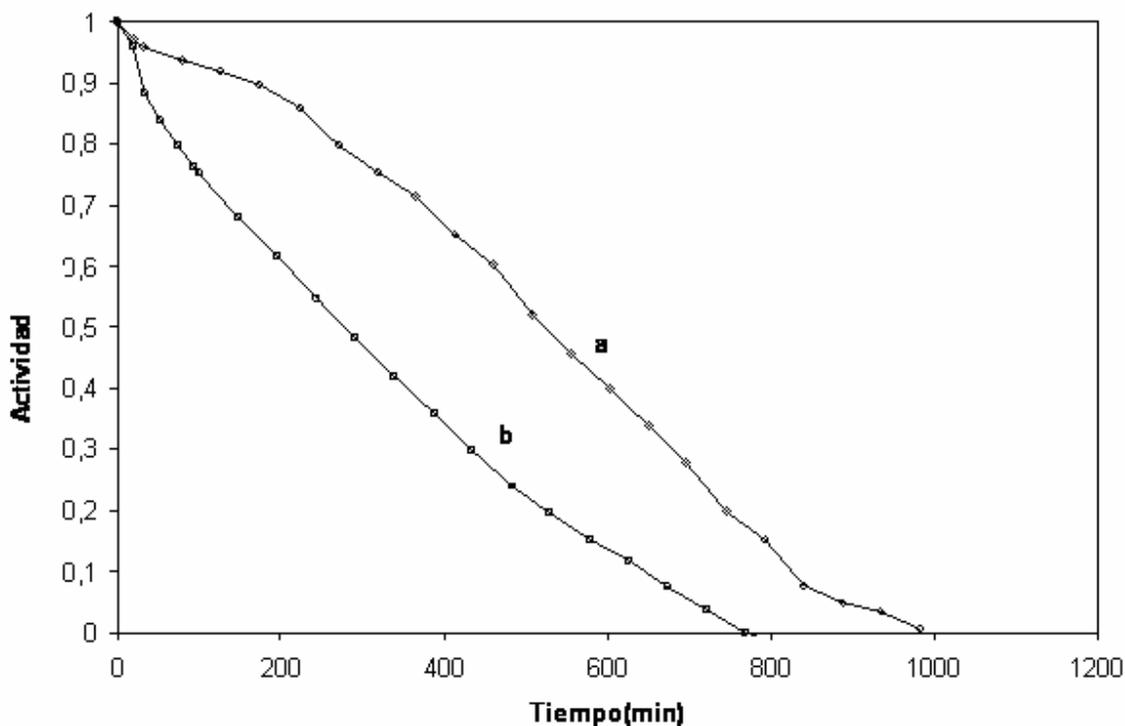


Figura 6.21. Actividad en función del tiempo para el catalizador Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃ en presencia de 0.02 ppm de H₂S. a) 650°C, b) 750°C.

6.8.- Conclusiones parciales.

Los resultados obtenidos permiten concluir que, los catalizadores bimetálicos modificados con CeO₂ presentan la mayor resistencia a la desactivación por carbón y azufre. Es decir que la modificación del soporte por CeO₂ y el agregado de Rh como promotor favorecen fuertemente la resistencia a la deposición de carbón y al envenenamiento por azufre. Sin embargo es casi inexistente la influencia del tipo de soporte sobre la desactivación.

Es conocido que para la formación de carbón se necesita un tamaño de cristal mayor que para la reacción de reformado, por ello la resistencia a la deposición de carbón está relacionada con la dispersión metálica. El agregado de Rh a catalizadores basados en Ni aumenta la dispersión metálica ($d_p=42$) en comparación con el catalizador monometálico

de Ni ($d_p=66$) lo cual sugiere que la disminución de la deposición de carbón se debería a la disminución del ensamble mínimo de partículas de Ni para la formación del mismo. A su vez el Ce^{+3} promueve la disociación de CO_2 en CO y oxígeno superficial, el que reacciona con CH_x formando CO. Esto favorece la actividad catalítica y elimina las especies carbonosas.

El catalizador Rh-Ni exhibe una mayor tolerancia al azufre que los catalizadores monometálicos por un efecto de protección del Rh sobre el Ni y la función de adsorbente del azufre por la ceria. El CeO_2 proporcionaría oxígenos lábiles que oxidan las especies formadas por el H_2S a SO_2 , el cual se desorbe más fácilmente del catalizador.

Referencias bibliográficas.

1. J.R.Rostrup-Nielsen, J.H.B. Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.
2. M.C.J.Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev-Sci.Eng.*, 41(1)(1999) 1.
3. J.T.Richardson, S.A. Papipatyadar, *Appl. Catal.* 61 (1990) 293.
4. P.F.Vernon, M.LH.Green, A.K.Cheetham, A.J.Aschoft, *Catal. Today* 13(1992) 417.
5. W.D. Mross, *Catal.Rev.-Sci.Eng.* 25 (1993) 591.
6. M.A.Goula, A.A.Lemonidou, A.M. Efstathiou, *J. Catal.*161 (1996) 626.
7. K. Tomishige, Y-G. Chen, K. Fujimoto, *J. Catal.*181 (1999) 91.
8. J.J.Strohm, J. Zheng, C. Song, *J. Catal.* 238(2006)309.
9. M.M.V.M. Souza, D.A.G. Aranda, M. Schamal, *J. Catal.* 204(2001)498.
10. C.Xie, Y.Chen, Y.Li, X.Wang, C. Song, *App. Catal. A* 390 (2010)210.
11. Herrmann J.M., Ramarosan E., Tempere J.F., Barteau M.A., *Appl Catal* 53(1989)117.
12. Barrault J., Chafik A., Gallezot P., *Appl. Catal* 67(1999)257.

13. Trovarelli A., De Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G., *Catal. Today* 50(1999)353.
14. H.M.Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos, *Catal. Today* 21(1994)571.
15. M.A. Ocsachoque, C.E. Quincoces, M.G. González, *Jornadas de Jovenes Investigadores (AUGM)*, Concordia, Entre Rios, Argentina, 2009.
16. S.C. Fung, C.A. Querini, C.J. McCoy, *Stud Surf. Sci. Catal* 68(1991)135.
17. J.M. Parera, N.S.Figoli, E.M.Traffano, *J. Catal.* 79(1983)481.
18. J. Barbier, P.Marecot, N. Martin, L. Ellassal, R. Maurel, *Stud Surf. Sci. Catal.* 6(1980)53.
19. R. Bacaud, H. Charcosset, M. Guenin, R. Torrellas-Hidalgo, L. Tournayan, *Appl. Catal.* 2(1981)81.
20. J. Urbonaite, L.Hälldahl, G. Svensson, *Carbon* 46(2008)1942
21. J. Guo, H.Lou, X.Zheng, *Carbon* 45(2007)1314.
22. R.N.Tarrant, O. Warschkow, D.R. McKenzie, *Vibrational Spectroscopy*, 41(2006) 232
23. C. Mirodatos, H. Praliaud, M. Primet, *J. Catal.* 107(1987)275.
24. Kugai J, Subramani V, Song C, Engelhard MH, Chin Y-H, *J Catal* 238(2006)430.
25. M.A. Ocsachoque, F. Pompeo, A. Kikot, M. G. González, XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis, Con-Con, Chile, 2010.
26. Xenophon E. Verykios *Appl. Catal. A* 255(2003)101-111.
27. S. Wang, G.Q.M. Lu, *Appl. Catal B: Environmental*, 16(1998) 269-277.
28. J.R.Rostrup-Nielsen, *Stud Surf. Sci. Catal.* 68(1991)85-101.
29. Y.H. Hu, E.Ruckenstein, *Adv.Catal.* 48(2004)297-345.
30. C.H.Bartholomew, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 24(1982)67-112.
31. U. Hennings, R. Reimert, *Appl. Catal. B* 70 (2005) 498-508.
32. C.Xie, Y.Chen, Y.Li,X.Wang,C. Song, *App. Catal.A* 390(2010)210.
33. J.J.Strohm, J. Zheng, C.S. Song, *J. Catal.* 238 (2006) 309-320

34. Andras Erdohelyi, Kriztina Fodor, Tamas Szailer *Applied Cat. B: Environmental* 53(2004)153-160.
- 35- J.E.Russman. Tesis de grado. Fac. de Ingeniería. UBA, 2011
- 36.J. E. Russmann, A. Juan, M.G.González y B. Irigoyen. *Avances en Ciencias e Ingeniería* (ISSN: 0718-8706), vol 2 (3) (2011)
37. M.A. Ocsachoque, C.E. Quincoces, M.G. González, XVI Congreso Argentino de Catálisis, Bs. As., Argentina, 2009.

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas.

7.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

Los resultados obtenidos en este trabajo de Tesis Doctoral están referidos a la formulación de un catalizador activo y estable para el proceso de reformado de metano con dióxido de carbono haciendo hincapié en los procesos de desactivación de los mismos y dilucidar las posibles causas de la desactivación.

En cuanto a la formulación del catalizador se logran buenos resultados mediante a) la modificación del soporte de Al_2O_3 con CeO_2 y b) la adición de Rh como promotor de la fase metálica.

a) En lo que respecta a la modificación del soporte los resultados más destacados son:

* Los catalizadores de Ni, con un contenido de 3%p/p de Ce para el caso de materiales soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 5%p/p de Ce en el caso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan propiedades catalíticas superiores a los catalizadores de Ni soportados sobre alfa o gama alúmina pura. La modificación de los soportes de Al_2O_3 con CeO_2 le confiere a los materiales propiedades fisicoquímicas que conducen a un mejor funcionamiento catalítico respecto de los catalizadores de Ni soportados sobre alfa o gama alúmina pura.

* El agregado de CeO_2 a ambos soportes, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, produce modificaciones significativas en los parámetros texturales, observándose un aumento en el área superficial superior al 100% del soporte Ce- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dicho aumento de área está acompañado con un aumento del volumen de poro. En cambio cuando el soporte es $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observa un importante incremento del área específica sin un cambio significativo en el volumen de poro.

* La caracterización por DRX, XPS y TPR de los catalizadores monometálicos de Ni/Ce- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestran la presencia del par redox de $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$, un alto grado de cristalinidad del soporte y la facilidad de reducción de la fase activa cuando se lo compara con el catalizador monometálico de Ni soportado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La presencia del par redox $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ facilita la liberación de más oxígeno superficial y acelera la eliminación de carbón en tanto la facilidad de reducción provee mayor cantidad de sitios activos para la reacción.

Estas características observadas en los ensayos de DRX y TPR también se manifiestan en los catalizadores de Ni/Ce- γ -Al₂O₃ solo que en este caso, estos catalizadores muestran un grado muy bajo de cristalinidad, lo cual se debe exclusivamente a la estructura de la γ -Al₂O₃.

* Los ensayos de quimisorción con hidrógeno revelan que los catalizadores de Ni/Ce- α -Al₂O₃ presentan una dispersión metálica mayor que el catalizador monometálico de Ni soportado sobre α -Al₂O₃ sin modificar. Esta característica se asocia con la mayor actividad catalítica que muestra el catalizador soportado sobre Ce- α -Al₂O₃.

b) En lo que respecta a la modificación de la fase activa con Rh:

* Los resultados más importantes son sobre los catalizadores bimetálicos de Ni-Rh soportados sobre Ce- α -Al₂O₃ y Ce- γ -Al₂O₃ que se presentan activos y estables en el transcurso de la reacción. Estos sistemas presentan propiedades catalíticas superiores a los catalizadores bimetálicos y monometálicos de Ni soportados sobre alfa o gama alúmina.

* La presencia del Rh aumenta la reducibilidad del Ni en el catalizador Ni-Rh/Ce- α -Al₂O₃, lo que se atribuye al spillover de H₂ que se genera entre el metal noble y el soporte modificado por ceria. El rango intermedio de reducción del catalizador bimetálico se asocia a una esfera de coordinación mixta entre los iones de Ni y Rh que favorecería la actividad.

Para el catalizador de Ni-Rh/Ce- γ -Al₂O₃ se observa una especie que se reduce a alta temperatura asignada a la interacción entre las dos especies metálicas y que sería responsable del incremento de actividad respecto del catalizador monometálico.

* Los ensayos de XPS sobre las muestras reducidas, confirman la presencia del par redox Ce⁺⁴/Ce⁺³ y Rh⁰/Rh^{+ δ} , correspondientes a una interacción entre Rh y CeO₂. La presencia de Rh^{+ δ} puede asociarse con la estabilización de las especies de Rh iónico por las propiedades redox de la ceria. Este efecto facilita la transferencia de electrones del Rh al CeO₂. El Rh parcialmente oxidado promueve la activación del CH₄, etapa inicial de la reacción

* Los resultados obtenidos mediante la técnica de adsorción física con nitrógeno muestran que en el caso de los catalizadores bimetalicos de Ni-Rh soportados $\text{Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ las propiedades texturales, tales como superficie específica y volumen de poros, son definidas por el soporte $\text{Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, es decir que el agregado de los metales no produce modificaciones sustanciales en los valores de las propiedades texturales. En cambio si nos referimos a los catalizadores de Ni-Rh/ $\text{Ce-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observa que el agregado de Rh modifica las propiedades texturales cuando se lo compara con el soporte de $\text{Ce-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

* En cuanto a los ensayos de quimisorción con hidrogeno revelan que los catalizadores de Ni-Rh/ $\text{Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan una dispersión mayor que su par monometálico de Ni, cabe destacar que este incremento de la dispersión metálica se refuerza cuando en la formulación del catalizador se incorpora tanto CeO_2 como Rh y a su vez se emplea la temperatura de calcinación del soporte de 650°C .

En el caso de los catalizadores bimetalicos de Ni-Rh soportados sobre $\text{Ce-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ también se observa este incremento en la dispersión metálica, lo cual favorecería su desempeño en el proceso catalítico.

* Respecto de la actividad catalítica para la reacción de reformado de metano con CO_2 , en condiciones de no deposición de carbón ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0.5$) se determinó que el catalizador más activo resultó ser el Ni-Rh/ $\text{Ce-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde la modificación del soporte por 3 % de CeO_2 y el agregado de 0.5% de Rh como fase activa, favorecen la reacción, especialmente cuando el soporte fue calcinado a 650°C

Estos resultados determinan que la conjunción de la modificación del soporte por Ce y de la fase activa por Rh, mejoran fuertemente el funcionamiento catalítico, en concordancia con una mayor dispersión de la fase metálica inducida por el Ce y el efecto sinérgico entre los metales y el soporte, como se mostró por TPR en el capítulo 4.

* Los ensayos catalíticos en condiciones de deposición de carbón ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.2$) para los catalizadores monometálicos y bimetalicos soportados ya sea sobre Al_2O_3 o $\text{Ce-}\text{Al}_2\text{O}_3$ muestran una marcada disminución en la conversión del metano, a través de estudios de DRX se comprobó que esta desactivación de las muestras en estudio no se deben, en general, al sinterizado metálico sino a la deposición de carbón.

El análisis de las muestras por TGO y Raman indica la formación de especies carbonosas cristalinas tipo grafito, nanotubos y carbón filamentoso. La presencia de filamentos tipo whisker y nanotubos fueron confirmadas mediante la técnica de TEM.

* Los ensayos catalíticos en condiciones de deposición de carbón revelan el efecto beneficioso de la incorporación de CeO_2 al reducir el contenido de depósitos carbonosos sobre los catalizadores. Esto se atribuye a la especie Ce^{+3} , verificada por XPS, la que promueve la disociación de CO_2 en CO y oxígeno superficial, produciendo la gasificación de las especies carbonosas formadas y promoviendo de esta manera la regeneración de los sitios activos para el proceso de reformado de metano, lo cual repercute en la performance de los catalizadores cuando se los compara con catalizadores soportados sobre Al_2O_3 sin modificar con CeO_2 .

* Los ensayos catalíticos en condiciones de desactivación por azufre revelan que la presencia de H_2S en una concentración de 0.02 ppm produce una desactivación total en los catalizadores testeados. Los catalizadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificados con CeO_2 y Rh demostraron mayor resistencia a la desactivación por azufre. El CeO_2 actuaría como trampa de sacrificio permitiendo a los metales permanecer activos. El Rh favorecería la desorción de las especies S-O formadas sobre la ceria. Dado que la ceria actuaría simplemente como adsorbente del azufre el catalizador se desactiva totalmente cuando se ocupan todos los sitios de adsorción sobre el CeO_2 .

Estos resultados son concordantes con el estudio teórico sobre la deposición de azufre en los sistemas Rh- CeO_2 y Ni- CeO_2 . La migración de especies oxidadas de azufre en el soporte de CeO_2 pueden contribuir a una mayor resistencia al envenenamiento con S del sistema Rh- CeO_2 frente a Ni- CeO_2 . Se encontró que la energía requerida para desorber la especie S-O del sistema Rh- CeO_2 es 1.97 eV menor que la necesaria para el sistema Ni- CeO_2 .

Las **perspectivas en el área de la investigación aplicada** en esta temática están promovidas por el interés creciente en el uso de gas de síntesis, especialmente del hidrógeno, así como la necesidad de desarrollar alternativas a este proceso ya sea en

términos de condiciones de operación como en términos de formulación del catalizador, debido a que el mismo tiene gran interés desde el punto de vista ambiental y energético.

Los objetivos más importantes a alcanzar en el proceso de reformado de metano con CO_2 , están principalmente dirigidos a la formulación de catalizadores con muy buenos niveles de actividad, selectividad y estabilidad. A su vez minimizar los problemas de desactivación que sufren los catalizadores para este proceso ya sea por deposición de carbón y/o por la desactivación por azufre. Estos procesos de desactivación son evidenciados tanto en sistemas monometálicos como bimetálicos, razón por la cual son necesarias nuevas investigaciones dirigidas al estudio de soportes y promotores de estabilidad. Por ejemplo el estudio del comportamiento de catalizadores soportados sobre CeO_2 o ZrO_2 , modificando a su vez la fase activa con metales nobles en baja proporción, con costos viables a nivel industrial.

Resultados preliminares obtenidos en nuestro laboratorio utilizando catalizadores de Ni soportados sobre CeO_2 incrementaron la tolerancia a la desactivación por azufre, lo que se verificará en estudios posteriores.

En lo que respecta al proceso en si, es de fundamental importancia contar con estudios cinéticos completos, tanto para la reacción de gas de síntesis, como para la formación de carbono, analizando particularmente el efecto de la relación CH_4/CO_2 en el intervalo de 0.5-1.2.