



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de:

Doctor en Ingeniería Química

En el campo de: **Ingeniería Química**

Título de la Tesis:

**“CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS PARA LA OBTENCIÓN
DE GAS DE SÍNTESIS MEDIANTE REFORMADO SECO DE METANO”**

Unidad de Investigación donde se realizó:

**Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica
(INCAPE - FIQ - UNL)**

Autor:

Ing. Silvia Carolina Palmira Maina

Director:

Ing. Osvaldo Antonio Scelza

Co-Director:

Dr. Sergio Rubén de Miguel

Miembros del Jurado:

Dr. Manuel Karim Sapag

Dra. Mónica Laura Casella

Dra. María Alicia del Huerto Ulla

~ 2016 ~

***Hay una fuerza motriz más poderosa que
el vapor, la electricidad y la energía atómica:
la voluntad***

Albert Einstein

A la memoria de mis padres, Rita y Celestino

A mi esposo José Luis

A mis hijos, Aldana y Leandro

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que me han brindado el apoyo y estímulo para desarrollar esta Tesis.

A mis directores, Ing. Osvaldo Scelza y Dr. Sergio de Miguel por la orientación para desarrollar este trabajo de Tesis, como así también por el aporte generoso de sus valiosos conocimientos científicos, por sus sugerencias y esfuerzos, y por su continuo apoyo para la concreción de la misma.

A la Dra. Julieta Vilella por su aporte desinteresado tanto en el estudio como en la elaboración de este trabajo doctoral.

A las Dras. Adriana Ballarini y Patricia Zgolicz por sus colaboraciones científicas e incondicional asistencia experimental.

A mis compañeros de laboratorio, Dras. Sonia Bocanegra, Virginia Rodríguez, Julieta Stassi y Natalia Veizaga, Dr. Jonathan Mendez Moreno y Aldana Ternavacio por su compañerismo y observaciones durante este trabajo de Tesis, y especialmente al Técnico Miguel Ángel Torres y Lic. Mabel Baez por su gran colaboración experimental. También, a quien fuera director del INCAPE durante la mayor parte del desarrollo de esta Tesis, Ing. Alberto Castro.

A todos los compañeros de INCAPE y en especial a la Lic. Mónica González, por las experiencias de Sortometría y a la Lic. María Fernanda Mori por las experiencias de XPS.

A la Ing. María Julia Yañez del Centro Científico Tecnológico de Bahía Blanca Unidad Administrativa Territorial, por su aporte en Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

A mis compañeros de docencia de la materia IRQUI I, Dr. Gerardo Torres, Dras. Cristina Padró, Virginia Rodríguez y María Eugenia Lovato por su predisposición y ayuda para organizar mis tareas de docencia e investigación en más de una ocasión.

A los miembros del jurado evaluador, Dr. Karim Sapag y Dras. Mónica Casella y María Alicia Ulla por haber aceptado la responsabilidad de evaluar esta Tesis.

Al INCAPE y a la U.N.L. por haberme facilitado los medios necesarios para llevar a cabo mi labor.

A mis amigas y amigos que siempre me alentaron a seguir adelante.

A mis hermanos Susana y José Luis y sus familias que constantemente me apoyaron a concretar este trabajo.

Finalmente agradezco profundamente a mi esposo José Luis y a mis hijos Aldana y Leandro por su comprensión y por su gran apoyo emocional para la finalización de esta Tesis.

Muchísimas gracias!!!

Silvia

INDICE

RESUMEN

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

I.1. Introducción	I-1
I.2. Influencia del CO ₂ y CH ₄ en el cambio climático. El “efecto invernadero”....	I-3
I.3. Propiedades y características del H ₂ , CO, CH ₄ , CO ₂ y gas de síntesis (reactivos y productos del proceso de reformado seco)	I-7
I.4. Producción de gas de síntesis a partir de metano	I-12
I.4.1. Reformado de metano con vapor o “Steam Reforming” (SR)	I-12
I.4.2. Reformado seco de metano o “Dry Reforming” (CO ₂ -R).....	I-13
I.4.3. Oxidación parcial de metano o “Partial Oxidation” (POX)	I-14
I.4.4. Otros procesos alternativos	I-15
I.4.4.1. Reformado mixto o “Mixed Reforming” (MR)	I-15
I.4.4.2. Reformado autotérmico o “Autothermal Reforming” (ATR)	I-16
I.4.4.3. Reformado autotérmico con CO ₂ o “Combined Reforming of methane” (CO ₂ -ATR)	I-17
I.5. Características especiales de la reacción de reformado seco de metano .	I-17
I.5.1. Características del catalizador y el soporte.....	I-19
I.6. Tipos de catalizadores	I-20
I.6.1. Catalizadores de metales no nobles para el reformado seco de metano. Catalizadores en base a níquel.....	I-20
I.6.2. Catalizadores de metales nobles para el reformado seco de metano	I-22
I.7. Objetivo de la Tesis	I-25
I.8. Síntesis de las etapas de la Tesis.....	I-27
I.9. Bibliografía	I-29

CAPÍTULO II: PREPARACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES. TÉCNICAS, FUNDAMENTOS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN.

II.1. Introducción	II-1
II.2. Preparación de los soportes modificados con metales alcalinos y alcalinotérreos.....	II-2
II.3. Preparación de los catalizadores	II-4
II.4. Técnicas de caracterización de los soportes	II-7
II.4.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	II-7
II.4.2. Superficie específica y volumen de poro.....	II-11
II.4.3. Desorción a Temperatura Programada de CO ₂ (DTP).....	II-17
II.4.4. Reacción de deshidratación de 2-propanol.....	II-20
II.5. Técnicas de caracterización de los catalizadores	II-22
II.5.1. Reducción a Temperatura Programada (RTP)	II-22
II.5.2. Espectroscopía Fotelectrónica por Rayos X (XPS).....	II-25
II.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	II-30
II.5.4. Oxidación a Temperatura Programada (OTP)	II-33
II.6. Bibliografía	II-35

CAPÍTULO III: EVALUACIÓN DE LOS SOPORTES

III.1. Introducción	III-1
III.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	III-2
III.3. Superficie específica y volumen de poro.....	III-6
III.4. Desorción a Temperatura Programada (DTP)	III-8
III.5. Reacción de deshidratación de 2-propanol.....	III-11
III.6. Conclusiones	III-14
III.7. Bibliografía	III-16

CAPÍTULO IV: REACCIÓN DE REFORMADO SECO DE METANO

IV.1. Introducción	IV-1
IV.1.1. Termodinámica de la reacción de reformado seco con CO ₂	IV-2
IV.1.2. Termodinámica de equilibrio. Distribución de reactivos y productos.	IV-5
IV.2. Sistema de reacción de reformado seco de metano.....	IV-6
IV.3. Catalizadores de Ru e Ir con 1% de metal noble.....	IV-9
IV.3.1. Estudio de los catalizadores en condiciones cercanas al equilibrio	IV-9
IV.3.2. Análisis del tiempo de reducción para los catalizadores de rutenio.....	IV-11
IV.3.3. Estudio de la actividad de los catalizadores de rutenio e iridio en condiciones alejadas del equilibrio.....	IV-14
IV.4. Catalizadores de Ru e Ir con 0,5% de metal noble.....	IV-16
IV.5. Catalizadores de Ru e Ir con 1% de metal noble y carga de A/AT = 5 y 10%.....	IV-19
IV.6. Comparación con catalizadores de Pt.....	IV-23
IV.7. Conclusiones	IV-24
IV.8. Anexo.....	IV-26
IV.8.1. Reacción de reformado seco de metano a corto tiempo	IV-26
IV.8.1.1. Condiciones de operación y especificaciones de los gases	IV-26
IV.8.1.2. Gráficas de Conversión de CO ₂ vs Tiempo	IV-27
IV.8.1.3. Gráficas de Conversión de CH ₄ vs Tiempo	IV-29
IV.8.1.4. Gráficas de Relación molar de H ₂ /CO vs Tiempo.....	IV-31
IV.9. Bibliografía.....	IV-33

CAPÍTULO V: RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

V.1. Introducción	V-1
V.2. Reducción a Temperatura Programada (RTP)	V-1

V.2.1. Catalizadores de rutenio	V-1
V.2.2. Catalizadores de iridio	V-6
V.3. Espectroscopía Fotoelectrónica por Rayos X (XPS).....	V-9
V.3.1. Catalizadores de rutenio	V-9
V.3.2. Catalizadores de iridio	V-17
V.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	V-23
V.5. Conclusiones	V-26
V.6. Anexo	V-29
V.6.1. Histogramas y microfotografías obtenidas por TEM	V-29
V.6.1.1. Catalizadores de Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -A/AT(1%)	V-29
V.6.1.2. Catalizadores de Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -A/AT(10%)	V-33
V.6.1.3. Catalizadores de Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -A/AT(1%).....	V-38
V.6.1.4. Catalizadores de Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -A/AT(10%).....	V-44
V.7. Bibliografía	V-49

CAPÍTULO VI: ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES

VI.1. Introducción	VI-1
VI.2. Evaluación de los catalizadores en reformado seco de metano a largos tiempos de reacción.....	VI-2
VI.3. Estudio comparativo con catalizadores de Pt.....	VI-14
VI.4. Estudio de las causas del bajo coqueo de los catalizadores de Ru e Ir soportados en la reacción de reformado seco a largos tiempos	VI-16
VI.5. Conclusiones	VI-19
VI.6. Bibliografía	VI-21

CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES FINALES

VII.1. Conclusiones finales	VII-1
VII.2. Futuras líneas de investigación en el tema	VII-6

Resumen

El incremento en la demanda de hidrógeno y CO fue muy importante en estos últimos años, ya sea para los procesos de refinación de petróleo como para el uso petroquímico. Uno de los métodos de obtención de H₂ de mayor interés es el reformado seco de metano a partir del gas natural, para obtener una mezcla de H₂ y CO, llamada gas de síntesis. El reformado de metano con dióxido de carbono es una alternativa promisorio pues la reacción permitiría reducir la contribución del efecto invernadero de ambos gases en la atmósfera. Asimismo mediante este proceso se obtiene un gas de síntesis con una baja relación molar H₂/CO conveniente para otros procesos tales como síntesis de Fischer-Tropsch o metanol, síntesis de oxoalcoholes, ácido acético y dimetil éter.

El objetivo de esta Tesis consistió en obtener materiales catalíticos con elevada actividad, selectividad y estabilidad en la reacción de reformado seco de gas natural, con una mínima desactivación por deposición de carbón y una prolongada vida útil. Teniendo en cuenta que los catalizadores basados en metales nobles exhiben mayor actividad y presentan baja deposición de carbón, se eligieron el rutenio y el iridio para el desarrollo de los materiales catalíticos. A fin de estudiar el efecto del soporte en el comportamiento catalítico, se modificó el mismo (γ -Al₂O₃ pura) con metales alcalinos (Na o K) y alcalinotérreos (Ba, Ca o Mg) - A/AT.

Se prepararon distintas series de catalizadores de Ru e Ir con una carga de 0,5 y 1% p/p soportados sobre γ -Al₂O₃ modificada con 1, 5 y 10% p/p de Ba, Ca, Mg, Na o K, mediante la técnica de impregnación sucesiva.

Todas las formulaciones catalíticas fueron activas en la reacción de reformado de metano con CO₂ a 750°C, previa reducción con H₂ a la temperatura de reacción, durante 5 h para los catalizadores basados en Ru y 2 h para los de Ir.

Algunas formulaciones catalíticas fueron ensayadas durante largos tiempos de reacción (59 h) a fin de evaluar la estabilidad de la fase metálica (TPO) y se

analizó el efecto del tamaño de las partículas metálicas por TEM.

Por último se realizaron ensayos adicionales para estudiar el posible mecanismo de reacción, analizando el efecto del CO_2 y del CH_4 sobre los soportes y catalizadores.

Los resultados de la reacción de reformado seco de metano mostraron que todos los catalizadores de Ir(1%) soportados sobre alúmina modificada con metales alcalinos y alcalinotérreos (1%) presentaron mejor performance que los catalizadores de Ru(1%) sobre dichos soportes. La presencia de promotores basados en metales alcalinos agregados a la alúmina fue más beneficiosa para los diferentes catalizadores de Ru en condiciones alejadas del equilibrio termodinámico. En cambio, comparando entre si los catalizadores de Ir, fue ligeramente favorable la presencia de los metales alcalinotérreos como promotores.

Cuando se aumentó la carga de A/AT en la alúmina hasta concentraciones de 5 y 10%, todos los catalizadores de Ru e Ir (1%) presentaron mayores conversiones de CO_2 y de CH_4 y relación molar H_2/CO superior respecto a los catalizadores con 1% de A/AT.

Los catalizadores de Ir soportados sobre alúminas modificadas con 1, 5 o 10% de A/AT presentaron una buena correlación entre las características de la fase metálica (buena interacción metal-soporte modificado, tamaños de partícula pequeños, buena dispersión y reducibilidad completa a estado metálico) y excelente comportamiento catalítico en la reacción de reformado seco de gas natural.

Por su parte, en los catalizadores de Ru soportados resultó más compleja la correlación entre su fase metálica y el comportamiento catalítico. Para los catalizadores soportados sobre alúminas dopadas con 1% de metales alcalinos o alcalinotérreos, si bien éstos presentaron partículas metálicas pequeñas, la reducibilidad del metal a Ru^0 fue incompleta, lo cual se traduciría en una menor actividad catalítica en reformado seco de metano que la que presentaron los correspondientes catalizadores de Ir. Para catalizadores de Ru con altas concentraciones de metales A/AT (10%) agregados a la alúmina, existiría una

influencia importante de la interacción del metal con el soporte dopado sobre la performance catalítica.

Los resultados de estabilidad catalítica indicaron que los catalizadores de Ir presentaron una alta resistencia a la sinterización, manteniendo estable su fase metálica sin deposición de carbón, no ocurriendo lo mismo con los catalizadores de Ru, cuyas partículas metálicas registraron un crecimiento durante las 59 horas de reacción. La fase metálica de Ru fue resistente a la formación de coque, pero sufrió un importante proceso de sinterización, lo cual produciría a mayores tiempos de reacción una segura desactivación del catalizador, afectando su estabilidad catalítica. En estos catalizadores de Ir y de Ru soportados sobre alúminas dopadas, existiría un mecanismo continuo de limpieza del carbón que se va formando por la descomposición del metano. Este mecanismo permitiría que el catalizador permanezca libre de coque durante tiempos prolongados de reacción.

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

I.1. Introducción

El reformado seco de metano, es decir la reacción de reformado de metano con CO_2 , es una interesante alternativa para la producción de H_2 y CO , también llamado gas de síntesis. Ambos compuestos son usados como intermediarios de síntesis química, para producción de hidrocarburos superiores, y principalmente en estos últimos años, el hidrógeno se ha comenzado a utilizar como fuente de energía limpia en celdas de combustibles y automóviles [1]. Cabe destacar que en este proceso se utilizan los reactivos CO_2 y CH_4 que son los gases más importantes que contribuyen al efecto invernadero. En virtud de estos puntos de vista ambiental y económico, y considerando que es una tecnología que se encuentra en vía de investigación, se abren perspectivas interesantes para explorar más profundamente nuevos sistemas catalíticos que conduzcan a elevados rendimientos de H_2 y CO .

El incremento en la demanda de hidrógeno y CO fue muy importante en estos últimos años, ya sea para los procesos de refinación de petróleo tales como hidrotratamiento e hidrocraqueo, como para el uso petroquímico en la producción de metanol, metanol para gasolina (MTG), amoníaco y síntesis de hidrocarburos vía procesos Fischer-Tropsch [2,3]. También resultan importantes para la obtención de aldehídos, que luego se transformarán en resinas y adhesivos [4].

El interesante crecimiento durante la última década en la química de C_1 y la conversión en gran escala de gas natural en combustibles líquidos ha creado una necesidad para explorar los límites de la tecnología de reformado. Se ha estimado que en las aplicaciones industriales, cerca del 60-70% de los costos de todos los procesos están asociados con la producción de gas de síntesis. Por consiguiente, la reducción de los costos de generación de gas de síntesis podría tener una influencia directa en el balance económico de todos los procesos industriales corrientes abajo [2].

Hoy en día, existen en el mundo muchos productos para la generación de energía eléctrica, como las baterías y las máquinas de combustión interna. Al

respecto se ha desarrollado y establecido la infraestructura requerida para su fabricación, su distribución y uso comercial, además de que están cotizadas de acuerdo con su aplicación y por ello se encuentran plenamente disponibles para el usuario [5]. Existen desventajas en las máquinas de combustión interna. Estos productos tradicionales giran en torno a sus limitaciones prácticas y a su relación con el ambiente. Una alternativa son las celdas de combustibles, las cuales son capaces de resolver los retos prácticos y ambientales, pero aún enfrentan desafíos relacionados con el costo inicial (costo de fabricación) y la infraestructura requerida para su uso. Este aspecto está relacionado con la disponibilidad del combustible a usarse, el hidrógeno, que no ha tenido un desarrollo extendido quizá principalmente porque no se había requerido en esta sociedad basada en el uso de combustibles fósiles [5]. El hidrógeno puede ser almacenado en depósitos adecuados o producidos mediante procesos de reformado catalítico. Por eso hay un gran interés en convertir hidrocarburos livianos (gas natural, metano, etano, propano, butano, etc.) y pesados, e hidrocarburos oxigenados (metanol, etanol y dimetil éter) en hidrógeno [6]. Este gas ha sido usado en muchas industrias, como la del petróleo en el hidrotreamiento de aceites pesados; también en el sector eléctrico como refrigerante de turbinas; en la industria metalúrgica para la fabricación de aleaciones y hasta en la industria alimenticia, como por ejemplo en la hidrogenación de aceites [5].

La tecnología más desarrollada y empleada para producir hidrógeno a escala industrial y, por lo tanto, comercial [2,7] es mediante el “Reformado de gas natural con vapor de agua” en presencia de catalizadores, proceso endotérmico que se lleva a cabo a altas temperaturas y por ende de gran requerimiento energético. En cambio, la “Oxidación parcial de hidrocarburos” ha sido poco desarrollada a escala industrial. Sus desventajas principales se deben al carácter inflamable o aún explosivo de la mezcla de alimentación CH_4/O_2 , y además a la formación de “puntos calientes” dentro del reactor, que pueden dañar irreversiblemente al ingrediente activo del catalizador. Esta tecnología es más apropiada para producir hidrógeno con alimentaciones más pesadas tales como residuos de aceites pesados y carbón [8]. También son procesos comerciales la “Gasificación de carbón” (sistema muy sucio) y la “Electrólisis del agua” que es

muy eficiente, pero es muy cara.

En etapas de investigación y desarrollo se encuentran los “Ciclos termoquímicos puros”, los “Ciclos termoquímicos híbridos”, los “Procesos electrocatalíticos”, los “Procesos fotoelectroquímicos” y los “Procesos fotobiológicos”. También siguen en continuo estudio de investigación el “Reformado de bioetanol con vapor de agua” [9], el “Reformado seco de metano”, el “Reformado mixto” y el “Reformado autotérmico”

Cabe destacar que el proceso de producción de gas de síntesis mediante reformado de metano con dióxido de carbono, también llamado reformado seco, es una alternativa promisorio a nivel ambiental pues la reacción permitiría en cierta medida reducir la contribución del “efecto invernadero” de ambos gases (metano y dióxido de carbono) en la atmósfera. Con respecto al CO₂, éste podría provenir de procesos de oxidación u otros procesos generadores de este compuesto, presentes en la misma industria. En este sentido, dicho CO₂, en vez de ser eliminado a la atmósfera, podría ser mezclado con CH₄ en determinadas relaciones y luego la mezcla ser derivada al reactor de reformado seco.

I.2. Influencia del CO₂ y CH₄ en el cambio climático. El “efecto invernadero”.

El cambio climático representa un problema que afecta a todos los habitantes del planeta. Hay una gran variedad de factores que en diferentes grados y proporciones contribuyen al cambio climático. La deforestación de bosques y selvas tropicales, la quema de combustibles fósiles (petróleo y gas natural), contribuyen de diferentes maneras a aumentar la concentración de los gases de efecto invernadero en la atmósfera.

El “*efecto invernadero*” configura un fenómeno atmosférico natural que permite mantener la temperatura del planeta al retener parte de la energía proveniente del sol. La atmósfera es la capa de aire que envuelve el planeta y que se extiende hasta 500 km de altura. Está compuesta por nitrógeno (78%), oxígeno (21%), y otros gases como dióxido de carbono, vapor de agua, ozono, metano,

argón, neón, criptón, xenón y helio (1%) [10].

Los gases de efecto invernadero controlan el flujo de energía en la atmósfera al absorber la radiación infrarroja emitida por la Tierra. Actúan como una manta para mantener en la superficie de la Tierra una temperatura de 38° C superior a la que habría si la atmósfera contuviera solo nitrógeno y oxígeno, sino el mundo en el que habitamos sería un espacio helado (-20°C). Los gases residuales que causan este efecto natural de invernadero constituyen menos del 1% de la atmósfera. Sus niveles están determinados por un equilibrio entre “fuentes” y “sumideros”. Las fuentes son procesos que generan gases de efecto invernadero, los sumideros son procesos que los destruyen o absorben.

Este efecto es beneficioso para la vida siempre y cuando exista un equilibrio entre la energía que absorbe y la que se refleja, cuando este delgado equilibrio se rompe como consecuencia del aumento de las concentraciones de dióxido de carbono, óxido nitroso y gas metano, el efecto invernadero comienza a ser perjudicial para la vida humana. Los seres humanos están afectando los niveles de esos gases al introducir nuevas fuentes o interferir con los sumideros naturales.

Los gases que componen el efecto invernadero [11] son los que han estado presentes de forma natural en la atmósfera durante millones de años:

- vapor de agua (H₂O)
- dióxido de carbono (CO₂)
- metano (CH₄)
- óxido nitroso (N₂O)

y los aportados por productos químicos industriales:

- hidrofluorocarburos (HFC),
- perfluorocarbonos (PFC),
- hexafluoruro de azufre (SF₆)

El factor que más contribuye al efecto natural de invernadero es el *vapor de agua*. La actividad humana no influye directamente en su presencia en la atmósfera. El aire más cálido puede producir una mayor humedad, y los modelos predicen que un pequeño calentamiento mundial causaría un aumento en los

niveles mundiales de vapor de agua, lo que se añadiría al efecto de invernadero “ampliado”.

El *dióxido de carbono* es actualmente responsable de más del 60% del efecto invernadero “ampliado”. Este gas se da naturalmente en la atmósfera, pero la combustión de carbón, petróleo y gas natural está liberando el carbono almacenado en estos “combustibles fósiles” a una velocidad sin precedentes.

La deforestación aumenta el efecto invernadero cuando la madera es quemada, tanto en incendios como en quemas para preparar terrenos para el cultivo, ya que este proceso libera CO₂, pero su contribución al efecto invernadero significa solo aproximadamente la sexta parte del problema. La mayor incidencia en el aumento de CO₂ es debida al uso de automóviles con motores a combustión. Las emisiones por deforestación, junto con una enorme disminución de la masa forestal que absorbe este gas en sus procesos naturales, hacen que la desaparición de árboles se vuelva un problema muy importante. Es por esto que los países desarrollados consideran que la solución es plantar más árboles, de manera de que ellos se encarguen de mitigar la contaminación. En ciertos países la contribución de la deforestación al efecto invernadero es mínima con respecto a la contribución de la contaminación por emisiones.

En resumen, si no hay árboles que absorban CO₂, el problema de las emisiones antropogénicas se vuelve insostenible. Las emisiones por deforestación no son la principal causa del aumento del efecto invernadero. La quema de madera viene acompañando al hombre en su evolución sin que esto signifique contaminación ambiental, ya que los árboles existentes aseguraban la absorción de estos gases. Ahora la cantidad de árboles no es suficiente para este proceso, ya que las emisiones han aumentado de manera peligrosa y las áreas forestadas han disminuido [12].

Los aerosoles, tanto por sus volúmenes como por la importancia relativa de los compuestos utilizados, no deberían incluirse entre los productos que incrementan el efecto invernadero. De acuerdo a la Environmental Protection Agency (EPA), los hidrocarburos son sustitutos aceptables como propelentes de aerosoles. Tienen varias ventajas desde el punto de vista ambiental con respecto

a otros sustitutos, por ejemplo, tienen cero potenciales de deterioro del ozono estratosférico. Además, debido a que su tiempo de residencia en la atmósfera es extremadamente reducido, se estima que no tienen impacto significativo en el efecto invernadero y a pesar que su reactividad contribuye a la formación de ozono troposférico, su efecto puede considerarse despreciable [13]. Por otra parte, cabe remarcar que sus efectos son difíciles de evaluar debido a que:

- son un componente minoritario de la atmósfera,
- son de composición muy variada y compleja,
- se encuentran distribuidos en el espacio en forma no homogénea y su presencia es episódica.

Los aerosoles enfrían el clima al dispersar la luz del sol hacia el espacio y afectar las nubes. Las partículas de aerosol pueden bloquear directamente la luz del sol y también crean las condiciones para que se formen las nubes, y con frecuencia también tienen un efecto de enfriamiento. En las regiones intensamente industrializadas, el enfriamiento causado por los aerosoles puede contrarrestar los aumentos del efecto de calentamiento de los gases de invernadero [12].

El dióxido de carbono producido por la actividad humana penetra en el ciclo natural del carbono. Cada año, se intercambian de forma natural muchos miles de millones de toneladas de carbono entre la atmósfera, los océanos y la vegetación terrestre. Los intercambios en este sistema natural masivo y complejo están equilibrados con precisión; los niveles de dióxido de carbono parecen haber variado en menos del 10% durante los 10.000 años que precedieron a la industrialización. Sin embargo, en los 200 años que siguieron a 1800, los niveles se han elevado en más del 30%. Aún cuando la mitad de las emisiones de dióxido de carbono producidas por la actividad humana es absorbida por los océanos y la vegetación terrestre, los niveles atmosféricos siguen aumentando en más del 10% cada 20 años.

I.3. Propiedades y características del H₂, CO, CH₄, CO₂ y gas de síntesis (reactivos y productos del proceso de reformado seco)

A continuación se resumen las propiedades y características de los reactivos y productos del proceso utilizado en esta Tesis de reformado seco de metano.

El **hidrógeno (H₂)** es el elemento más abundante del universo, constituyendo más del 75% en masa y más del 90% en número de átomos [14]. Es un elemento químico simple, ligero, estable, muy volátil (14 veces más ligero que el aire) y poco reactivo a temperatura ambiente. En condiciones normales de presión y temperatura es un gas diatómico (H₂), incoloro, inodoro, insípido y altamente inflamable [15].

El hidrógeno no se encuentra disponible como tal en la naturaleza. Se lo puede obtener en cantidades casi ilimitadas utilizando fuentes de energía renovables como la energía hidráulica, eólica y solar. El H₂ se puede producir a partir de fuentes primarias de energía tales como combustibles fósiles (carbón, petróleo o gas natural), de diferentes intermediarios (productos de refinería, amoníaco, metanol) y de fuentes alternativas (biomasa, biogás y materiales de desecho) [16]. La mayor relación atómica H/C del metano con respecto a otros combustibles, hacen del gas natural la materia prima por excelencia para producir H₂ [17]. También puede obtenerse gasificando el coque del petróleo, método que se ha usado en refinerías para la producción de H₂ para consumo interno. Por otra parte, el hidrógeno se puede obtener a partir del agua por un proceso de electrólisis, pero resulta un método mucho más caro que la obtención a partir de gas natural. La mayor parte del hidrógeno elemental se obtiene "in situ", es decir en el lugar y momento en el que se necesita. Es difícil de transportar, licuar y manipular con seguridad. Dado que en nuestro planeta se encuentra unido a otros átomos se debe consumir energía para separarlo.

El hidrógeno tiene elevada densidad energética en base másica (120 MJ kg⁻¹) en comparación con el gas natural (50 MJ kg⁻¹) y la nafta (44,5 MJ kg⁻¹), por

lo cual el peso del combustible será menor en los tanques de almacenamiento. Por otra parte el hidrógeno tiene una baja densidad energética en base volumétrica ($10,7 \text{ MJ/Nm}^3$) en comparación con el gas natural (39 MJ/Nm^3), por lo cual para alcanzar una autonomía razonable en un vehículo se requerirán tanques de almacenamientos grandes y pesados o bien almacenar el hidrógeno en otro estado (líquido o en forma de hidruros metálicos) lo que implica una tecnología muy sofisticada y costosa [16].

Debido a su alto contenido energético (en base másica), el hidrógeno ha sido considerado como un vector energético alternativo, ya que puede transportar energía (no una fuente de energía) con importantes ventajas medioambientales (combustible limpio) y de disponibilidad por sobre los combustibles fósiles tradicionales. De todos los combustibles alternativos, el hidrógeno es la opción comercial más viable, puesto que podría sustituir a los actuales combustibles debido a que es el elemento más abundante en el universo y en la tierra. En forma de agua, está disponible sobre la superficie terrestre. También se encuentra en abundancia en las moléculas de combustibles fósiles. Sin embargo no deja de ser un combustible secundario por lo cual se debe suministrar energía para extraerlo de su fuente [18].

El **monóxido de carbono (CO)** es un gas inodoro, incoloro, inflamable y altamente tóxico. Muchas veces se presenta acompañado por el olor de otros productos orgánicos formados también en la combustión [15]. Se licúa a presión atmosférica a una temperatura de -190°C aproximadamente. A temperatura ambiente, es un producto estable. Se disocia en carbono y anhídrido carbónico, entre 400 y 800°C y a partir de ahí la reacción se estabiliza. Combustiona en presencia de oxígeno con llama azul, dando anhídrido carbónico y con desprendimiento de calor. Se trata de un agente reductor, que reacciona con diversos óxidos metálicos (de cobre, hierro, cobalto, plomo, etc.) formándose anhídrido carbónico y el metal correspondiente [19].

Se produce por la combustión incompleta (en defecto de oxígeno) de sustancias como gas, gasolina, kerosene, carbón, petróleo, tabaco o madera. Cuando la cantidad de oxígeno es suficiente se forma dióxido de carbono. Las

fuentes domésticas de estos gases son las estufas de gas, de leña, los calefactores, el humo del tabaco, la respiración humana y los gases que salen del escape de los automóviles [20].

El **dióxido de carbono (CO₂)** es un gas de olor ligeramente picante, incoloro y más pesado que el aire. No es esencial para la vida. Solidifica a temperatura de -78,5°C, formando nieve carbónica. A diferencia del monóxido de carbono no es un gas tóxico pero tiene un efecto asfixiante. Es una molécula lineal y no polar, a pesar de tener enlaces polares. Esto se debe a que, dada la hibridación del carbono, la molécula posee una geometría lineal y simétrica. Es un óxido ácido, se utiliza en bebidas gaseosas, en extintores, etc. y en estado sólido como refrigerante (hielo seco) [21].

La transferencia de dióxido de carbono hacia y desde la atmósfera es una parte esencial del ciclo de este elemento. El CO₂ se genera cuando cualquier forma de carbono o cualquier compuesto que contenga carbono se quema con un exceso de oxígeno. Muchos carbonatos producen CO₂ cuando se calientan, y todos lo producen cuando se tratan con ácido. El CO₂ también es un producto secundario de la fermentación del azúcar. Los animales consumen carbohidratos y otras moléculas complejas que contienen carbono, y el CO₂ es el producto final de su metabolismo y se elimina en la respiración. La actividad volcánica es otra fuente importante de CO₂. El dióxido de carbono se elimina de la atmósfera por las plantas fotosintéticas y por ciertos microorganismos. Cuando las plantas y los animales mueren, el carbono de sus tejidos se oxida a CO₂ y regresa a la atmósfera. Además de reciclarse en estos procesos, el CO₂ atmosférico está en equilibrio dinámico con los carbonatos que se encuentran en los lagos y en los océanos [15].

El **metano (CH₄)** es el hidrocarburo alcano más simple. Es una sustancia no polar que se presenta en forma de gas a temperaturas y presiones normales. Es incoloro e inodoro y se caracteriza por su baja solubilidad en fase líquida y elevada persistencia en la atmósfera. El metano tiene un punto de ebullición de -161,5°C a una atmósfera y un punto de fusión de -183°C. Como gas es solo inflamable en un estrecho intervalo de concentración en el aire (5-15%). El

metano líquido no es combustible [21,22].

Entre los focos de emisión de origen natural se destacan:

- Los procesos de descomposición anaeróbica de la materia orgánica. En este aspecto, las grandes extensiones de cultivos de arroz y las zonas pantanosas, emiten importantes cantidades de metano. Este proceso natural se puede aprovechar para producir biogás. Muchos microorganismos anaeróbicos lo generan utilizando el CO_2 como aceptor final de electrones.

- Los procesos en la digestión y defecación de animales, especialmente del ganado.

- La combustión (incendios) de biomasa en bosques tropicales y sabanas.

- La actividad microbiana en aguas servidas (cloacas).

- Determinadas acumulaciones de hidrocarburos tales como campos de petróleo, gas y carbón lo emiten espontáneamente (fugas). Constituye hasta el 97% del gas natural. En las minas de carbón se le llama grisú y es muy peligroso ya que es fácilmente inflamable y explosivo [22,23]. El metano no es tóxico. Su principal peligro para la salud son las quemaduras que puede provocar si entra en ignición. Es altamente inflamable y puede formar mezclas explosivas con el aire. El metano reacciona violentamente con oxidantes, halógenos y algunos compuestos halogenados. El metano es también un asfixiante y puede desplazar al oxígeno en un espacio cerrado [23].

El **gas de síntesis o “Syngas” ($\text{H}_2 + \text{CO}$)** es un combustible gaseoso obtenido a partir de sustancias ricas en carbono (hulla, carbón, coque, nafta, biomasa) sometidas a un proceso químico a alta temperatura. Contiene cantidades variables de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2). El gas de síntesis puede usarse como materia prima de numerosos compuestos usuales en petroquímica y otras aplicaciones tal como se muestra seguidamente en la Figura I.1.:

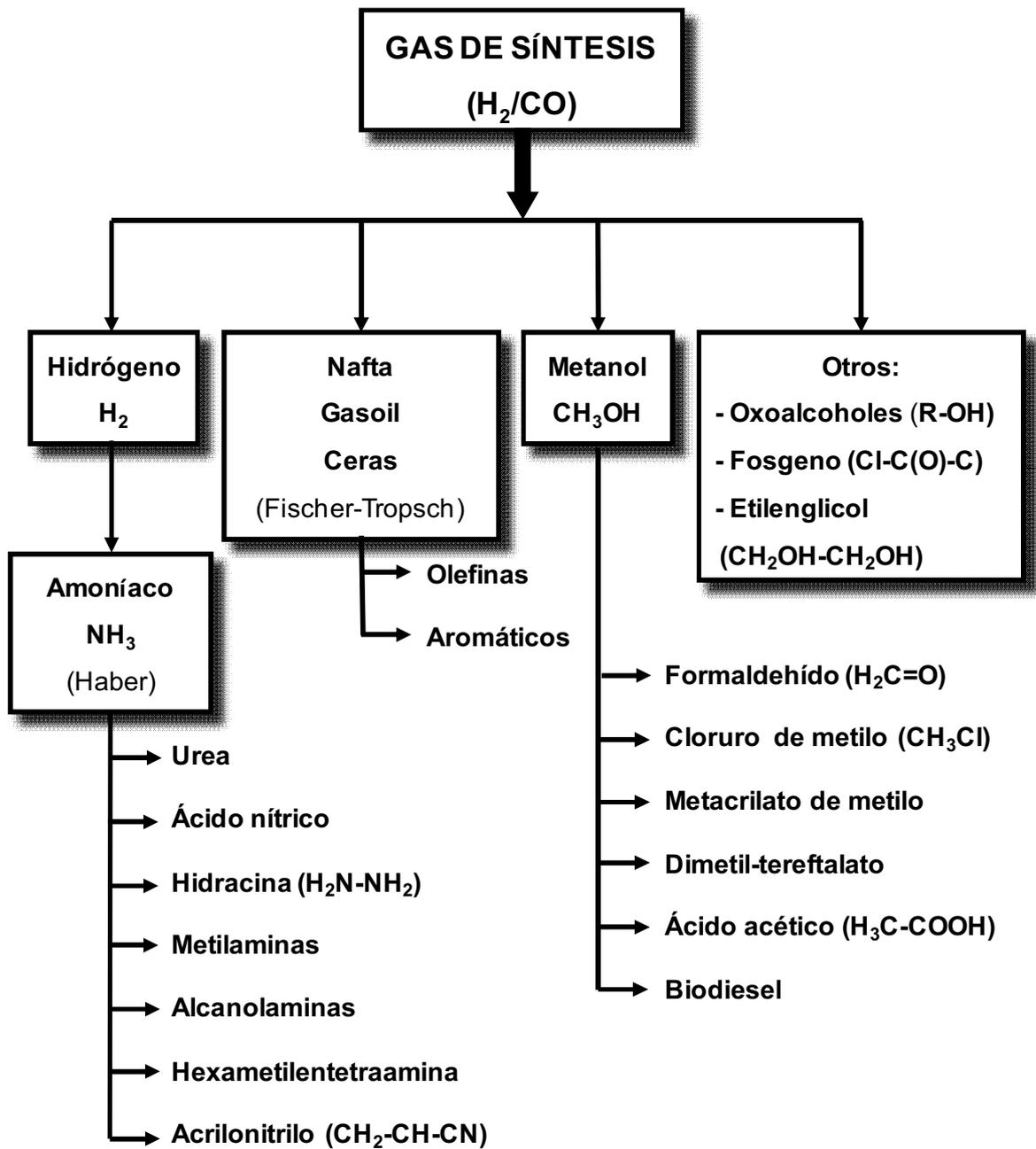


Figura I.1.: Principales compuestos derivados directa o indirectamente del gas de síntesis

I.4. Producción de gas de síntesis a partir de metano

Hoy en día, el gas de síntesis se puede producir a partir de tres posibles procesos básicos:

➤ **Reformado de metano con vapor o “Steam Reforming” (SR):**

metano + vapor → gas de síntesis

➤ **Reformado seco de metano o “Dry Reforming” (CO₂-R):**

metano + dióxido de carbono → gas de síntesis

➤ **Oxidación parcial de metano o “Partial Oxidation” (POX):**

metano + oxígeno → gas de síntesis

La primera y segunda reacción son endotérmicas, mientras que la tercera es exotérmica y la conversión de metano está sujeta a limitaciones termodinámicas [24].

I.4.1. Reformado de metano con vapor o “Steam Reforming” (SR)

La reacción básica es:



Industrialmente, el gas de síntesis se produce casi exclusivamente vía reformado de gas natural con vapor [1]. Esta reacción ha sido extensamente estudiada, particularmente sobre catalizadores de Ni, que ofrecen altas velocidades de reacción y un costo de catalizador relativamente bajo comparado con los metales nobles [25]. El SR tiene dos desventajas importantes. Por un lado, la reacción es fuertemente endotérmica, operando con elevados volúmenes de agua/metano, lo que implica un alto consumo energético. En este caso se obtiene una relación molar H₂/CO alta que es requerida para procesos subsiguientes, tales como obtención de alcoholes [24,26] y producción de amoníaco. Por otra parte, la formación de depósitos carbonosos es otra

desventaja. Ésta puede ser controlada usando exceso de vapor, normalmente en una relación de 2,5 a 4 moles de vapor/mol de CH₄ [27].

I.4.2. Reformado seco de metano o “Dry Reforming” (CO₂-R):

La reacción básica es:



Una alternativa atractiva es el reformado seco de metano, en la cual el reformado de gas natural se realiza con dióxido de carbono. Esta reacción ofrece importantes ventajas comparado con el reformado de metano con vapor de agua:

- Se obtiene una baja relación molar H₂/CO [28] conveniente para otros procesos tales como síntesis de Fischer-Tropsch o metanol [29], síntesis de oxoalcoholes [30], ácido acético y dimetil éter [31].
- La gran disponibilidad relativamente económica de CH₄ y de CO₂, los cuales se transforman luego en productos de alto valor agregado [27].
- Es un sistema adecuado de transmisión de energía [32].
- Se reducen las emisiones de CO₂ y CH₄, los cuales son gases de fuerte impacto en efecto invernadero [33].

Sus principales desventajas son:

- Formación de depósitos carbonosos, que es la principal causa de desactivación del catalizador [29,34]. En este caso del reformado seco, no existe un reactivo como es el vapor de agua para ir limpiando el coque de la superficie catalítica.
- Requiere gran cantidad de energía (en general un horno de combustión) debido a la endotermia de la reacción [35].

Con respecto a la deposición de carbón las reacciones de formación son las siguientes:





Uno de los principales desafíos para la comercialización del reformado seco es el desarrollo de catalizadores que puedan minimizar la reacción de formación de carbón sobre el mismo según la reacción (1) o en las zonas de enfriamiento (a la salida del reactor) mediante la reacción (2).

I.4.3. Oxidación parcial de metano o “Partial Oxidation” (POX):

La reacción básica es:



Otra ruta alternativa que permite la obtención de gas de síntesis es la oxidación parcial de metano, pero su aplicación es limitada por los costos de oxígeno puro, control de procesos y estabilidad de los catalizadores típicamente basados en metales preciosos [36]. Esta reacción es exotérmica y se obtiene una relación molar teórica H_2/CO igual a 2 [24]. Se lleva a cabo a menores temperaturas que los procesos no catalíticos y con bajos tiempos de contactos de manera que pueden utilizarse reactores más pequeños de rápida puesta en marcha y detención [37].

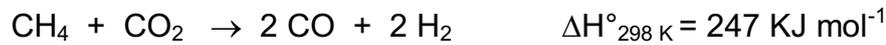
En lo concerniente al camino de reacción de la oxidación parcial de metano para la obtención de gas de síntesis, se proponen dos esquemas de las principales reacciones [24,38].

- **Esquema directo:** Conversión directa de metano a gas de síntesis sin la formación de CO_2 y H_2O como intermediarios de reacción.



Este mecanismo de un solo paso fue sugerido cuando se observaron actividades muy altas por oxidación parcial usando altas velocidades espaciales [39,40].

- **Esquema indirecto:** Oxidación total seguida de reacciones de reformado.



La oxidación parcial indirecta se ha planteado también como un mecanismo de dos etapas, en el cual primero hay una oxidación parcial de una parte de CH_4 a CO_2 y vapor, y luego reformado del remanente de CH_4 con CO_2 y vapor para dar gas de síntesis [41,42].

El esquema indirecto se basa en resultados de varios investigadores [38,41-43] que han observado la existencia de puntos calientes a la entrada del lecho catalítico, lo que indica que la presencia de la combustión de metano es muy exotérmica [42].

La formación del gas de síntesis vía oxidación parcial catalítica de metano ha recibido significativa atención durante los últimos años. Sin embargo, el mayor problema encontrado en este proceso es la falta de homogeneidad en el perfil de temperaturas a lo largo del lecho catalítico debido a grandes cantidades de calor producidas por la reacción de combustión a la entrada del mismo, que puede alcanzar una temperatura cercana a 1000°C . Esto produce consecuencias indeseables como pérdida de actividad del catalizador debido a su sinterización, peligro de explosión y demanda de la construcción de un reactor con materiales especiales [43].

I.4.4. Otros procesos alternativos

I.4.4.1. Reformado mixto o “Mixed Reforming” (MR)

La reacción básica es:



El segundo paso del mecanismo en dos etapas del esquema indirecto es una combinación de SR y CO₂-R, llamado reformado mixto [24]. Esta alternativa tecnológica mejora el control de la temperatura, crítica en las reacciones de oxidación parcial, con la posibilidad de obtener relaciones molares de H₂/CO entre 1 y 2 [35].

I.4.4.2. Reformado autotérmico o “Autothermal Reforming” (ATR)

En estos últimos años, se ha investigado el reformado autotérmico catalítico como un proceso alternativo para la generación de hidrógeno [44]. Este proceso es una combinación de la oxidación parcial homogénea (combustión parcial) y el reformado catalítico con vapor [45].

Este generador de combustible ideal combina las ventajas de ambos procesos para mejorar el intercambio de calor [6]. Las corrientes de alimentación previamente tratadas (CH₄ + H₂O y H₂O + O₂) son mezcladas en la parte más alta del quemador donde se lleva a cabo la reacción de oxidación parcial de metano. El reformado de vapor tiene lugar en el lecho catalítico debajo del quemador [2]. Este proceso opera a altas temperaturas (alrededor de 2200K en la zona de combustión y de 1200-1400K en la zona catalítica) [46,47], por lo cual son necesarios materiales con alta estabilidad térmica. Por su parte, los costos de capital y operación son elevados para este tipo de procesos. Se requiere un consumo más bajo de oxígeno (O₂/CH₄ = 0,55 – 0,60), y además, con una cierta cantidad de vapor adicionada a la alimentación se inhibe la formación de carbón. La formación de carbón y hollín en la zona de combustión es una reacción indeseable porque produce deposición de carbón en los tubos corriente abajo causando daños en los equipos, caída de presión y problemas de transferencia de calor. Aunque el ATR fue originalmente usado para maximizar la producción de H₂ en las plantas de amoníaco, se puede aplicar en la producción de gases ricos en CO. En todos los casos, la relación molar H₂/CO a la salida del reactor puede ser ajustada variando las relaciones molares de H₂O/CH₄ y/o O₂/CH₄ en la alimentación [2].

I.4.4.3. Reformado autotérmico con CO₂ o “Combined Reforming of methane” (CO₂-ATR)

Otro camino alternativo propuesto es el Reformado Autotérmico con CO₂ (CO₂-ATR), el cual acopla la oxidación parcial (POX) con el reformado seco de metano (CO₂-R). Este sistema está recibiendo una atención considerable debido a su mayor eficiencia energética que otros procesos y también una inversión más baja que en los sistemas de diseños simples [6].

En el reformado autotérmico, puesto que las reacciones de reformado con CO₂ y la oxidación parcial se combinan, la reacción total es termoneutral. Por lo tanto no se requiere intercambio externo de calor.

La idea básica es que una parte de la alimentación del hidrocarburo sea oxidada catalíticamente para producir gas rico en CO, mientras que el metano no convertido en la alimentación sea reformado luego a gas de síntesis, minimizando la formación de carbón debido a la presencia de agua y oxígeno. En principio, teniendo un catalizador de doble función, el calor generado en la POX se puede usar para conducir la CO₂-R que es endotérmica. De este modo se disminuyen los costos del proceso reduciendo los volúmenes de catalizadores, utilizando pequeños tiempo de contacto y usando formulaciones catalíticas convenientes [36].

I.5. Características especiales de la reacción de reformado seco de metano

La reacción de reformado seco de metano o reformado de metano con CO₂ (“dry reforming”) para la producción de gas de síntesis, H₂ + CO, es un proceso que contribuye al cuidado del medio ambiente, dado que usa como reactivos CO₂ y CH₄, gases que contribuyen al efecto invernadero.

Los procesos de reformado con vapor (steam reforming) y la oxidación parcial de metano son comúnmente utilizados para transformar gas natural en productos de mayor valor agregado. Sin embargo, y debido al uso extendido del

gas de síntesis como alimentación para varios procesos químicos, está aumentando el interés por la producción de hidrógeno y gas de síntesis mediante el proceso de reformado seco de metano con CO_2 .

El gas de síntesis es un importante material de partida para numerosos procesos tales como síntesis de amoníaco (fertilizantes), proceso Fischer-Tropsch para producir combustibles diesel y gasolinas sintéticas, síntesis de metanol, el cual tiene diversos usos en el sector energético (celdas de combustibles de metanol, vector energético, MTG, MTBE), síntesis de alcoholes superiores y de aldehídos, y como fuente de energía limpia en celdas de combustibles y automóviles [1,48,49]. También es adecuado para la producción de hidrocarburos superiores y derivados oxigenados, entre otros [50].

En virtud de estos puntos de vista ambiental y económico, y considerando que el reformado seco de metano es una tecnología que se encuentra en vía de investigación, se abren perspectivas interesantes para explorar más profundamente nuevos sistemas catalíticos que conduzcan a elevados rendimientos. Durante muchos años se han estudiado catalizadores metálicos soportados utilizando metales no nobles (Ni, Co, Fe), que exhiben buena performance en términos de conversión y selectividad, pero presentan el problema de una acelerada desactivación por deposición de carbón en condiciones de reacción [51]. Esta desactivación hace que se esté llevando a cabo una intensa investigación de formulaciones catalíticas, con el objetivo de aumentar su estabilidad. Esta situación ha sido revertida con catalizadores de metales nobles soportados que son menos sensibles a la formación de carbón [52]. En este sentido, se conoce [53,54] que el agregado de pequeñas cantidades de un metal noble puede mejorar la reducibilidad del Ni y disminuir la formación del depósito de carbón y además se ha encontrado que la composición catalítica puede tener una influencia muy significativa en el comportamiento en la reacción [55].

I.5.1. Características del catalizador y el soporte

Un catalizador deseable es uno que conduzca la reacción a menores temperaturas, sea resistente a la formación de carbón y tolerante a diferentes concentraciones de venenos (por ejemplo, sulfuros, halógenos, metales pesados, etc.) por períodos de tiempo prolongados [6].

El soporte juega un rol decisivo en la reacción de reformado seco de metano. La interacción entre las partículas de metal y el soporte ha sido estudiada durante varios años en una variedad de reacciones incluyendo reformado seco [56]. Los rangos de interacción van desde un soporte inerte como el SiO_2 a soportes tales como el TiO_2 que interactúa fuertemente con el metal. Dependiendo de las condiciones y la naturaleza de la reacción, el rol del soporte puede tener un efecto beneficioso [47].

Una hipótesis acerca de la función del soporte de acuerdo a S.M. Stagg y colab. [47], involucra la participación en dos caminos de reacción independientes. Por el primer camino, con la descomposición del metano, el metal (Pt) podría ser el componente activo mientras el soporte podría no participar. En esta vía la descomposición del metano podría resultar en la formación de H_2 y deposición de carbón sobre el metal. El segundo camino propuesto sería la disociación de CO_2 , el cual ocurriría sobre el soporte (tal como ZrO_2), cerca de la interfase metal-soporte. En este caso la disociación de CO_2 conduce a CO y O^\bullet adsorbido. El O^\bullet adsorbido podría luego reaccionar con el carbón depositado sobre el metal durante la descomposición del metano, para producir CO adicional. En consecuencia el soporte puede tener un rol significativo en la reacción de reformado seco promoviendo la disociación del CO_2 . Esta disociación, tal como se dijo, conduce a una especie de oxígeno adsorbido que reacciona con el carbón depositado durante la descomposición de CH_4 para limpiar la partícula de metal [47].

I.6. Tipos de catalizadores

I.6.1. Catalizadores de metales no nobles para el reformado seco de metano. Catalizadores en base a níquel.

Los catalizadores de Ni típicos usados son muy sensibles a la deposición de carbón y muestran una rápida desactivación. Por medio de una pasivación con compuestos sulfurados, estos catalizadores forman un menor depósito de carbón. Pero dicha pasivación produce una disminución de la actividad catalítica [57].

Los procesos de SR conducen a la obtención de gas de síntesis con una relación molar H_2/CO que no siempre es adecuada para usos subsiguientes, tales como producción de alcoholes, ácido acético o síntesis de Fischer-Tropsch. Por ello en los últimos años el reformado de CH_4 con CO_2 (CO_2 -R) se está considerando como un proceso alternativo del SR para la producción de gas de síntesis ya que no solo permite obtener una relación molar de H_2/CO más satisfactoria para ser usada en la producción de HC pesados y oxigenados, sino también utiliza como reactivo al CO_2 , principal responsable del efecto invernadero [33]. Esta reacción fue estudiada primeramente por Fischer y Tropsch quienes usaron catalizadores basados en níquel y cobalto [58].

Con el transcurso del tiempo se han estudiado dos grandes líneas de catalizadores metálicos soportados: con metales no nobles (principalmente Ni, Co y Fe) [51,52,56,59-62] y con metales nobles (Pt, Rh, Re, Pd soportados sobre Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO entre otros) [24,47,63-71]. Ambos grupos de catalizadores han exhibido buena performance en términos de conversión y selectividad. Sin embargo, el principal problema relacionado con este proceso (CO_2 -R) es la desactivación del catalizador por deposición de carbón.

Un aspecto a destacar es que los catalizadores de metal noble soportados producen menos deposición de carbón que aquellos basados en Ni [52]. No obstante los catalizadores de Ni son ventajosos debido al bajo precio del Ni y las reservas limitadas de los metales nobles. De aquí que el desarrollo de catalizadores industriales basados en Ni con alta actividad y selectividad y alta

resistencia a la deposición de C es un desafío en este campo que aún no está resuelto.

F. Pompeo y colab. [1] determinaron para los catalizadores de Ni, que modificando el soporte (α -Al₂O₃) con ZrO₂ se logra una mayor estabilidad, debido a la fuerte disminución de la formación de carbón durante la reacción. Estos resultados sugieren que el ZrO₂ promueve la gasificación de los intermediarios adsorbidos, los cuales son los precursores de la formación de carbón. Otros catalizadores, como el Ni/CeO₂-Al₂O₃ han mostrado un buen desempeño en cuanto a la inhibición de deposición de carbón [72,73].

Cabe mencionar el trabajo de J. Guo y colab. [74] quienes compararon catalizadores de Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/MgO- γ -Al₂O₃ y Ni/Mg-Al₂O₄ preparados por el método de coprecipitación. Usando una espinela de magnesio, se suprime la transición de fase de la alúmina y se forman fases de espinela de níquel (NiAl₂O₄) que estabiliza los pequeños cristales de Ni contribuyendo a una mayor estabilidad de los catalizadores y generando una buena dispersión. Esto se tradujo en una buena performance y alta resistencia al coqueo y sinterización.

Z. Hou y colab. [55] han encontrado que la influencia del calcio en la actividad de los catalizadores de Ni soportados dependía fuertemente de las propiedades de los soportes (SiO₂, α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃) y de las cantidades de Ca adicionado. Pequeñas cantidades de Ca incrementaron la actividad y estabilidad del Ni/ α -Al₂O₃. Las diversas caracterizaciones de este catalizador indicaron que el Ca mejora la dispersión del Ni, fortalece la interacción entre el Ni y la Al₂O₃, y retarda la sinterización del Ni.

Además Z. Alipour y colab. [75] han estudiado la influencia del agregado de óxidos de calcio, magnesio y bario a la alúmina utilizada como soporte de catalizadores de Ni. Los resultados demostraron que estos catalizadores, en especial los de alúmina dopada con magnesio, son muy activos y estables y se reduce la formación de coque.

El molibdeno es otro elemento que adicionado a la alúmina reduce la deposición de carbón en el catalizador pero disminuye la actividad y selectividad del catalizador. Agregando altas cantidades del dopante se produce la destrucción

del efecto sobre la actividad y estabilidad del catalizador. Un pre-tratamiento de carburización disminuye la actividad inicial del catalizador, pero estabiliza la performance del mismo [76]. También, el agregado de vanadio ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}$) disminuye la deposición de carbón y aumenta considerablemente el área superficial [77]. El potasio es otro metal alcalino que cuando se adiciona a catalizadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promueve la reducción del Ni y disminuye la acumulación de coque sobre la superficie del catalizador [78,79].

Respecto al agregado de metales alcalinos a la alúmina J. Juan-Juan y colab. [80] utilizaron catalizadores de Ni soportados sobre alúmina dopada con baja cantidad de potasio y observaron que el K facilitaba la reducción de las especies de Ni debido a la modificación en la interacción de las especies metálicas y la alúmina. Obtuvieron además una aceptable actividad catalítica y una baja deposición de coque.

I.6.2. Catalizadores de metales nobles para el reformado seco de metano

En lo referente a catalizadores con metales nobles, éstos exhiben mayor actividad y presentan menor deposición de carbón para la obtención de gas de síntesis a partir del reformado de metano con CO_2 [52].

Según K. Nagaoka y colab. [81] el catalizador de Pt/ZrO_2 exhibe una actividad estable para el reformado de CO_2/CH_4 para un amplio rango de temperaturas, mientras que el de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se desactiva parcialmente a altas temperaturas ($\geq 1070\text{K}$) y pierde actividad a bajas temperaturas ($\leq 875\text{K}$). Se observó que la remoción de coque depositado sobre Pt en el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ permitía recuperar la actividad catalítica, por lo que se concluyó que no es la sinterización del Pt la que provoca la pérdida de actividad, sino que la causa de desactivación debe atribuirse al coque. Además el coque sobre el Pt soportado sobre ZrO_2 es más reactivo hacia el CO_2 que el coque sobre el Pt soportado sobre Al_2O_3 . La velocidad de descomposición del CH_4 en el Pt/ZrO_2 es menor que en el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, por lo tanto, la formación de carbón sobre Pt (soportado sobre ZrO_2) y su oxidación por CO_2 activado están balanceadas. Cabe remarcar que el coque no se depositó sobre el ZrO_2 porque este soporte carece de una

concentración considerable de sitios ácidos fuertes de Lewis [81].

P. Ferreira-Aparicio y colab. [82] analizaron el comportamiento de catalizadores de Ru/SiO₂ y Ru/Al₂O₃ en lo que respecta al mecanismo de desactivación. Los catalizadores de Ru/SiO₂ experimentaron una desactivación significativa, especialmente durante las tres primeras horas, en cambio la velocidad de disminución de la actividad catalítica para la muestra de Ru/Al₂O₃ fue más lenta. La acumulación de especies de carbón formadas a partir de la descomposición del metano sobre las partículas metálicas finalmente impidió la disociación del CO₂ e indujo la rápida desactivación del catalizador. El soporte alúmina provee una ruta alternativa para la activación del CO₂ produciendo intermediarios formados sobre la superficie que subsecuentemente se descomponen liberando CO. Este mecanismo probablemente bifuncional, en el cual los grupos hidroxilos del soporte juegan un rol importante conduce a una mayor estabilidad del catalizador de Ru/Al₂O₃ lo que conlleva a una disminución de la velocidad de deposición de carbón sobre el metal.

N. Matsui y colab. [83] llevaron a cabo un estudio del mecanismo de la reacción del reformado seco de metano, utilizando catalizadores de Ru soportado sobre La₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂ y Al₂O₃. Los tres primeros mostraron mayor actividad que la alúmina, quizás porque una parte del Ru metálico reacciona con el CH₄ para dar Ru-CH_x; simultáneamente el Ru metálico podría oxidarse con CO₂ para dar Ru-O_x y CO; y luego tendría lugar la transferencia de O₂ desde el Ru-O_x al Ru-CH_x para dar CO y Ru metálico. El rol del soporte sería el de promover la disociación del CO₂, como menciona S. M. Stagg y colab. [47].

Otro estudio [84] sobre una serie de catalizadores de metales nobles tales como Ru, Rh, Ir, Pt y Pd soportados sobre alúmina estabilizada con aluminato de magnesio (espinela) donde se obtuvo mayor actividad y estabilidad para los catalizadores de Ru y el Rh, y la menor actividad y estabilidad para el catalizador de Pd, debido a depósitos carbonosos y sinterización del catalizador. Estos catalizadores fueron ensayados a distintas temperaturas de reacción, desde 500 a 700°C. Los resultados obtenidos mostraron que la conversión de CH₄ y CO₂ se fue incrementando a medida que se aumentaba la temperatura de reacción.

También se estudiaron [85] catalizadores de Ru(5%) soportados sobre alúmina, ceria y ceria/alúmina en diferentes proporciones. Se observó deposición de carbón en los catalizadores de Ru/CeO₂ y de Ru/CeO₂-Al₂O₃ (1:10 y 3:10) pero no sobre los de Ru/Al₂O₃ ni Ru/CeO-Al₂O₃ 5:10, siendo este último el catalizador de mayor actividad.

P. Djinovic y colab. [86] trabajaron con catalizadores de Ru(3%)/Al₂O₃ y Rh(2%)/CeO₂ y observaron baja deposición de carbón y buena estabilidad catalítica en ambos catalizadores.

La reacción de reformado seco con CO₂ se lleva a cabo a alta temperatura (700-750°C) como muchas otras reacciones en la industria, por lo que se requieren catalizadores con elevada estabilidad. H. Zou y colab. [87] han adicionado óxidos de metales básicos como K₂O y La₂O₃ a γ -Al₂O₃ para obtener un soporte con baja acidez y elevada área superficial a altas temperaturas, que además inhibe la transformación de γ -Al₂O₃ a formas tales como θ -Al₂O₃ y α -Al₂O₃. También, el agregado de otros óxidos de metales alcalinotérreos, tales como el BaO, SrO y CaO tuvieron los mismos efectos de estabilización. Otros óxidos de elementos tales como P, Si, Pr y Nd también fueron usados con el mismo propósito. Cabe señalar que estos soportes no se han usado en catalizadores para la reacción de reformado seco.

A. Ballarini y colab. [88] trabajaron con catalizadores de Pt/Al₂O₃ de baja carga (0,02-0,5% de Pt) y utilizaron como dopantes Na, K y Mg, calcinando el soporte a 1000°C. En la reacción de reformado seco de metano se pudieron comprobar mejoras en la actividad catalítica en la muestra con mayor contenido de Pt siendo el catalizador más eficiente el dopado con K. Se observó que la transición de la fase γ a la fase θ tenía lugar en el soporte dopado con Na o K, donde también se suprimió la acidez, mientras que con Mg el soporte quedó estable y con algunos sitios ácidos.

La actividad y estabilidad de los catalizadores monometálicos de Ni, Rh y bimetalicos de Ni-Rh soportados sobre SiO₂ fueron estudiados en la reacción de reformado seco por W.K. Józwiak y colab. [89]. Estos catalizadores resultaron comparablemente buenos, y los catalizadores con mayor contenido de Rh fueron

más resistentes a la desactivación y formación de carbón. Al menos dos tipos de depósitos de carbón con diferentes reactividades fueron detectados por SEM y DRX sobre la superficie de estos catalizadores bimetálicos: estructuras filamentosas (nanofibras) y carbón grafitico. Este último favorece el contacto metal-coque y actúa como colector de CH_x reduciendo el tiempo de residencia de las especies carbonosas sobre la superficie del metal (Ni principalmente). De este modo a pesar de la gran cantidad de carbón depositado se reduce el proceso de desactivación. A similares conclusiones arribaron H. Wu y colab. [90] trabajando con catalizadores monometálicos de Ni, bimetálicos de Ni-Au y trimetálicos de Ni-Au-Pt soportados sobre alúmina y alúmina dopada con óxidos de cerio y magnesio. Los resultados sugirieron una significativa interacción metal-metal en los sistemas bimetálicos. El Rh ha sido utilizado además como dopante de alúmina en catalizadores de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Z. Ferencz y colab. [91] compararon catalizadores de $\text{Co}(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ con iguales catalizadores dopados con Rh. y encontraron que este último es más reactivo en reformado seco de metano y además que la reactividad de la superficie carbonosa dependía en gran medida de la temperatura de calcinación.

I.7. Objetivo de la Tesis

En esta Tesis se prepararán formulaciones catalíticas que presenten un excelente comportamiento catalítico en la reacción de reformado de metano con CO_2 para la obtención de gas de síntesis. En particular se tratará de obtener materiales catalíticos con elevada actividad, selectividad y estabilidad, con una mínima desactivación por deposición de carbón y una prolongada vida útil.

Si bien existen varios estudios de catalizadores de Pt, Rh, Pd, entre otros, soportados sobre alúminas, muy pocos autores han investigado el comportamiento de catalizadores que contienen Ir, razón por la cual se decidió estudiar en esta Tesis dicho metal noble soportado sobre alúmina, conjuntamente con los catalizadores de Ru, que si bien se han estudiado previamente, no se han analizado en forma detallada.

El agregado de óxidos de calcio, magnesio o bario a la alúmina utilizada como soporte de catalizadores de Ni ha mostrado resultados satisfactorios, en especial los de alúmina dopada con magnesio que fueron muy activos y estables y redujeron la formación de coque, tal como afirmaron Z. Alipour y colab. [75]. Por ende, teniendo en cuenta esta información y la falta de referencias bibliográficas acerca del uso de los elementos Ba y Ca como promotores de la alúmina en catalizadores basados en metales nobles para la reacción de reformado con CO₂, se considera importante y original estudiar el agregado de estos metales alcalinotérreos, incluyendo además el magnesio.

Entre otros autores, como ya se mencionó anteriormente, J. Juan-Juan y colab. [80] obtuvieron una importante actividad catalítica y una baja deposición de coque cuando utilizaron catalizadores de Ni soportados sobre alúmina dopada con baja cantidad de potasio. Analizando la bibliografía se encontraron pocos trabajos en donde promotores como el Na y el K fueron agregados a la alúmina como soportes de catalizadores de metales nobles para el reformado seco de metano.

Por ello durante el desarrollo de esta Tesis se diseñarán, caracterizarán y evaluarán en reformado seco de metano, catalizadores de metales nobles, **Ru e Ir**, soportados sobre óxidos, tales como γ -Al₂O₃, pura y modificada con el uso de promotores, como los metales alcalinos: **Na y K** y los metales alcalinotérreos: **Ba, Ca y Mg**.

Se estudiará asimismo el rol del soporte sobre la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador, dado que éste puede tener una significativa influencia en el comportamiento catalítico [47], y en la supresión de la formación de carbón.

En principio se prepararán dichos catalizadores con cargas del 1% tanto del metal noble como de los promotores. Sin embargo los estudios se extenderán a menores cargas de metales nobles a los fines de considerar la posibilidad de utilizar menos cantidades de los mismos lo cual redundaría en un beneficio económico. Del mismo modo se estudiará la incidencia del agregado de mayores contenidos de metales alcalinos y alcalinotérreos (hasta llevarlos a concentraciones de 5 y 10%) a fin de analizar su influencia sobre la performance

catalítica.

Por último se investigará la estabilidad de los catalizadores con mejor performance, propiedad que se estudia mediante experimentos de reacción a altas temperatura y durante tiempos de reacción muy largos (59 h). En dicho estudio de estabilidad se examinará la muestra para determinar la posible formación de depósitos carbonosos y/o posible sinterización de la fase metálica, principal razón de desactivación de catalizadores. Esto es muy importante ya que en la actualidad resulta importante desarrollar formulaciones más eficientes para el reformado seco de metano, lo que implica no solo obtener de una relación adecuada de H₂/CO (gas de síntesis) para alimentación de otros procesos, sino también lograr catalizadores que afronten largos ciclos operativos con la mínima desactivación.

I.8. Síntesis de las etapas de la Tesis

El trabajo experimental que se presenta en esta Tesis contempla las siguientes etapas:

1. Preparación y caracterización de los soportes:

1.a. Se prepararán los soportes de γ -Al₂O₃ comercial dopados con Na o K (metales alcalinos), y Ba, Ca o Mg (metales alcalinotérreos) con el objetivo de bloquear los sitios ácidos de la alúmina y desarrollar en lo posible una cierta basicidad. Se analizará el efecto del agregado de diferentes concentraciones de dopantes, entre ellas 1, 5 y 10 %. Tanto la alúmina como los soportes modificados se calcinarán en aire a 800°C durante 3 h.

1.b. La caracterización de los distintos soportes se efectuará mediante el uso de técnicas de determinación de propiedades texturales (superficie específica y tamaños de poros), Difracción de Rayos X para analizar las fases formadas en los diferentes materiales, Desorción a Temperatura Programada de CO₂ para determinar la basicidad del soporte, como así también se ensayarán en la Reacción de Deshidratación de 2-propanol, para determinar el posible

envenenamiento de los centros ácidos del soporte.

2. Preparación y caracterización de los catalizadores:

2.a. Los soportes se impregnarán con 0,5 y 1 % de Ru o de Ir, mediante técnicas de impregnación de precursores metálicos y serán calcinados en aire a 500°C durante 3 h.

2.b. La fase metálica de los catalizadores frescos se caracterizarán mediante Reducción a Temperatura Programada para analizar la reducibilidad de la función metálica y el grado de interacción de los metales entre sí y de los metales con el soporte; Espectroscopía Fotoelectrónica por Rayos X para determinar el estado electrónico de las especies metálicas y Microscopía Electrónica de Transmisión, para evaluar el efecto del tamaño de las partículas metálicas.

3. Estudio de la performance de los catalizadores en la reacción de reformado seco de metano a 750°C en un equipo continuo y con cortos tiempos de reacción. Elección de la/s formulación/es catalíticas más convenientes.

4. Estudio de las mejores formulaciones catalíticas durante largos tiempos de reacción a fin de evaluar la estabilidad catalítica.

4.a. Luego de estos ensayos a largos tiempos de reacción, se caracterizará la fase metálica de los catalizadores mediante Oxidación a Temperatura Programada (determinación de la estructura y la cantidad de coque formado), y Microscopía Electrónica de Transmisión.

4.b. Se estudiará la disociación del CO₂ sobre algunos soportes y la descomposición del CH₄ sobre algunos catalizadores, a fin de conocer un poco más sobre el proceso de deposición de carbón.

I.9. Bibliografía

- [1] F. Pompeo, N. Nichio, O. Ferretti and D. Resasco, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1399-1405.
- [2] M.A. Peña, J.P. Gómez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: General* 144 (1996) 7-57.
- [3] García Blanco, A.A., Amaya, M.G., Roca Jalil, M.E., Nazzarro, M., Oliva, M.I., Sapag, K., *Topics in Catalysis* 54, Issue 1-4 (2011) 190-200.
- [4] K.J. Puolakka, S. Juutilainen and A.O.I. Krause, *Catal. Today* 115 Issues 1-4 (2006) 217-221.
- [5] www.iie.org.mx/bolEA00/tenden01.pdf
- [6] P.K. Cheekatamarla and C.M. Finnerty, *J. Power Sources* 160 Issue 1 (2006) 490.
- [7] U. Cano, R. Flores y J. Agredano. "Generación de Hidrógeno mediante energía Solar para un generador de Celda de Combustible", en *Revisión Tecnológica: Documento elaborado para la Secretaría de Energía, IIE México*, marzo 2000.
- [8] K. Damen, M. van Troost, A. Faaij and W. Turkenburg, *Progress in Energy and Comb. Sci.* 32 Issue 2 (2006) 215-246.
- [9] F. Mariño, M Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 665-668.
- [10] Revista "ConCiencia", Año 2 N°2, 2006, U.N.L.
- [11] <http://www.circuloastronomico.cl/eco/gases.html>
- [12] Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y la Secretaría sobre el Cambio Climático (UNFCCC).
- [13] Manual IPSA del propelente, Ing. Pablo Oeyen (2000).
- [14] Amin, A.M., *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 2904.
- [15] Raymond CHANG, Williams COLLEGE, Química 7^{ma} edición. Mc Graw Hill.
- [16] <http://leo.worldonline.es/anroalmi/descargas/reforma.pdf>
- [17] www.energética21.com/cesic.pdf

-
- [18] www.uco.es/p52camaf/trabajos/hidrogeno/hidrogen.html
- [19] <http://www.siafa.com.ar/notisiafa/13/monoxidodecarbono.pdf>
- [20] www.metrogas.com.ar/consejosmonoxido/pdf/monoxido.pdf
- [21] <http://encyclopedia.airliquide.com/>
- [22] <http://www.prtr-es.es/CH4-metano,15588,11,2007.html>
- [23] <http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/Metano.htm>
- [24] D. Qin, J. Lapszewicz and X. Jiang, *J. Catal.* 159 (1996) 140-149.
- [25] J.R. Rostrup-Nielsen, "Catalysis, Science and Technology, Vol.5, Chap. 1. Springer-Verlag, Berlin, New York, 1984.
- [26] F. Joensen and J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Powers Sources* 105 (2002)195-201.
- [27] S.R. de Miguel, E.L. Jablonski, A.A. Castro and O.A. Scelza, *Trends in Chem. Eng.* 6 (2000) 113-124.
- [28] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H. Green, and P.D.F. Vernon, *Nature*, 225 (1991) 352.
- [29] J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar, *Appl. Catal. A: General* 61 (1990) 293.
- [30] G. Kurz and S. Teuner, *Erdol Kohle* 43(5) (1990) 171.
- [31] P.F. van den Oosterkamp, Q. Chen, J.A.S. Overwater, J.R.H. Ross and A.N.J. Keulen, in "Meeting of Large Chemical Plants, Antwerp, Belgium, Oct. 1995".
- [32] H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today* 2 (1998) 369.
- [33] B. Hileman, *Chem. Eng. News*, March 2, (1998) 28.
- [34] N.R. Udengaard, J.H. Bak Hansen, D.C. Janson and J.A. Stal, *Oil Gas J.* 90 (1992) 62.
- [35] N. Nichio, M. Casella, G. Santori, E. Ponzi and O. Ferretti, *Catal. Today* 62 (2000) 231-240.
- [36] S. Cimino, G. Landi, L. Lisi and G. Russo, *Catal. Today* 105 (2005) 718-723.
- [37] Enger, B.C., Lødeng, R., Holmen, A., *Appl. Catal. A: General* 346 (2008) 1-27.
- [38] C. Elmasides, D.I. Kondarides, S.G. Neophytides and X.E. Verykios, *J. Catal.* 198 (2001) 195-207.

- [39] V.R. Choudhary, A.M. Rajput, V.H. Rane, *Catal. Lett.* 16 (1992) 269.
- [40] J. Lapszewicz and X-Z. Jiang, "Symposium on Natural Gas Upgrading II, Div. of Pet. Chem., Inc. & American Chem. Soc., San Francisco, April 5-10, 1992", p. 252.
- [41] A.T. Ashcroft, P.D.F. Vernon and M.L.H. Green, *Nature* 344 (1990) 319.
- [42] D. Dissanayake, D. Rosynek, M.P. Kharas and J.H. Lunsford, *J. Catal.* 132 (1991) 117.
- [43] C. Elmasides, D.I. Kondarides, W. Grünert and X.E. Verykios, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5227-5239.
- [44] S. Lee, D. Applegate, S. Ahmed, S. Calderone and T. Harvey, *Int. J. Hydrogen Energy* 30(8) (2005) 829-842.
- [45] S. Rabe, T-B. Truong and F. Vogel, *Appl. Catal. A: General* 292 (2005) 177-188.
- [46] S.S. Bharadwaj and L.D. Schmidt, *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 109.
- [47] S.M. Stagg, E. Romeo, C. Padró and D.E. Resasco, *J. Catal.* 178 (1998) 137-145.
- [48] J.R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today* 18 (1993) 305.
- [49] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 1.
- [50] Becerra, M. Dimitrijewits, C. Arciprete, A. Castro-Luna, *Bol. Soc. Chil. Quím.* v.45 n.1 Concepción mar. 2000.
- [51] E. Ruckenstein and Y.H. Hu, *Appl. Catal. A: General* 133 (1995) 149.
- [52] Z. Zhang, X. E. Verykios, S. M. Mac Donald and S. Affrossman, *J. Phys. Chem.* 100(2) (1996) 744.
- [53] B. Pawelec, S. Damyanova, K. Arishtirova, J.L. Fierro, L. Petrov, *Appl. Catal. A: General* 323 (2007) 188.
- [54] K. Tomishige, S. Kanazawa, M. Sato, K. Ikushima, K. Kunimori, *Catal. Lett.* 84 (2002) 69.
- [55] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka and T. Yashima, *Appl. Catal. A: General* 253 (2003) 381-387.
- [56] T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo and T. Mori, *Appl. Catal. A: General* 144 (1996) 111.

-
- [57] T. Osaki, T. Horiuchi, K. Suzuki and T. Mori, *Catal. Lett.* 29 (1995) 29.
- [58] F. Fischer and H. Tropsch, *Brennst. Chem.* 3 (1928) 39.
- [59] E. Ruckenstein and Y.H. Hu, *Appl. Catal. A: General* 134 (1997) 185.
- [60] J.-S. Choi, K.-I. Moon, Y.G. Kim, J.S. Lee, C.H. Kim and D.L. Trimm, *Catal. Lett.* 52 (1998) 43.
- [61] K. Tomishige, O. Yamazaki, Y. Chen, K. Yokoyama, X. Li and K. Fujimoto, *Catal. Today* 45 (1998) 35.
- [62] S. Wang and G.Q. Lu, *Appl. Catal. A: General* 169 (1998) 271.
- [63] D. Qin, J. and Lapszewicz, J. *Catal. Today* 21 (1994) 551.
- [64] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato and T. Uchijima, *Catal. Lett.* 25 (1994) 265.
- [65] V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, Z.L. Zang and X.E. Verykios, *Catal. Today* 21 (1994) 579.
- [66] Z.L. Zhang, V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou and X.E. Verykios, *J. Catal.* 158 (1996) 51.
- [67] A.M. Efstathiou, A. Kladi, V.A. Tsipouriari, and X.E. Verykios, *J. Catal.* 158 (1996) 64.
- [68] J.H. Bitter, K. Seshan and J.A. Lercher, *J. Catal.* 171 (1997) 279-286.
- [69] K. Nakagawa, K. Anzai, N. Matsui, N. Ikenaga, T. Suzuki, Y.T. Teng, T. Kobayashi and M. Haruta, *Catal. Lett.* 51 (1998) 163.
- [70] A.N.J. van Keulen, K. Seshan, J.H.B.J. Hoebink and J.R.H. Ross, *J. Catal.* 166 (1997) 306.
- [71] J.H. Bitter, K. Seshan and J.A. Lercher, *J. Catal.* 176 (1998) 93-101.
- [72] Y. Yang, W. Li and H. Xu, *Royal Society of Chem.* (2001).
- [73] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok and S. Assabumrungrat, *Chem. Eng. J.* 112 (2005) 13-22.
- [74] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, *Appl. Catal. A: General* 273 (2004) 75-82.
- [75] Z. Alipour, M. Rezaei, F. Meshkani, *Fuel* 129 (2014) 197.
- [76] T. Xiao, T. Suhartanto, A. York, J. Sloan and M. Green, *Appl. Catal. A: General* 253 (2003) 225-235.
- [77] A. Valentini, N. Villarreal Carreño, L. Dias Probst, P. Lisboa-Filho, W.

- Schreiner, E. Leite and E. Longo, *Appl. Catal. A: General* 255 (2003) 211.
- [78] J. Juan-Juan, M.C. Román Martínez, M.J. Illán Gómez, *Appl. Catal. A: General* 264 (2004) 169.
- [79] T. Osaki and T. Mori, *J. Catal.* 204 (2001) 89.
- [80] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martínez, M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. A: General* 301 (2006) 9-15.
- [81] K. Nagaoka, K. Seshan, K. Aika and J. Lercher, *J. Catal.* 197 (2001) 34-42.
- [82] B.P. Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, J. Anderson, A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal. A: General* 202 (2000) 183-196.
- [83] N-o. Matsui, K. Anzai, N. Akamatsu, K. Nakagawa, N. Ikenaga, T. Suzuki, *Appl. Catal. A: General* 179 (1999) 247-256.
- [84] M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, Zi-Feng Yan, *J. Nat. Gas Chem.* 15 (2006) 327-334.
- [85] M. Safariamin, L.H. Tidahy, E. Abi-Aad, S. Siffert, A. Aboukais, *C. R. Chimie* 12 (2009) 748-753.
- [86] P. Djinovic, I.G.O. Crnivec, J. Batista, J. Levec, A. Pintar, *Chem. Eng. And Proc.* 50 (2011) 1054-1062.
- [87] H. Zou, X. Ge, J. Shen, *Thermochimica Acta* 397 (2003) 81-86.
- [88] A. Ballarini, F. Basile, P. Benito, I. Bersani, G. Fornasari, S. de Miguel, S.C.P. Maina, J. Vilella, A. Vaccari, O.A. Scelza, *Appl. Catal. A: General* 433-434 (2012) 1-11.
- [89] W. Józwiak, M. Nowosielska and J. Rynkowski, *Appl. Catal. A: General* 280 (2005) 233-244.
- [90] H. Wu, G. Pantaleo, V. La Parola, A.M. Venezia, X. Collard, C. Aprile, L.F. Liotta, *Appl. Catal. B: Env.* 156-157 (2014) 350-361.
- [91] Z. Ferencz, K. Baán, A. Oszkó, Z. Kónya, T. Kecskés, A. Erdöhelyi, *Catal. Today* 228 (2014) 123-130.

Capítulo II

***PREPARACIÓN DE SOPORTES Y
CATALIZADORES.
TÉCNICAS, FUNDAMENTOS Y EQUIPOS DE
CARACTERIZACIÓN.***

II.1. Introducción

En este capítulo se describen los materiales catalíticos y las técnicas utilizadas para la preparación de los catalizadores estudiados en la reacción de reformado de metano con CO_2 , como así también los distintos métodos de caracterización de los soportes y de los catalizadores. Se desarrollan los fundamentos y características de las técnicas de caracterización, como así también la descripción y el funcionamiento de los equipos utilizados.

Las técnicas de caracterización utilizadas permiten no solo conocer la estructura superficial de los catalizadores preparados, sino también los cambios que sufren durante los procesos de preparación y de reacción. Además, se pueden analizar y determinar las fases catalíticamente activas. De acuerdo a los resultados de caracterización junto con los resultados obtenidos de reacción de reformado seco de metano, se pueden proponer modificaciones en los catalizadores para que sean más estables, activos y selectivos.

La caracterización de los soportes involucró distintas técnicas como: difracción de rayos X (DRX), para determinar la formación y estructura de distintos compuestos (óxidos, carbonatos, aluminatos) luego de modificar la alúmina con distintos metales alcalinos y alcalinotérreos; fisisorción de N_2 , para determinar la superficie específica y volumen de poro, además de la reacción de deshidratación de 2-propanol y la desorción a temperatura programada de CO_2 (DTP) que se utilizaron para determinar el carácter ácido y básico de los soportes, respectivamente.

Con el fin de caracterizar los catalizadores metálicos soportados se utilizaron técnicas tales como la reducción a temperatura programada (RTP) que permite obtener el grado de reducibilidad de las distintas especies y analizar las posibles interacciones entre los componentes; la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) que brinda buena información de los estados de oxidación y transferencia de carga de los elementos involucrados en el catalizador y la

microscopía electrónica de transmisión (TEM) para analizar la distribución de tamaños de las partículas metálicas.

Por último, la determinación de los depósitos carbonosos sobre los catalizadores luego de ensayados en la reacción de reformado seco, ya sea el depositado sobre el metal como aquel depositado sobre el soporte, se evaluó por medio de experimentos de oxidación a temperatura programada (OTP).

II.2. Preparación de los soportes modificados con metales alcalinos y alcalinotérreos

El soporte utilizado fue la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (óxido de aluminio anhidro o alúmina), Cyanamid Ketjen CK-300, de granulometría 35/80 ($425\mu\text{m}/180\mu\text{m}$), con una superficie específica de $190\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y un volumen de poros de $0,5\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Es un óxido anfótero, pues en presencia de un medio ácido se comporta atrayendo aniones y en presencia de un medio básico adsorbiendo cationes.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es ampliamente usada como soporte catalítico por su elevada superficie específica y su acidez. Sin embargo la acidez superficial es muchas veces indeseable ocasionando disminución de la superficie específica debido principalmente a su sinterización cuando se calienta temperaturas próximas a los 1000°C [1,2]. Cuando se calcina por encima de los 1000°C , la pérdida de superficie específica de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se debe a los factores de sinterización y de transformación de fase a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por ende, en un primer paso la gamma alúmina fue pretratada térmicamente para acondicionarla y así homogeneizar su superficie para luego utilizarla en los procesos subsiguientes de impregnación. Este acondicionamiento consistió en una calcinación en aire con un caudal de 50 mL min^{-1} a 800°C durante 3 h.

La alúmina no posee una acidez Brönsted significativa (habilidad de ceder protones), pero si presenta acidez Lewis luego de calcinarla a temperaturas altas. La acidez de Lewis aparece debido a la dehidroxilación de la superficie que ocurre

a temperaturas elevadas, esto deja pares electrónicos aceptores en el lugar donde existían los grupos OH^- que fueron removidos.

El agregado de compuestos básicos a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ persigue como objetivo inhibir la acidez tratando de mantener su superficie específica [3], y tratando de modificar la basicidad del soporte. Con este objetivo se agregaron Na o K (metales alcalinos) y Ba, Ca o Mg (metales alcalinotérreos) en una concentración del 1, 5 y 10% p/p a la alúmina previamente calcinada en aire a 800°C .

Cada metal alcalino (A) y alcalinotérreo (AT), A/AT, se impregnó sobre la alúmina a partir de soluciones de los siguientes reactivos analíticos de alta pureza:

- Hidróxido de sodio, NaOH, marca Merck
- Hidróxido de potasio, KOH, marca Merck
- Nitrato de bario, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, marca Fluka
- Nitrato de calcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, marca BDH
- Nitrato de magnesio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, marca Merck

Se utilizó una relación volumen de impregnación/masa de soporte de 1,4 mL solución g^{-1} soporte, proporción adecuada para que se forme un pequeño sobrenadante. Luego de la impregnación, los soportes se dejaron en reposo durante 6 h y se secaron en estufa a 120°C durante 24 h.

Luego, para que las estructuras de estos soportes permanezcan estables durante la temperatura de reacción en reformado seco de metano (750°C), se calcinaron en un flujo de aire con un caudal de 50 mL min^{-1} a una temperatura superior a la de reacción, 800°C , durante 3 h. De acuerdo a H. Sun y colab. [4] los catalizadores deben ser calcinados a alta temperatura para mantener estable su estructura durante la reacción correspondiente.

De esta forma, los soportes preparados, además de la Al_2O_3 pura fueron los siguientes:

✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ba}(1\%)$	✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ba}(5\%)$	✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ba}(10\%)$
✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ca}(1\%)$	✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ca}(5\%)$	✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ca}(10\%)$
✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}(1\%)$	✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}(5\%)$	✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}(10\%)$
✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(1\%)$	✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(5\%)$	✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(10\%)$
✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}(1\%)$	✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}(5\%)$	✓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}(10\%)$

II.3. Preparación de los catalizadores

Las propiedades de un precursor metálico tienen que ajustarse a fin de lograr una adecuada adsorción sobre la superficie del soporte. En este sentido los complejos clorados de metales nobles, tales como el tricloruro de rutenio trihidratado y el ácido cloroirídico interactúan fuertemente con la superficie de la alúmina [5].

La preparación de los catalizadores soportados se llevó a cabo mediante la técnica de impregnación. Los soportes con 1% de metales A/AT se impregnaron con Ru o con Ir con una carga de 0,5% p/p y 1% p/p de cada uno de ellos, a partir de soluciones de los siguientes reactivos analíticos de alta pureza:

- Tricloruro de rutenio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), marca Sigma-Aldrich
- Ácido cloroirídico hexahidratado ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), marca Alfa Products

con una relación volumen de impregnación/masa del soporte de 1,4 mL solución g^{-1} soporte. Luego, dichas preparaciones se dejaron en reposo durante 6 h y se secaron en estufa a 120°C durante 24 h. Los catalizadores se nombrarán con la siguiente nomenclatura:

- ✓ **Ru(0,5%)/Al₂O₃-A/AT(1%)**
- ✓ **Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT(1%)**
- ✓ **Ir(0,5%)/Al₂O₃-A/AT(1%)**
- ✓ **Ir(1%)/Al₂O₃-A/AT(1%)**

A continuación, los catalizadores se calcinaron en un flujo de aire de 50 mL min⁻¹ a 500°C durante 3 h, con el objetivo de descomponer los complejos clorados y formar los óxidos de estos metales. En la preparación del material catalítico, los procesos de tratamientos térmicos, especialmente la temperatura de calcinación, afectan considerablemente el desarrollo de las propiedades superficiales y la fase estructural del material que se preparó.

Por último, los soportes de alúmina con 5 y 10% p/p de metales A/AT fueron impregnados con 1% p/p de Ru o 1% p/p de Ir, utilizando las mismas soluciones, técnicas de impregnación y calcinación descritas anteriormente, obteniéndose así los siguientes catalizadores:

- ✓ **Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT(5%)**
- ✓ **Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT(10%)**
- ✓ **Ir(1%)/Al₂O₃-A/AT(5%)**
- ✓ **Ir(1%)/Al₂O₃-A/AT(10%)**

En la Figura II.1. se muestra un esquema de los pasos utilizados para la preparación de los soportes y de los catalizadores utilizados.

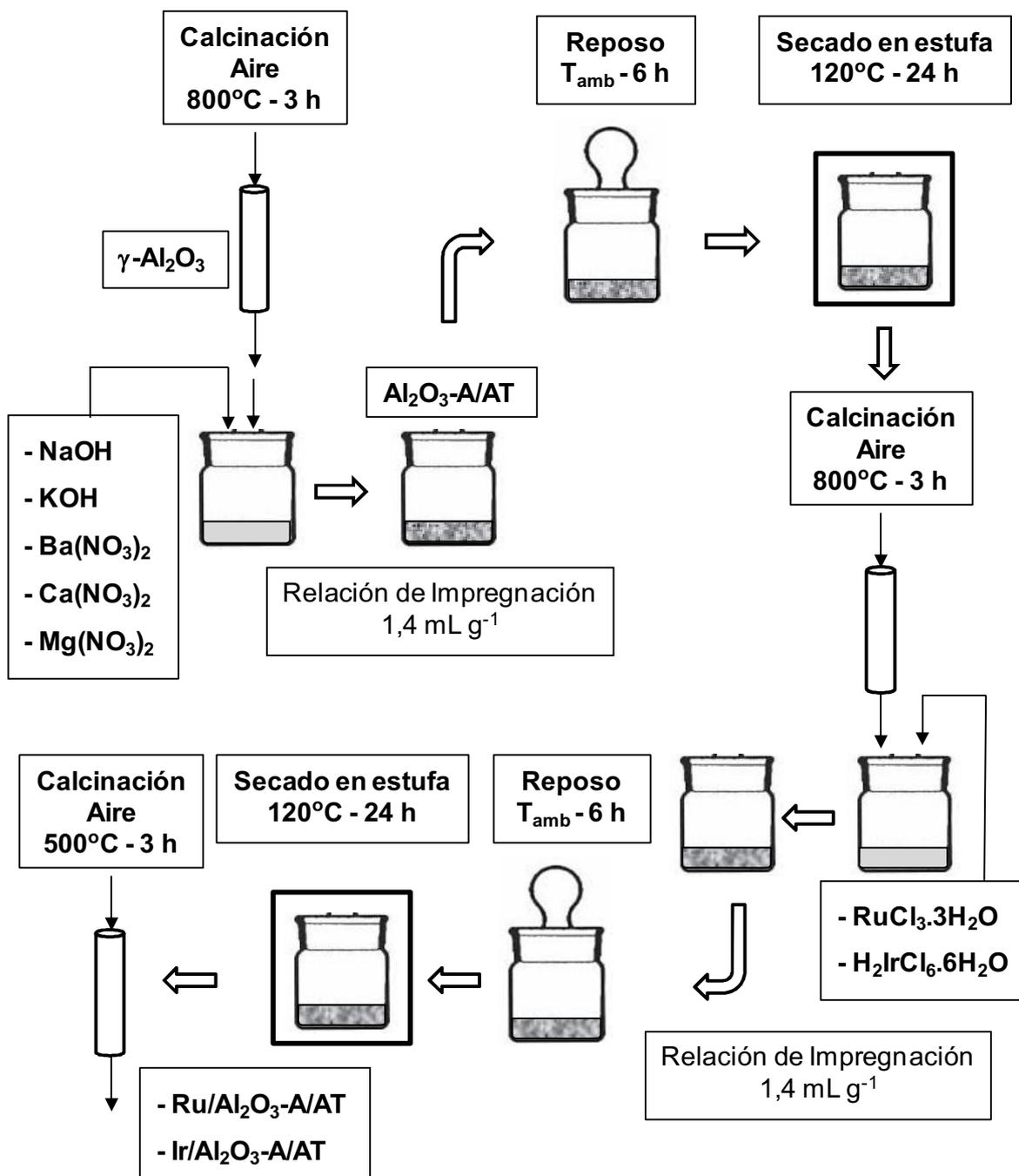


Figura II.1.: Esquema de los pasos de preparación de los soportes y de los catalizadores

II.4. Técnicas de caracterización de los soportes

II.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) se refiere a la dispersión de los rayos X por las unidades de un sólido cristalino, debido a que la longitud de onda de los rayos X es comparable con la magnitud de las distancias que hay entre los puntos reticulares en un cristal. Con los patrones de dispersión (o difracción) es posible deducir el ordenamiento de las partículas en la red cristalina.

En un equipo de difracción de rayos X, el haz de rayos X se enfoca a un cristal montado. Los átomos del cristal absorben parte de la radiación recibida y luego la emiten; este proceso se denomina dispersión de rayos X.

Los rayos X se producen por medio del bombardeo o choque de un haz de electrones contra un ánodo o anticátodo de un metal duro. Los tubos de rayos X actuales tienen un vacío permanente (10^{-6} mmHg); los electrones son suministrados por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo de Cu mediante una diferencia de potencial de unos 20-100 kV entre cátodo y ánodo [6].

Analizando la dispersión de rayos X por los átomos de dos planos paralelos, al principio los dos rayos incidentes están en fase (sus máximos y mínimos coinciden en las mismas posiciones), luego la onda superior es reflejada por un átomo del primer plano mientras que la onda inferior es dispersada por un átomo del segundo plano. Para que estas ondas dispersadas entren en fase de nuevo, la distancia adicional que recorre la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) de los rayos X, condición que se conoce como ecuación de Bragg [7]:

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

donde:

n: tiene el valor de 0,1,2,3,4,...

d : es el espacio interplanar (distancia entre planos adyacentes)

θ : es el ángulo de incidencia del haz de rayos X (ángulo entre los rayos X y el plano del cristal)

λ : es la longitud de onda de la radiación utilizada

Aunque la mayoría de las sustancias sólidas son cristalinas, solo en casos muy aislados una muestra sólida es monocristalina. Normalmente la muestra será policristalina, es decir, se compone de multitud de diminutos cristales y estos cristales pueden tener orientaciones completamente al azar.

Uno de los dispositivos experimentales más utilizados en el método del polvo cristalino es el difractómetro de polvo. En este instrumento, un contador electrónico puede formar un ángulo variable con el haz incidente de rayos X (2θ : 0 - 180°). La muestra es normalmente plana y es iluminada por un haz de rayos X divergente, que permite que la reflexión del haz se lleve a cabo por una cantidad de materia más importante, lo cual produce haces reflejados más intensos y más fáciles de detectar. Para que el haz reflejado sea focalizado de nuevo a la ventana de entrada del contador, es necesario que el portamuestra bisecte el ángulo que forma el haz incidente con el eje del contador. Mecánicamente el aparato funciona de forma tal que cuando la muestra gira un ángulo θ el contador gira un ángulo 2θ (Figura II.2.).

Entre las informaciones básicas que se pueden obtener de los datos de difracción se destacan los siguientes:

- El espaciado interplanar.
- Los índices de Miller de las reflexiones.
- Las dimensiones de la celda unidad y el tipo de red.
- La intensidad de las reflexiones.
- La identificación cualitativa de los componentes químicos.
- El análisis cuantitativo de mezclas cristalinas.
- La determinación del tamaño del cristal a partir de la anchura de la línea de difracción.

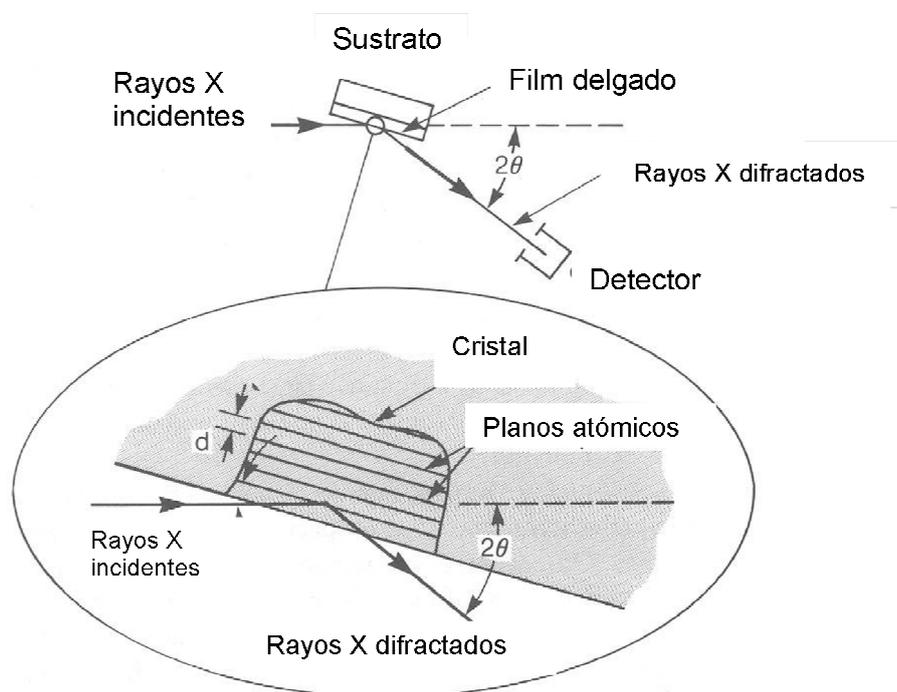


Figura II.2.: Esquema del proceso de difracción de rayos x

Cada sustancia cristalina tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están recogidos en las fichas y los libros de "*Joint Committee Powder Diffraction Standards*" (JCPDS), y están agrupados en índices de sustancias orgánicas, inorgánicas y minerales. La difracción de los rayos X se usa como método analítico para el estudio cualitativo de mezclas. Este estudio es más fácil si los diagramas de los constituyentes de las mezclas son conocidos.

En el diagrama de polvo de una mezcla de diversos compuestos cristalinos, las intensidades relativas de los diagramas superpuestos son proporcionales a las concentraciones de estos compuestos en la mezcla. Esto que en principio parece simple, es, en la práctica, un poco más complicado, ya que influyen en la intensidad de las reflexiones otros efectos como los de adsorción, el tamaño de

grano de la muestra, la homogeneidad de la misma, etc. De todas maneras, la difracción de rayos X es la única técnica de análisis cuantitativo de fases cristalinas.

Si se considera que el cristal no presenta imperfecciones en su red cristalina, se puede suponer que la amplitud de las líneas de difracción se debe exclusivamente a la medida del cristal, juntamente a la amplitud debida al instrumento. El diámetro de la partícula cristalina, d_p , se puede determinar con la ecuación de Scherrer [8]:

$$d_p = k \lambda / B \cos \theta$$

donde:

k: constante de Scherrer que adopta valores dentro del rango 0,84 y 0,89, dependiendo de la forma del cristal

λ : longitud de onda de la radiación X

B: amplitud angular de la línea en radianes (medida a la altura media del pico), debida al tamaño de partícula y definida como: $B^2 = \beta^2 - b^2$, donde:

β : amplitud experimental

b: amplitud debida al instrumento, determinada por calibración.

Los espectros de DRX de los distintos soportes fueron obtenidos en un difractómetro Shimadzu modelo XD-D1 provisto de un tubo de Rayos-X con radiación monocromática Cu K α y un filtro de Ni, voltaje: 30 kV, corriente: 30 mA, aperturas de divergencia y de dispersión: 2°, longitud de onda de la radiación: $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$. Escaneo: modo continuo.

Las muestras secas fueron previamente molidas y colocadas en el portamuestras. El rango de barrido, 2θ , fue entre 10° y 80° en forma continua, con una velocidad de barrido en 1°/min. La identificación de las distintas especies del sólido se realizó por medio de una base de datos que posee el equipo. Las líneas de difracción se compararon con los patrones JCPDS para identificar los compuestos analizados.

II.4.2. Superficie específica y volumen de poro

Un promotor puede modificar el área superficial disponible para la adsorción y consecuentemente puede variar la actividad catalítica por unidad de masa. Así la medida de superficie específica es un dato importante que permitirá predecir o comprender el comportamiento del catalizador y determinar el rol que juega la superficie catalítica en cualquier reacción gaseosa heterogénea.

La distribución de tamaño de poro en la preparación de un dado catalizador puede ser tal que parte de la superficie interior sea inaccesible para moléculas reactivas muy voluminosas y pueda restringir la velocidad de conversión a productos incrementando la resistencia a la difusión de reactivos y productos. Predecir el tamaño de poro necesario para alcanzar una dada actividad y selectividad requiere de un modelo de poro del catalizador [6].

Según la I.U.P.A.C., los tipos de poros se clasifican según su diámetro: microporos, los que su diámetro no excedan 2 nm, mesoporos, hasta 50 nm de diámetro y macroporos, los que tienen un diámetro mayor de 50nm.

Para la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaño de poro de soportes y catalizadores se utiliza ampliamente la técnica de fisisorción o de adsorción física.

La fisisorción se produce cuando un gas (adsorbato) se pone en contacto con un sólido desgasificado (adsorbente). Este proceso es casi siempre exotérmico y puede cubrir más de una monocapa. El fenómeno de fisisorción se debe a fuerzas atractivas del tipo Van der Waals. Estas se pueden dividir en:

- Fuerzas de dispersión o fuerzas de London, que provienen de fluctuaciones instantáneas de la distribución electrónica interior de un átomo o de una molécula.

- Fuerzas de tipo dipolo, debida a atracciones de tipo dipolo-dipolo o bien dipolo-dipolo inducido. Tanto uno como el otro tipo de fuerzas producen energías de atracción del orden de 1-5 kJ mol⁻¹.

Cuando la superficie de un sólido se pone en contacto con un gas, se puede producir un equilibrio entre las moléculas que quedan adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, esto depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre la cantidad de moléculas adsorbidas y la presión a una temperatura constante, se puede describir mediante una isoterma de adsorción. El estudio de la forma de estas isotermas, así como de la cantidad de moléculas adsorbidas a una determinada presión dará información sobre el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

Antes de proceder a realizar la adsorción, es necesario someter las muestras a una desgasificación con el fin de limpiar la superficie, es decir, eliminar los gases que puedan tener adsorbidos. Esto se realiza mediante la combinación de vacío y un aumento de la temperatura del sólido a desgasificar.

Es imprescindible realizar un vacío mínimo de 10^{-4} Torr para la determinación del área superficial y la distribución de tamaños poros. La velocidad de desorción depende mucho de la temperatura, a mayor temperatura, más rápidamente se desgasificará la muestra. Debe tenerse en cuenta que no se produzca un cambio en la estructura del sólido por el efecto del aumento de la temperatura, por esta razón el intervalo de temperaturas de desgasado oscila generalmente entre 100°C y 400°C.

Las isotermas de adsorción de N_2 se determinan a temperaturas de 77 K y se utilizan generalmente métodos volumétricos. El procedimiento para determinar las isotermas de adsorción comienza introduciendo una cierta cantidad conocida de gas en el recipiente que contiene el adsorbente, previo desgasificado de la muestra. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se determina punto a punto introduciendo sucesivas cargas de gas a diferentes presiones, dejando el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio correspondiente a cada punto. Normalmente, para determinar el volumen muerto se usa el helio.

La mayoría de las isotermas de adsorción se pueden agrupar en uno de los seis tipos, que según el caso pueden presentar histéresis (las curvas de adsorción y desorción siguen caminos diferentes). En algunos casos este fenómeno se extiende hasta presiones muy bajas.

➤ La isoterma del tipo I es reversible y cóncava respecto al eje de presiones relativas; la cantidad adsorbida “n” se aproxima a la máxima a p/p_0 próximas a 1. Pero en algunos sistemas el valor de “n” aumenta mucho para $p/p_0 < 1$ y presenta un ciclo de histéresis. Actualmente, se acepta el punto de vista de que la isoterma del tipo I es un resultado de la adsorción en poros muy estrechos (llenado de microporos). El tipo de isoterma I acostumbra a encontrarse en muchos tipos de carbonos porosos y de zeolitas [6,9].

➤ La isoterma reversible del tipo II es típica de un sólido macroporoso o no poroso. Si la curvatura es pronunciada, entonces el punto B da la idea de la capacidad de la monocapa. La isoterma refleja la formación de monocapa y multicapas.

➤ La isoterma tipo III es convexa, presenta convexidad respecto al eje de presiones relativas en todo su intervalo, por lo cual no exhibe un punto del tipo B (punto de inflexión). Isotermas de este tipo, no son muy comunes y se dan cuando la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil.

➤ La isoterma del tipo IV se da en los sólidos mesoporosos. El ciclo de histéresis se produce debido al proceso secundario de condensación capilar, resultando un llenado completo de los mesoporos a $p/p_0 < 1$. Las isotermas de este tipo se presentan en la mayor parte de los catalizadores industriales.

➤ La isoterma del tipo V no es muy común, siendo difícil su interpretación. Está relacionada con la isoterma tipo II, en la cual la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil, pero hay un llenado limitado de poros a un valor elevado de la presión relativa.

➤ La isoterma del tipo VI se produce por formación de multicapas. La adsorción de cada capa se produce dentro de un intervalo determinado de presiones relativas.

Las Figuras II.3. y II.4. muestran los tipos de isothermas de adsorción y los ciclos de histéresis presentes en las isothermas de adsorción y desorción [10].

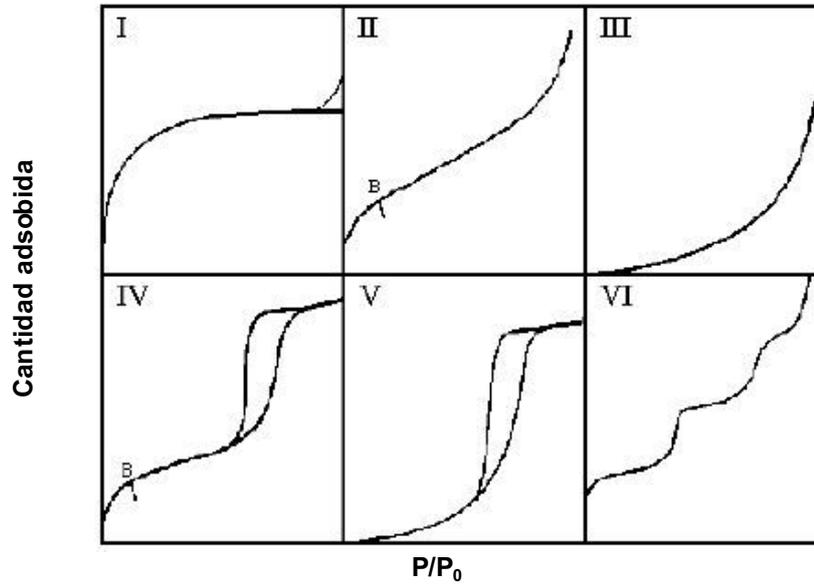


Figura II.3.: Tipos de isothermas de adsorción

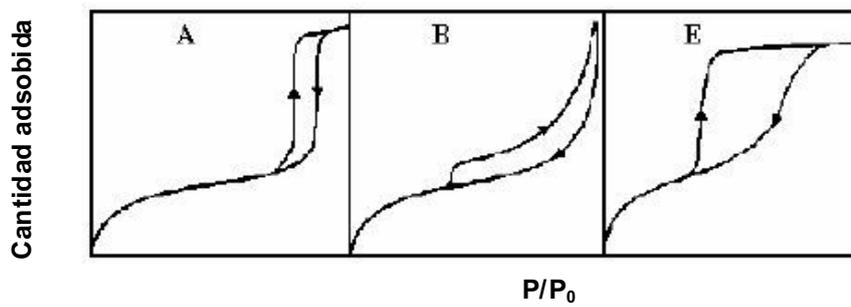


Figura II.4.: Ciclos de Histéresis presentes en las isothermas de adsorción y desorción

La forma más común de calcular el área superficial de un sólido, a partir de la isoterma de adsorción de gases, es hallar el valor de la monocapa a partir de la ecuación de BET (Brunauer, Emmett y Teller) [11], del año 1938, quienes modificaron las hipótesis de Langmuir [12] para obtener una isoterma válida para la adsorción en multicapas.

La teoría de BET se basa en el modelo de homogeneidad de los lugares de adsorción del sólido y sin interacción lateral entre las especies adsorbidas. Además, todas las moléculas en las capas después de la primera se tratan como equivalentes [13], aunque realmente es de esperar que la interacción disminuya considerablemente con la distancia a la superficie. Por último, supone que la condensación hasta formar una película de líquido ocurre a la presión de saturación del adsorbato [14].

La isoterma de adsorción BET supone que existe un número infinito de capas. La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbato, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos iguala a la velocidad de evaporación de las moléculas en lugares ocupados [10]. Se presupone que el calor de adsorción de la monocapa es diferente al de las otras capas, pero todas las capas subsiguientes presentan el mismo calor de adsorción, siendo igual al calor latente de evaporación.

Si se suman todas las cantidades adsorbidas en todas las capas, se obtiene la ecuación B.E.T. La forma linealizada de la misma es:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1) P}{V_m c P_0}$$

Donde V_{ads} es el volumen de gas adsorbido en condiciones de P y T estándares de moléculas adsorbidas a presión P ; V_m es el volumen correspondiente a un cubrimiento de monocapa, P_0 es la presión de saturación del adsorbato sobre una superficie plana y “ c ” es una constante que da una indicación

del calor de adsorción del gas sobre el sólido:

$$c = \exp \{(H_1 - H_L)/RT\}$$

donde H_1 es el calor de adsorción de la monocapa y H_L es el calor latente de vaporización del adsorbato.

Normalmente el intervalo de linealidad de la isoterma de B.E.T. se cumple para valores entre 0,05 y 0,35 de P/P_0 . Graficando $P/V_{ads} (P_0 - P)$ versus P/P_0 se obtiene una línea recta de cuya pendiente y ordenada al origen es posible calcular V_m y el número de moléculas adsorbidas en la monocapa, la que cuando es multiplicada por el área transversal del adsorbato (a_m) da la superficie total del sólido [10]:

$$A_{BET} = V_m N_A a_m$$

donde N_A es la constante de Avogadro. Emmett y Brunauer, asumieron que el valor de a_m para el nitrógeno es de $0,162 \text{ nm}^2$, y que el empaquetamiento en la monocapa es el mismo que en la fase líquida.

Las medidas de superficie específica (S_g) y volumen de poro (V_g) de los distintos soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A/AT}$ se realizaron por medio de la adsorción de N_2 en un sortómetro Accusorb, Modelo 2100 E de Micromeritics, previo desgasado de la muestra a 200°C durante 2 h, con manta calefactora y presión final 10^{-4} mmHg con un sistema de bomba mecánica y difusora. Se usó la isoterma de adsorción de N_2 4.5 (AGA 99,995%) a la temperatura del N_2 líquido (77K). El volumen muerto se determinó con He 5.0 (AGA 99,999%) a 77K. La muestra se pesó a temperatura ambiente en una atmósfera de He 5.0 (AGA 99,999%).

Por otro lado, dos catalizadores químicamente idénticos pueden tener diferentes actividades, selectividades y/o estabildades si sus tamaños de poros difieren, por lo que es necesario indicar el tamaño medio de poro. Para representar la distribución monodispersa de tamaños de poros en un gránulo de catalizador, A. Wheeler [15] propuso un modelo simple de poros paralelos en el cual sustituyó el gránulo poroso complejo por un conjunto de poros cilíndricos de radio medio \bar{r} , independientemente de la complejidad de la estructura de los

espacios vacíos.

La determinación del radio medio de los poros, \bar{r} , está basado en las propiedades medibles de superficie específica S_g y volumen de poro V_g . Supone el catalizador formado por n poros cilíndricos que tienen un radio medio \bar{r} y una longitud \bar{L} . Con esta suposición se tiene:

$$V_g = \frac{n \pi \bar{r}^2 \bar{L}}{m_p}$$

$$S_g = \frac{n 2 \pi \bar{r} \bar{L}}{m_p}$$

donde m_p es el peso de la pastilla considerada. Haciendo el cociente entre ambas ecuaciones y despejando \bar{r} , se tiene:

$$\bar{r} = \frac{2 V_g}{S_g}$$

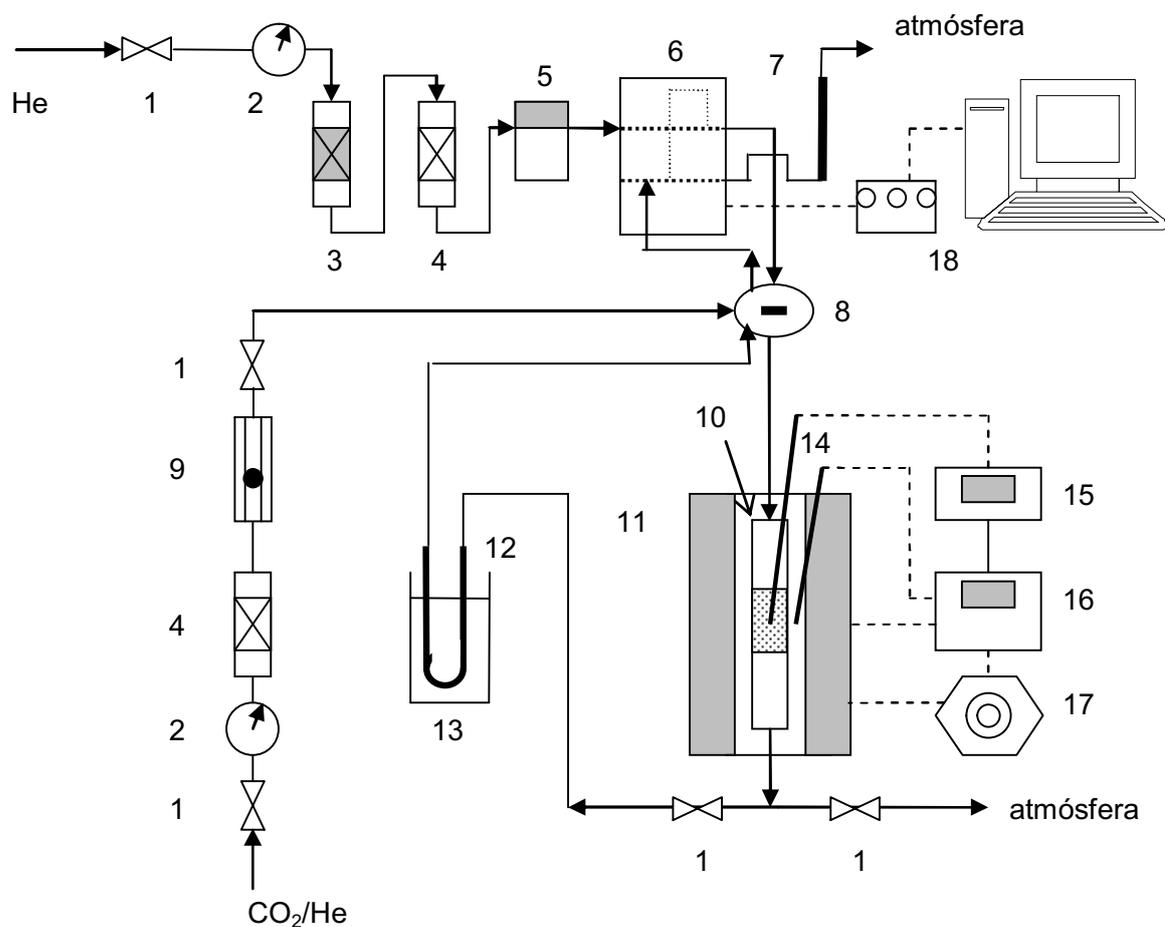
El modelo de Wheeler dará un radio medio correcto en los casos en que los radios de poro varíen de acuerdo a una distribución de tipo Gaussiana.

II.4.3. Desorción a Temperatura Programada de CO₂ (DTP)

Uno de los métodos más usados para la caracterización ácido-base de sólidos son la desorción a temperatura programada (DTP) de una molécula sonda pre-adsorbida. Las moléculas sonda básicas más usadas en la determinación de la acidez son amoníaco, piridina (determinación de acidez total, la base se adsorbe en ambos sitios ácidos de Brönsted y de Lewis) [16], 2,6-dimetilpiridina (se adsorbe selectivamente sobre sitios ácidos de Brönsted pero no sobre los de Lewis) [17], CO o benceno. Por otro lado, CO₂, ácido benzoico, ácido acético,

ácido tricloroacético o compuestos con enlaces C-H (tal como el triclorometano o acetileno) se pueden utilizar para la caracterización básica de los sólidos [18].

El CO₂ fue la molécula sonda usada para determinar las propiedades básicas de los soportes. Las experiencias de desorción a temperatura programada de CO₂ pre-adsorbido fueron realizadas en un reactor de lecho fijo, en un equipo como se observa en la Figura II.5. Dicha experiencia consistió en la quimisorción de un gas (CO₂) sobre la superficie de los soportes dopados, realizándose luego la desorción del gas mediante el calentamiento de la muestra con una programación de temperatura. Las muestras (300 mg) fueron previamente tratadas en una atmósfera de He a 500°C durante 2 h a fin de limpiar la superficie de las mismas. A continuación, se realizó la adsorción de CO₂ (5% v/v CO₂/He, 100 mL min⁻¹) a temperatura ambiente. Finalizada la etapa de saturación se realizó la remoción del CO₂ débilmente adsorbido con pasaje de He a temperatura ambiente durante 1h. Finalmente se realizó el ensayo de DTP propiamente dicho, es decir, la desorción del CO₂ con He como gas de arrastre mediante una programación de temperatura (6°C/min). Durante la desorción, el CO₂ procedente del reactor fue registrado en función de la temperatura.



Referencias:

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1: Válvula de cierre | 11: Horno eléctrico |
| 2: Manómetro | 12: Trampa fría |
| 3: Removedor de O ₂ | 13: Mezcla frigorífica |
| 4: Desecador | 14: Termocupla |
| 5: Controlador de flujo másico | 15: Termómetro |
| 6: Celda de conductividad térmica | 16: Controlador de temperatura |
| 7: Caudalímetro de burbuja | 17: Varivolt |
| 8: Válvula cromatográfica | 18: Interfase y PC (adquisición de datos) |
| 9: Rotámetro | |
| 10: Reactor | |

Figura II.5: Diagrama del equipo de Desorción a Temperatura Programada (DTP)

II.4.4. Reacción de deshidratación de 2-propanol

Se utilizó la reacción de deshidratación de 2-propanol para conocer las características ácidas de los soportes modificados con los metales alcalinos y alcalinotérreos.

En general, la deshidratación de alcoholes es una buena medida para caracterizar la acidez de los catalizadores y soportes, tanto de Lewis o Brönsted, como así también obtener información de la fuerza ácida.

Desde un punto de vista mecanístico, Gervasini y colab. [19] propusieron que la deshidratación de 2-propanol es catalizada por un sitio ácido para obtener propileno y diisopropil éter, mientras que la deshidrogenación es catalizada por ambos sitios (ácidos y fuertemente básicos) siguiendo un mecanismo concertado (Figura II.6.). Por otro lado, J. Bedia y colab. [20] consideraron que la acetona se obtiene por deshidrogenación del alcohol sobre los sitios metálicos o fuertemente básicos.

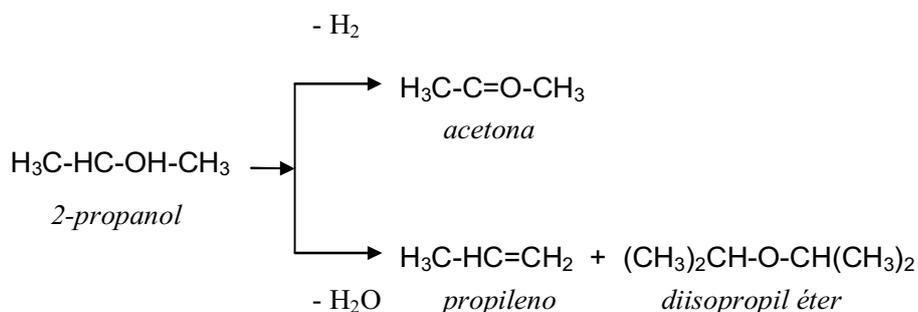


Figura II.6.: Esquema de reacción de deshidrogenación y deshidratación de 2-propanol.

Como consecuencia, la velocidad de deshidratación (r_p) es considerada como una medida de acidez de un catalizador.

Los soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A/AT}(x)$, donde $x = 1, 5$ y 10% , fueron evaluados en la reacción de deshidratación de 2-propanol para determinar la modificación de los sitios originales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las muestras se ensayaron en dicha reacción en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica, como se observa en la Figura II.7. (equipo diseñado para distintas reacciones test). La masa del soporte utilizado en las experiencias fue de 150 mg. Los soportes se redujeron “in situ” utilizando H_2 durante 3 h a 400°C . La temperatura de reacción fue de 300°C y el caudal de reactivo fue de 600 mL min^{-1} . El alcohol se vaporizó en una corriente de H_2 (relación molar $\text{H}_2/\text{isopropanol}=19$) y se alimentó en el reactor con una velocidad espacial de $0,52\text{ mol alcohol h}^{-1}\text{ g}^{-1}\text{ cat}$. Los productos de la reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa usando una columna Carbowax 20 (20% sobre Chromosorb WAW) de $2\text{ m} \times 1/8''$.

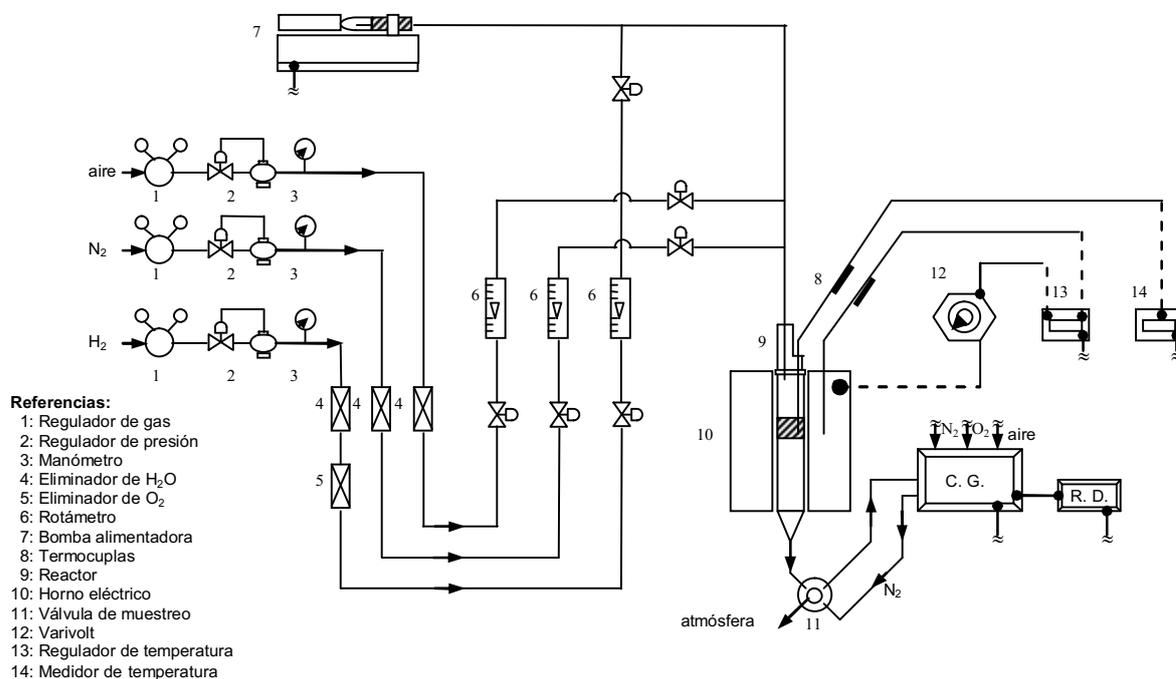


Figura II.7.: Diagrama de flujo del equipo de reacciones test

II.5. Técnicas de caracterización de los catalizadores

El hecho de que un sistema reaccionante pueda convertir un reactivo en un producto deseado, cuando se usa un determinado sólido como catalizador, está directamente relacionado con todas las propiedades que encierra el catalizador y con las especies reactivas.

En catalizadores soportados, el metal se puede presentar, en general, en dos formas: partículas pequeñas con geometría icosaédrica y/o pentagonal (diámetro menor a 12-15 Å), y partículas grandes con preferencia de la forma cúbica. Las partículas pequeñas tienen propiedades electrónicas diferentes a la del metal másico.

Cuando varía el tamaño de partícula metálica no solo se modifica la fracción de átomos expuestos, sino que además se modifican las cantidades relativas de átomos en los vértices, aristas, planos y el número de coordinación promedio, modificándose la concentración relativa de los distintos sitios activos para diferentes reacciones (hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, ciclización, hidrogenólisis, formación de depósito carbonoso, etc.) [21].

II.5.1. Reducción a Temperatura Programada (RTP)

La fase metálica de los catalizadores también se caracterizó mediante la reducción a temperatura programada (RTP), técnica que depende de que la especie química que se desea estudiar pueda ser reducida. Es una técnica muy sensible a las modificaciones de la fase metálica de los sistemas catalíticos con bajos contenidos de metal y muy dispersos. También es aplicable al estudio de la reducción de óxidos o de óxidos soportados.

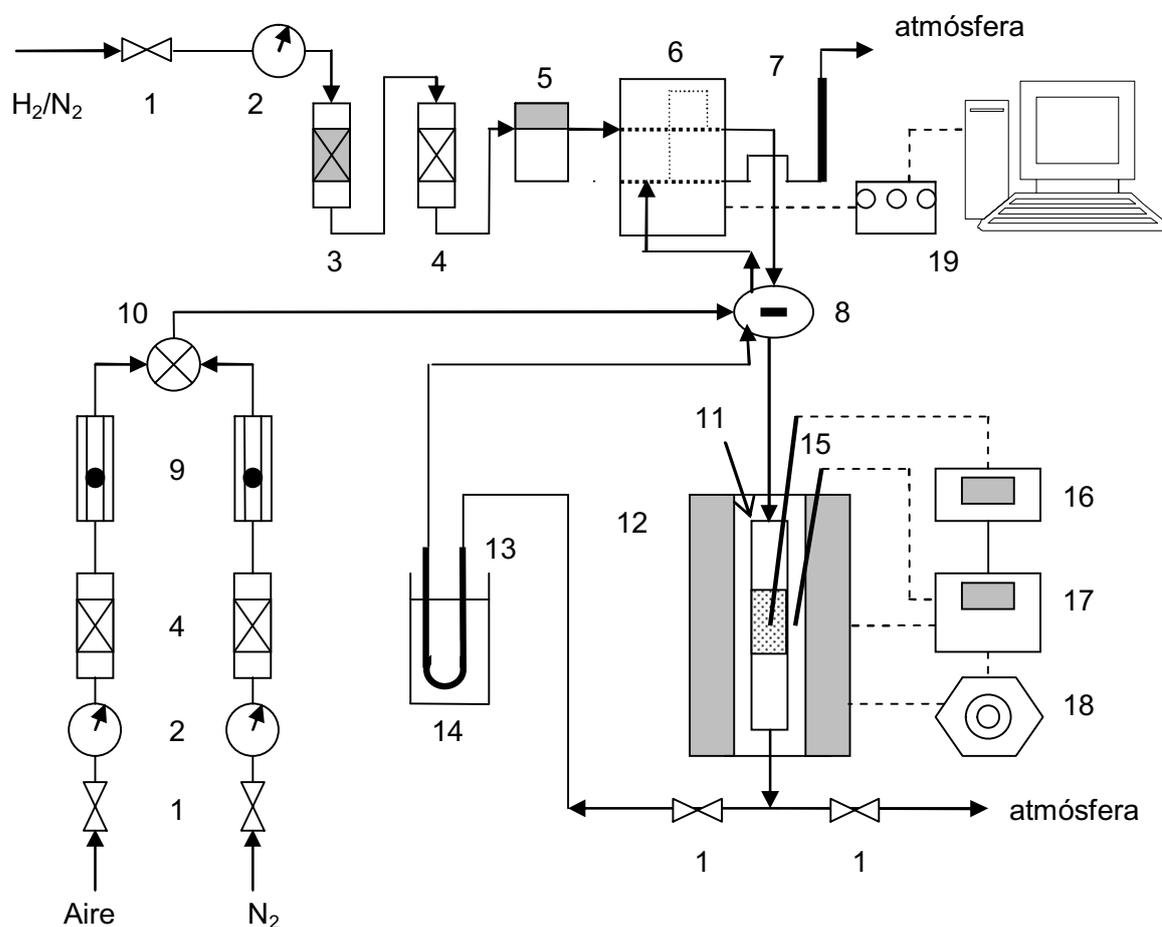
Esta técnica se basa en la medida de velocidad de consumo de hidrógeno durante la reducción de un sólido mediante un gas reductor que fluye a través de él en un sistema en el cual la temperatura sigue una programación lineal predeterminada. El gas reductor es H₂ diluido en un inerte (ej.: N₂). El análisis

consiste en registrar el consumo de H_2 como una función de la temperatura, obteniéndose una curva continua de la señal del detector (TCD) en función de la temperatura. Así se obtienen un conjunto de picos, y cada uno de ellos representa la reducción de una especie o componente químico determinado del sólido. El área del pico expresa la concentración del componente presente en el sólido [22,23]. Además de obtener información acerca del grado de reducibilidad de las distintas especies, se pueden analizar las posibles interacciones entre los componentes y los factores que afectan la dispersión del metal. Contando con estos datos, es posible establecer bases más racionales para la preparación de catalizadores.

La técnica de RTP ha sido aplicada al estudio de catalizadores mono, bi y multimetálicos soportados con el objeto de conocer el estado de la fase metálica, analizar efecto de promotores, de las impurezas propias del soporte, la influencia de los tratamientos previos efectuados al catalizador, etc.

El procedimiento general comprende una etapa de pretratamiento (por ejemplo calcinación) y una etapa de reducción, las cuales se realizaron en un equipo como muestra la Figura II.8. El pretratamiento permite que las especies metálicas de la muestra sean previamente oxidadas “in situ” en flujo de aire a 500°C durante 3 h, con un caudal de $160 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cat.}$, y así llevadas a su máximo estado de oxidación a esa temperatura. Posteriormente, se efectúa un barrido con N_2 , mientras la muestra se enfría a temperatura ambiente, para luego proceder al ensayo de RTP.

La muestra (300 mg) se carga en un reactor de cuarzo provisto de una placa porosa. La corriente reductora es una mezcla gaseosa de $H_2(5\% \text{ v/v})/N_2$, que se hace circular con un caudal de $9 \text{ mL STP min}^{-1}$, que pasa antes de ingresar al reactor a través de un purificador removedor de O_2 y luego por un desecador capaz de retener H_2O . La rampa de temperatura durante el experimento de reducción es de 6°C/min desde temperatura ambiente hasta 800°C .



Referencias:

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1: Válvula de cierre | 11: Reactor |
| 2: Manómetro | 12: Horno eléctrico |
| 3: Removedor de O ₂ | 13: Trampa fría |
| 4: Desecador | 14: Mezcla frigorífica |
| 5: Controlador de flujo másico | 15: Termocupla |
| 6: Celda de conductividad térmica | 16: Termómetro |
| 7: Caudalímetro de burbuja | 17: Controlador de temperatura |
| 8: Válvula cromatográfica | 18: Varivolt |
| 9: Rotámetro | 19: Interfase y PC (adquisición de datos) |
| 10: Válvula de tres vías | |

Figura II.8.: Diagrama del equipo de Reducción a Temperatura Programada (RTP)

La mezcla reductora circula por una de las ramas de una celda de conductividad térmica (rama de referencia) y luego lo hace a través de la muestra, sometida ésta al calentamiento programado. A la salida del reactor, una trampa fría retiene los compuestos condensables (HCl y H₂O) para evitar que lleguen a la celda, y finalmente pasa por la otra rama de la celda de conductividad térmica. El flujo de gases es regulado mediante un controlador de flujo másico. Si la muestra sufre reducciones, quimisorciones o desorciones de H₂, ocasionará cambios en la concentración de H₂ de la mezcla reductora que sale del reactor, y en consecuencia se producirá una diferencia entre las conductividades térmicas de la corriente gaseosa que sale del reactor respecto a la mezcla original. El registro del consumo o desorción de H₂ y del programa de temperatura durante cada experiencia se realiza a través de un sistema de adquisición de datos.

Durante la calcinación y barrido con inerte, se procede a la estabilización de la celda TCD haciendo circular la mezcla gaseosa de H₂/N₂ por ambas ramas de la celda.

La reacción entre un óxido de un metal (MO) con el hidrógeno, para formar el metal M^o y el agua, se puede expresar mediante la siguiente ecuación general:



Para la mayoría de los óxidos la reacción implica una variación de la energía libre estándar ΔG° negativa, lo que hace posible el proceso de reducción. El proceso de reducción puede ser posible incluso con valores de ΔG° positivos, siempre y cuando el valor de la presión parcial del vapor de agua sea muy pequeño. Para que esto se produzca, el agua generada en el proceso de reducción, se ha de ir evacuando constantemente de la zona de reacción.

II.5.2. Espectroscopía Fotelectrónica por Rayos X (XPS)

La caracterización superficial de catalizadores es importante para comprender mejor las interacciones entre metales nobles y soportes durante el proceso de preparación y contribuye a mejorar y controlar las técnicas de

preparación de los catalizadores.

Esta técnica que se utiliza para caracterizar los catalizadores metálicos se basa en el análisis de la distribución de energía cinética de los fotoelectrones emitidos por una muestra cuando es irradiada con una fuente monoenergética de rayos X. La emisión de fotoelectrones comprende la emisión de electrones desde la materia como consecuencia de los fotones que fueron absorbidos. Si un electrón interno absorbe la energía de un fotón que incide, puede eyectarse al vacío donde su energía cinética puede relacionarse con la energía de enlace de ese nivel interno (Figura II.9.). Si la radiación incidente es monocromática y de energía conocida, midiendo la distribución energética de todos los electrones que escapan del sólido por medio de detectores adecuados, se puede obtener un espectro fotoelectrónico. En general, todas las técnicas espectroscópicas brindan una determinación directa de todos los números cuánticos de los estados electrónicos en un material [24-26].

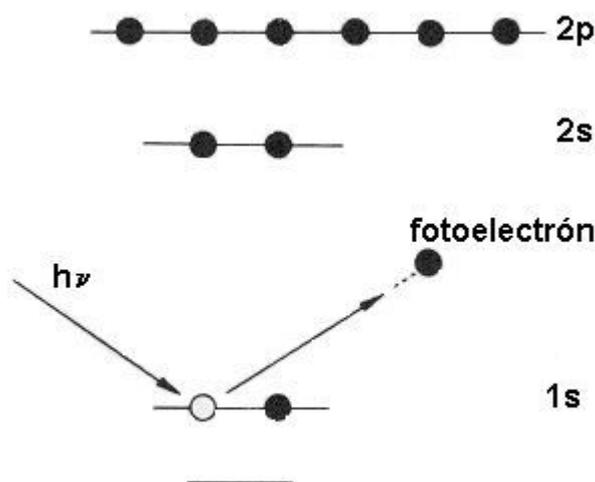


Figura II.9.: Diagrama del proceso fotoelectrónico

El análisis atómico cuantitativo de la superficie es muy exacto cuando se utiliza la técnica de XPS (la intensidad de la señal observada es función del número de átomos presentes en la muestra) y como además las secciones transversales de fotoionización a nivel del núcleo están bien discriminadas, la determinación de la composición atómica puede hacerse con más exactitud. La sensibilidad absoluta es de 0,5 – 5% de una monocapa según el material y los parámetros experimentales. Por XPS se obtiene una excelente información química acerca de los diferentes estados de oxidación y la transferencia de carga. También permite detectar grupos funcionales y contaminaciones superficiales específicas aún a muy bajas concentraciones. Cabe remarcar además que este es un análisis no destructivo.

Los elementos básicos necesarios para realizar un experimento con XPS son una fuente de radiación monocromática, un analizador de energía del electrón, el sistema de tipo de detección y de control y una cuidadosa preparación de la muestra, todo dentro de un sistema de vacío (Figura II.10.).



Figura II.10.: Esquema del analizador del XPS

El fundamento de la técnica es la capacidad de los electrones de los átomos de una muestra, que al ser irradiados con fotones de una energía superior a la de su energía de enlace (BE), saldrán proyectados de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón incidente respecto a la BE. La energía cinética (E_c) que mide el detector será resultado de sustraer del cambio total que sufre el sistema durante el proceso fotoelectrónico ($h \nu$), la BE y una constante que es propia de cada equipo de análisis (Φ_{espec}) y que se relaciona con el vacío residual, la eficacia de los lentes para colimar los electrones, etc.:

$$E_c = h \nu - BE - \Phi_{\text{espec}}$$

La forma final de un espectro se ve influenciada por una serie de factores: la temperatura diferente de 0 K, produce una banda estrecha en lugar de una línea única y el hecho de que exista incertidumbre en la localización de los electrones (Principio de incertidumbre), provocan un ensanchamiento de la banda del tipo Gaussiana o Lorentziana. Hay un cierto efecto del espín, dado que la velocidad depende del momento angular (l) y éste del espín (s) y del orbital al cual los electrones pertenecen. Por lo tanto el acoplamiento espín-orbital dará lugar a degeneración en dos niveles energéticos (excepto orbitales s). Además la ocupación relativa de cada nivel determinará que los picos fotoelectrónicos pertenecientes a un tipo de orbital guarden las siguientes relaciones: $p_{3/2} : p_{1/2} = 2:1$; $d_{5/2} : d_{3/2} = 3:2$ y $d_{7/2} : d_{5/2} = 4:3$. También hay un efecto de la interacción entre la radiación y el material, dado que la intensidad de un pico depende de la eficacia con que la radiación interactúa con el electrón y cada orbital tiene su propia sección eficaz por lo tanto la intensidad del pico depende del orbital al cual pertenezca.

Cuando se analizan muestras aislantes a medida que se proyectan electrones, la superficie se carga positivamente y los electrones se ven atraídos por la muestra. Este es denominado efecto de carga. Otro factor que hay que tener en cuenta es que se trata de una técnica de análisis esencialmente superficial.

Existen varios métodos para preparar las muestras sólidas para los análisis por XPS. La gran sensibilidad superficial de esta técnica conduce a que cualquier cambio de la composición química en las primeras capas atómicas cercanas a la superficie afecte los resultados. Por este motivo es necesario preparar superficies muy limpias y homogéneas ya sea creando una nueva superficie o limpiando y eliminando los contaminantes superficiales. En el primer caso, el método más simple donde un único cristal se corta a lo largo de sus planos en un medio de ultra alto vacío. De este modo, se crea una superficie nueva muy ordenada. Sin embargo, solo puede dividirse un único cristal del sólido iónico y covalente. Otra forma posible de preparar nuevas superficies sólidas, consiste en la deposición del material en un sustrato a ultra alto vacío. Estos filmes evaporados serán policristalinos y su estructura dependerá de la temperatura de deposición. La limpieza de la superficie por remoción de varias capas superiores de muestra es también un método muy utilizado.

La técnica analiza la distribución de energía de los fotoelectrones emitidos desde la superficie después que es bombardeada por rayos X. La determinación de energía se realiza experimentalmente por deflexión de los electrones en campos electrostáticos o magnéticos. Hay dos modos de operación de los analizadores, por deflexión o por reflexión. En el tipo por deflexión, los electrones viajan a lo largo de líneas equipotenciales, mientras que en el de reflexión, viajan a través de las líneas equipotenciales.

Las mediciones de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica SPECS equipado con una fuente dual de rayos X Mg/Al modelo XR50 y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 que opera en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Al operado a 200 W. La fuente de rayos X, Mg $K\alpha$ se operó a 200W y 12KV. La presión de trabajo en la cámara de análisis se mantuvo a menos de $6 \cdot 10^{-7}$ Pa.

Las muestras fueron reducidas previamente en H_2 a $750^\circ C$, durante 2 h para los catalizadores con Ir y 5 h para los que contienen Ru. Luego fueron molidas en mortero, prensadas y soportadas sobre el portamuestra del

instrumento. Posteriormente se sometieron a un pretratamiento de reducción con una mezcla de H₂/Ar 5% durante 10 min a 400°C en la cámara de reacción del equipo, y finalmente fueron evacuadas hasta ultra alto vacío previo a las lecturas. Debido a limitaciones operativas del equipo no fue posible realizar la reducción de las muestras en condiciones semejantes a las utilizadas en la reacción.

Para cada muestra se registraron las regiones espectrales correspondientes a los niveles del “core” Ru3d, Ru3p, Al2p, O1s, C1s e Ir4f. El tratamiento de datos se realizó con el software Casa XPS (Casa Software Ltd., UK). Las áreas de los picos se determinaron por integración empleando un background tipo Shirley y combinaciones de funciones Gaussianas-Lorentzianas en relación 70/30.

II.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Por medio de la microscopía electrónica de transmisión se investiga la cristalinidad y la morfología de la superficie del catalizador, evaluando así el tamaño de las partículas metálicas.

Un microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto de muy pequeñísimo tamaño, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor (0,5 Å) que la de la luz visible (4000 Å), pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos como se puede observar en la Figura II.11. Los especímenes para TEM deben prepararse especialmente para transmitir los electrones a través de la muestra. La técnica consiste en que un haz de electrones es transmitido a través de un espécimen ultra delgado a medida que pasa a través de ella. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene

que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.

La imagen formada a partir de la transmisión de electrones a través de la muestra, magnificada y enfocada por una lente objetivo aparece en una pantalla fluorescente en la mayoría de los TEM, ya sea en un monitor o en una capa de película fotográfica. En las áreas más oscuras de la imagen, la muestra es más espesa o más densa que otras áreas. Puede obtenerse así una amplificación de 300.000 veces.

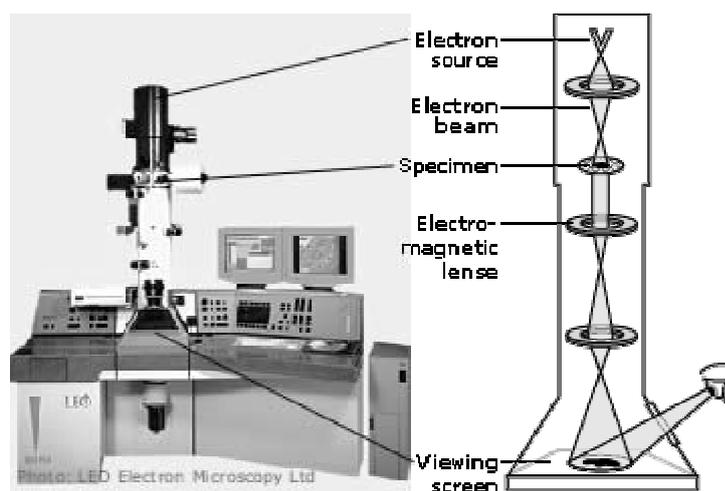


Figura II.11.: Equipo de microscopía electrónica de transmisión

Las medidas de TEM se llevaron a cabo en un microscopio JEOL 100CX con una resolución nominal de 6 Å, con un voltaje de aceleración de 100 KV y rangos de amplificación de 80000x y 100000x. Las muestras de catalizadores soportados previamente reducidos a 750°C en H₂ (Ru: 5h, Ir: 2h), fueron molidas, suspendidas en etanol y luego se colocó una gota de la suspensión en un portamuestra. Después de la evaporación del solvente, los especímenes se

introdujeron en la columna del microscopio. Para cada catalizador, un número importante de partículas del metal noble fue observado y se hicieron curvas de distribución de tamaños de las partículas. El diámetro promedio de la partícula (d) del metal noble fue calculado como:

$$d = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i}{\sum_i n_i}$$

Para determinar el tamaño de partícula del metal noble se contaron un gran número de partículas en las micrografías tomadas por el TEM. Además se calculó la media aritmética (d_{ln}), el promedio volumen área (d_{VA}) y el promedio volumen peso (d_{vw}) [27].

d_{ln} = media aritmética $d_{ln} = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$

d_{VA} = promedio volumen-área: $d_{VA} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2}$

d_{vw} = promedio volumen-peso: $d_{vw} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^4}{\sum n_i \cdot d_i^3}$

Luego con los valores obtenidos se trazaron los histogramas.

Las dos últimas definiciones de promedio se corresponden con distintas técnicas de caracterización de tamaños. El promedio volumen-área se relaciona directamente con medidas obtenidas por quimisorción, mientras que el promedio volumen-peso, si bien no tiene un significado físico directo, es comparable con tamaños calculados por difracción de rayos x.

Considerando los errores provenientes de la precisión de la lectura y de la

calibración de la amplificación del microscopio, el error estimado en los cálculos es del 10%.

II.5.4. Oxidación a Temperatura Programada (OTP)

La oxidación a temperatura programada (OTP) permite realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los depósitos carbonosos sobre los catalizadores, ya sea el depositado sobre el metal como aquel depositado sobre el soporte [28-32].

La deposición de carbón sobre los sitios activos del catalizador es la principal causa de desactivación de los catalizadores [28,33].

La técnica consiste en cargar una muestra de catalizador coqueado, de aproximadamente 40-60 mg, en un reactor de cuarzo. A continuación se realiza una oxidación continua del coque con una mezcla de O₂/N₂ 5% v/v a razón de 60 cm³ min⁻¹. Se lleva a cabo el ensayo de OTP con una rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 650°C. Los gases de salida CO₂ y CO se alimentan a un metanador, en el cual dichos gases se convierten en CH₄ sobre un catalizador de Ni/Kieselgur en presencia de H₂, como se observa en la Figura II.12. Por medio de un FID se detectan los gases de salida del metanador.

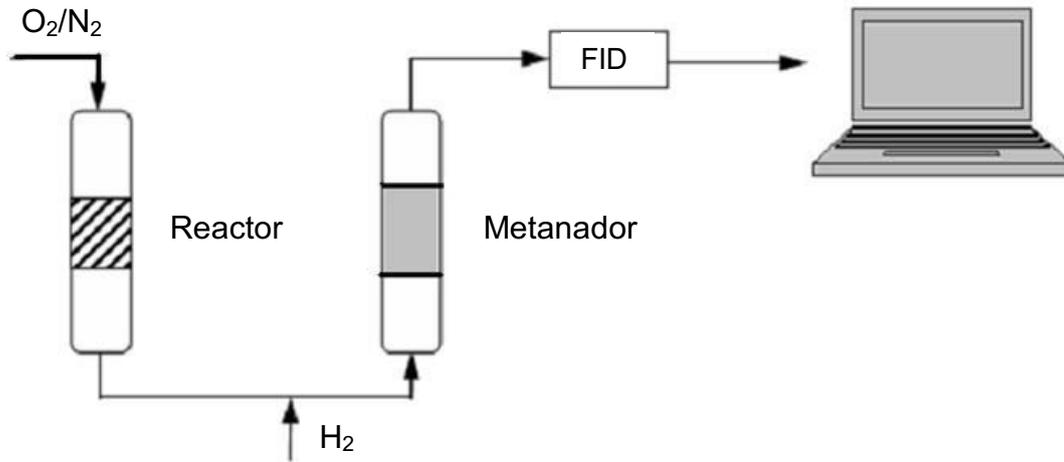


Figura II.12.: Diagrama de equipo de OTP montado en el laboratorio

A partir del área del diagrama del OTP se calculó la concentración de carbón del catalizador por calibración de los experimentos de OTP con muestras estándar de contenidos conocidos de carbón.

II.6. Bibliografía

- [1] H. Aria, M. Machida, Appl. Catal. A: General 138 (1996) 161.
- [2] M. Schaper, E.B.M. Doesburg, L.L. Van Reijen, Appl. Catal. A: General 7 (1983) 211.
- [3] H. Zou, X. Ge, J. Shen, Thermochemica Acta 397 (2003) 81-86.
- [4] H. Sun, H. Wang and, J. Zhang, Appl. Catal. B: Env. 73 (2007) 158-165.
- [5] J.W. Geus, "Production and thermal pretreatment of supported catalysts", Stud. Surf. Sci. Catal. 16 (1983) 1-33.
- [6] Curso de posgrado "Técnicas de caracterización fisicoquímica para materiales catalíticos", FIQ-UNL-2004.
- [7] Raymond Chang - Williams College, Química, Séptima edición, Mc Graw Hill, 435-437.
- [8] A.L. Patterson. Physical Review. 56 (1939) 978-982.
- [9] P.J. Pomonis, D.E. Petrakis, A.K. Ladavos, K.M. Kolonia, G.S. Armatas, S.D. Sklari, P.C. Dragani, A. Zarlaha, V.N. Stathopoulos, A.T. Sdoukos, Microporous and Mesoporous Materials 69 (2004) 97-107.
- [10] Malcolm Yates, Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales, Instituto de Catálisis y Petroquímica (CSIC) – Madrid, Cap. 2 (2002) 221.
- [11] S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [12] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming y E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723.
- [13] R.M. Barrer, N. MacKenzie y D. McLeod, J. Chem. Soc. (1952) 1736.
- [14] J.H. Singleton y G.D. Halsey, Can. J. Chem. 33 (1955) 184.
- [15] A. Wheeler, "Advances in Catalysis", Vol. III, 250, Academic Press Inc. New York, 1951.
- [16] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, J. Catal. 183 (1999) 240.

- [17] G. García Cortéz. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, INCAPE-FIQ-UNL, Argentina (1992).
- [18] M. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Mol. Catal. A* 218 (2004) 81-90.
- [19] A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* 131 (1991) 190.
- [20] J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *J. Catal.* 271 (2010) 33-42.
- [21] Curso de posgrado “Catalizadores metálicos soportados. Aplicaciones”, FIQ-UNL-2010.
- [22] B. Bathia, J. Beltramini, D.D. Do, *Catal. Today* 7 (1990) 309.
- [23] H. Knözinger, E. Taglauer, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, Wiley/VCH, New York/Weinheim, 1997, p. 676-678. Knözinger, H., *Characterization of solid catalysts*, Capítulo 3.
- [24] J. Alvarez y M.C. Asensio en *Studies in Surface Science and Catalysis. Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Part A: Methods of Surface Analysis*. Ed. J. L. Fierro 57 (1990), 79. Elsevier. Amsterdam-Oxford-New York-Tokio.
- [25] Wagner, C.D.; Riggs, W.M.; Davis, L.E.; Moulder, J.F. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* (1993).
- [26] L. Fierro en *Studies in Surface Science and Catalysis. Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Part A: Methods of Surface Analysis*. Ed. J. L. Fierro 57 (1990), 1. Elsevier. Amsterdam-Oxford-New York-Tokio.
- [27] C. Piqueras, S. Bottini and D. Damiani. *Appl. Catal. A: General* (2006)177-188.
- [28] J.R. Franck, G. Martino, “Deactivation and poisoning of Catalysts”, J. Oudar, H. Wise (Eds.), Marcel Dekker, New York 1985, p. 205.
- [29] F. Carusso, E.L. Joblonski, J.M. Grau, J.M. Parera, *Appl. Catal. A: General* 61 (1989) 195.

- [30] B.B. Zharkov, L.B. Galperin, V.L. Medzkinskii, L. Boutochnikova, A.N. Frasilnikov, I.D. Yukova, *React. Kinet. Catal. Lett.* 32 (1986) 457.
- [31] J. Barbier, E.J. Churin, J.M. Parera, J. Rivieri, *React. Kinet. Catal. Lett.* 29 (1985) 323.
- [32] C.L. Pieck, E.L. Jablonski, J.M. Parera, *Appl. Catal. A: General* 70 (1991) 19.
- [33] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill, New York, 1979, p. 194.

Capítulo III

EVALUACIÓN DE LOS SOPORTES

III.1. Introducción

Una simplificación común de los catalizadores consiste en considerarlos como compuestos de dos fases aisladas e independientes entre sí. Una de ellas es el metal que es el componente catalíticamente activo, y la otra es el soporte que dispersa la fase metálica, y que es normalmente considerado inerte para la reacción. Sin embargo esto no es correcto en muchos casos ya que los metales soportados y no soportados presentan comportamientos bastante diferentes para la activación de metano [1] y en reformado con CO₂ [2]. La movilidad y migración de las especies adsorbidas desde el metal al soporte y viceversa pueden tener lugar en una extensión importante en los catalizadores soportados. Por consiguiente, y teniendo en cuenta la importancia del soporte en estos procesos, se estudiaron las características de los soportes utilizados para preparar los catalizadores a ser usados en la reacción de reformado seco con CO₂. Las muestras caracterizadas fueron:

- | | |
|--|---|
| ✓ Al ₂ O ₃ | ✓ Al ₂ O ₃ -AT(1%) |
| ✓ Al ₂ O ₃ -A(1%) | ✓ Al ₂ O ₃ -AT(5%) |
| ✓ Al ₂ O ₃ -A(5%) | ✓ Al ₂ O ₃ -AT(10%) |
| ✓ Al ₂ O ₃ -A(10%) | |

siendo A: metales alcalinos (Na o K) y AT: metales alcalinotérreos (Ba, Ca o Mg). Las técnicas de caracterización que se utilizaron son las siguientes: DRX, superficie específica y volumen de poro, DTP y reacción de deshidratación de 2-propanol, descritas en el Capítulo II.

El soporte de base elegido para la preparación de los catalizadores en base Ru e Ir fue la γ -Al₂O₃ por su elevada superficie específica y su buena capacidad para dispersar metales activos.

Para esta Tesis se decidió modificar la gamma alúmina con algunos metales alcalinos y alcalinotérreos con el objetivo no solo de generar centros

básicos e inhibir total o parcialmente la acidez de dicho sólido, sino también modificar la interacción metal-soporte y así favorecer la actividad en la reacción de reformado seco, con la mínima deposición de carbón.

De acuerdo a la bibliografía, se han encontrado relativamente pocos estudios acerca de la reacción de reformado seco de metano sobre catalizadores metálicos soportados sobre alúmina dopada con metales alcalinos y alcalinotérreos. En este sentido, existen pocos trabajos en donde los promotores como el **Na** [3,4], el **K** [3-6] y el **Mg** [4,7,8], fueron agregados a la alúmina como soportes de catalizadores para reformado seco de metano. En cuanto al **Ba** y **Ca**, no hay referencias bibliográficas del uso de estos elementos como promotores de la alúmina en catalizadores para esta reacción.

III.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Los efectos estructurales de los distintos contenidos de metales alcalinos (A) y alcalinotérreos (AT) sobre el soporte alúmina fueron investigados por difracción de rayos X. Las señales de los posibles compuestos presentes fueron identificados por medio de las cartillas JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) del ICDD (International Centre for Diffraction Data), teniendo en cuenta además la base de datos WWW – MINCRYST (<http://database.iem.ac.ru/mincryst/>) y la bibliografía correspondiente, que se indicará en cada caso.

Cabe reiterar que para darles estabilidad térmica a las estructuras de estos soportes se calcinaron inicialmente en un flujo de aire a una temperatura de 800°C durante 3 h. En la Figura III.1. se muestran los difractogramas de las muestras estudiadas. Se observa que todos los difractogramas (excepto los dopados con Mg) muestran picos de las principales señales más importantes de γ -Al₂O₃ a 2θ igual a 66.956° (d=1.39641Å), 45.637° (d=1.98624Å) y 37.384° (d=2.40353Å), como así también de las señales amorfas de menor intensidad a 2θ igual a 60.454° (d=1.53008Å), 39.385° (d=2.28592Å) y 32.695° (d=2.73672Å),

siendo “d” la distancia interplanar (JCPDS 10-425), en concordancia con K. Lertwittayanon y colab. [9]. La transformación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a las fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 10-173) y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 11-517) no se detectó en ningún soporte ya que solo ocurre cuando el soporte se calcina a 1000°C . Cuando la temperatura de calcinación no supera los 800°C se puede asegurar solo la presencia de la fase gamma, como señalan H. Zou y colab. [10], Y. Zhu y colab. [11] y A. Ballarini y colab. [4].

En el difractograma de rayos X del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ba}(10\%)$, además de las señales principales de la gamma-alúmina, se observa la señal principal a $24,1^\circ$ (2θ) y otras señales más pequeñas, tal como se indica en el difractograma, las que están asociados con el BaCO_3 ortorrómbico (witherite) (JCPDS 05-0378), además de trazas de BaCO_3 monoclinico que también fue detectado a 20° y 27° (JCPDS 78-2057), lo cual concuerda con lo informado por Malpartida y colab. [12] y por X. Wang y colab. [13].

L. Castoldi y colab. [14] obtuvieron difractogramas de Ba, con distintas composiciones, concluyendo que con 5 – 10% p/p de Ba, el mismo está bien disperso sobre el soporte o presenta una fase amorfa, detectándose solo BaCO_3 monoclinico además de las señales características de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Solo con altos contenidos de Ba (mayores a 16% p/p) fue detectada la presencia de ambas fases monoclinicas y ortorrómbicas de BaCO_3 . Estos autores realizaron la calcinación del soporte solo a 500°C , mientras que los soportes aquí estudiados se calcinaron a 800°C , pudiendo ser ésta la razón de la presencia de señales de BaCO_3 ortorrómbico. Además se pudieron observar picos correspondientes a BaO de simetría cúbica (estructura tipo halite) (JCPDS 01-0746) y BaAl_2O_4 hexagonal (JCPDS 17-306) [11], coincidentes con las señales de la alúmina.

Para el soporte conteniendo 10% de Ca, se detectaron picos de CaO de simetría cúbica (tipo halite) (JCPDS 37-1497) y CaCO_3 ortorrómbico (aragonite) (JCPDS 05-0453) [15].

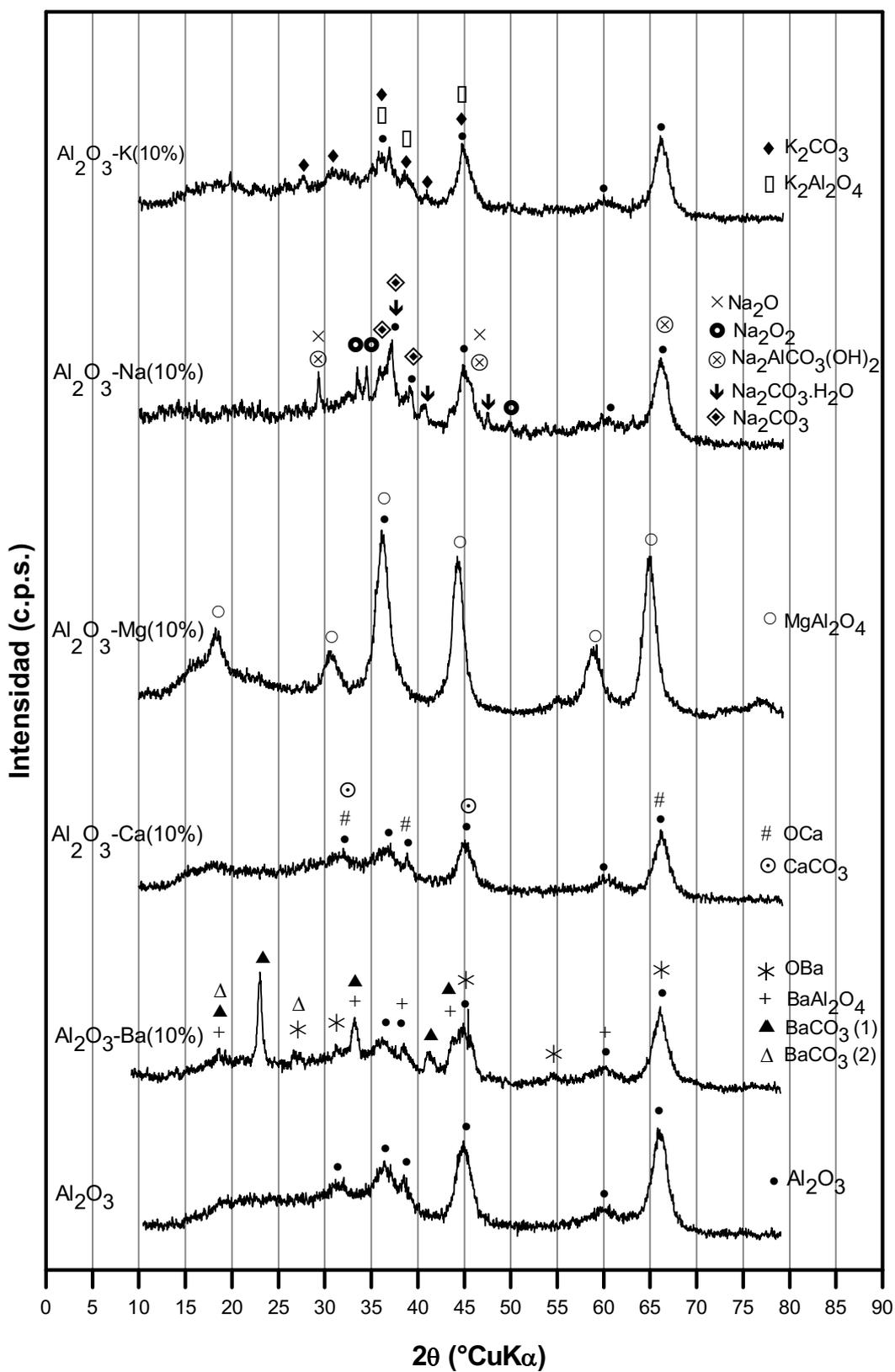


Figura III.1.: Difracción de Rayos X de soportes dopados con distintos metales A/AT al 10%. (1) ortorrómbico, (2) monoclinico.

El soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}(10\%)$ mostró prácticamente que la totalidad de los picos corresponden a MgAl_2O_4 de simetría cúbica (espinela) (JCPDS 21-1152), siendo el resultado coincidente con los de Z. Hou y colab. [16] y S.A. Bocanegra y colab. [17]. Se obtuvieron señales muy cristalinas, como se observa en la Figura III.1. Comparando con el difractograma de $\text{MgAl}_2\text{O}_4(*)$ (Figura III.2.) obtenido por S.A. Bocanegra y colab. [17], todos los picos correspondientes a $\text{MgAl}_2\text{O}_4(*)$ coinciden con los del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}(10\%)$. En el trabajo de S.A. Bocanegra y colab. [17] el $\text{MgAl}_2\text{O}_4(*)$ fue sintetizado por el método de coprecipitación ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y solución de amoníaco), seguido de una calcinación en flujo de aire a 800°C durante 4 h.

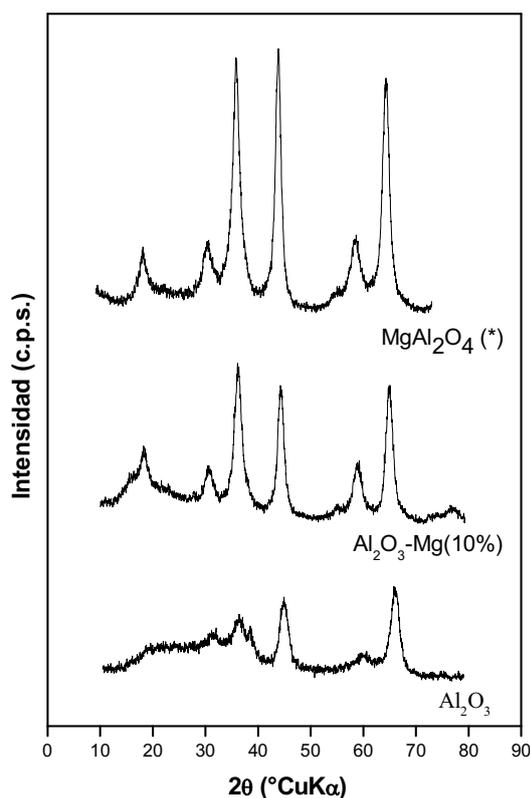


Figura III.2.: Difracción de Rayos X del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}(10\%)$ comparado con el de $\text{MgAl}_2\text{O}_4(*)$ publicado por S.A. Bocanegra y colab. [17]

Cuando el soporte se dopó con 10% de Na, se detectaron cristales de Na_2CO_3 (JCPDS 18-1208), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ortorrómbico (thermonatrite) (JCPDS 08-0448), $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ ortorrómbico (dawsonite) (JCPDS 19-1175), Na_2O_2 hexagonal (JCPDS 09-0075) y Na_2O cúbico (JCPDS 03-1074).

Por último, para el soporte con una carga de K del 10%, se detectaron, además de las señales de gamma-alúmina, K_2CO_3 monoclinico (JCPDS 16-0820) [18] y $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ [19].

En general se puede decir que para los soportes de alúmina dopados con Ca, Ba, Na y K, se mantuvo la estructura de la gamma-alúmina, con presencia de diferentes compuestos (óxidos, aluminatos, carbonatos). El soporte que fue modificado es el de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado con Mg, en donde se ha producido una modificación de fase transformándose principalmente en una estructura de aluminato de Mg.

III.3. Superficie específica y volumen de poro

La determinación de la superficie específica y del volumen de poro de los distintos soportes se realizó por medio de la adsorción de N_2 , siguiendo la técnica que se indica en el Capítulo II.

En la Tabla III.1. se informan los valores de superficie específica y volumen de poro de los soportes dopados con 1% de metales alcalinos y metales alcalinotérreos (A/AT), calcinados a 800°C .

Los valores de superficie específica y de volumen de poro de los distintos soportes calcinados a 800°C y dopados con 1% de metales A/AT resultaron próximos a los de la alúmina, indicando que el agregado de los metales alcalinos no modificó sustancialmente las propiedades texturales del soporte. La distribución de diámetros de poro fue amplia en todos los casos, abarcando tamaños entre 3 y 25 nm.

Tabla III.1.: Superficie específica (S_g) y volumen de poro (V_g) de los soportes dopados con 1% de metales A/AT, calcinados a 800°C

Soporte	S_g ($m^2 g^{-1}$)	V_g ($cm^3 g^{-1}$)
Al_2O_3	190	0,500
Al_2O_3 -Ba(1%)	181	0,521
Al_2O_3 -Ca(1%)	178	0,517
Al_2O_3 -Mg(1%)	166	0,450
Al_2O_3 -Na(1%)	176	0,531
Al_2O_3 -K(1%)	176	0,491

Cuando se aumentó el contenido de metales A/AT a 5 y 10%, la superficie específica disminuyó notoriamente para los metales alcalinos y en menor medida para los metales alcalinotérreos, como se puede observar en la Tabla III.2.

Tabla III.2.: Superficie específica (S_g) y volumen de poro (V_g) de los soportes dopados con 5 y 10% de metales A/AT, calcinados a 800°C

Soporte	x=5%		x=10%	
	S_g ($m^2 g^{-1}$)	V_g ($cm^3 g^{-1}$)	S_g ($m^2 g^{-1}$)	V_g ($cm^3 g^{-1}$)
Al_2O_3 -Ba(x)	171	0,481	164	0,444
Al_2O_3 -Ca(x)	141	0,438	156	0,344
Al_2O_3 -Mg(x)	156	0,450	139	0,393
Al_2O_3 -Na(x)	95	0,342	93	0,158
Al_2O_3 -K(x)	120	0,363	111	0,311

Durante el tratamiento en flujo de aire a 800°C los nitratos e hidróxidos de los precursores, con los cuales se dopó el soporte, se eliminaron debido a que se descomponen a la temperatura de calcinación. Por otro lado, según se detalla en el experimento de DRX se observa la formación de señales de carbonatos de los distintos metales A/AT. Se puede afirmar que estos carbonatos están presentes y no se descomponen debido a que en la mayoría de estos compuestos, sus puntos de fusión (BaCO_3 : 811°C, CaCO_3 : 825°C, NaCO_3 : 851°C y KCO_3 : 891°C) son superiores a la temperatura de calcinación 800°C. En cuanto al MgCO_3 , teniendo en cuenta su bajo punto de fusión (350°C), éste se descompone a MgO para luego formar MgAl_2O_4 el cual permanece inalterado ya que su punto de fusión es de 2135°C.

Todo pareciera indicar que, la superficie específica de algunos de los soportes disminuye debido a un efecto adicional de sinterización y no por bloqueo de especies que se puedan fundir durante la calcinación, tal como afirman algunos autores. En este sentido, F.Y Chang y colab. [20,21] y V.K. Diez y colab. [22] sostuvieron que los poros de la alúmina fueron parcialmente bloqueados con partículas fundidas de los metales A/AT involucrados, ya sea en diversos arreglos o en forma dispersa, cuando se los calcina solo a 500°C. Es de destacar que bajo las condiciones de trabajo usadas por estos autores no sería posible encontrar especies que fundan.

En conclusión, los resultados muestran que las propiedades texturales de las alúminas dopadas con metales alcalinotérreos no se modifican sustancialmente, a diferencia de lo que sucede con las alúminas dopadas con metales alcalinos que muestran importantes decrecimientos de la superficie específica y del volumen de poro, principalmente a altos contenidos (10%).

III.4. Desorción a Temperatura Programada (DTP)

A fin de determinar el grado de basicidad de los diferentes soportes, se recurrió a experimentos de Desorción a Temperatura Programada de CO_2 preadsorbido (DTP) [23].

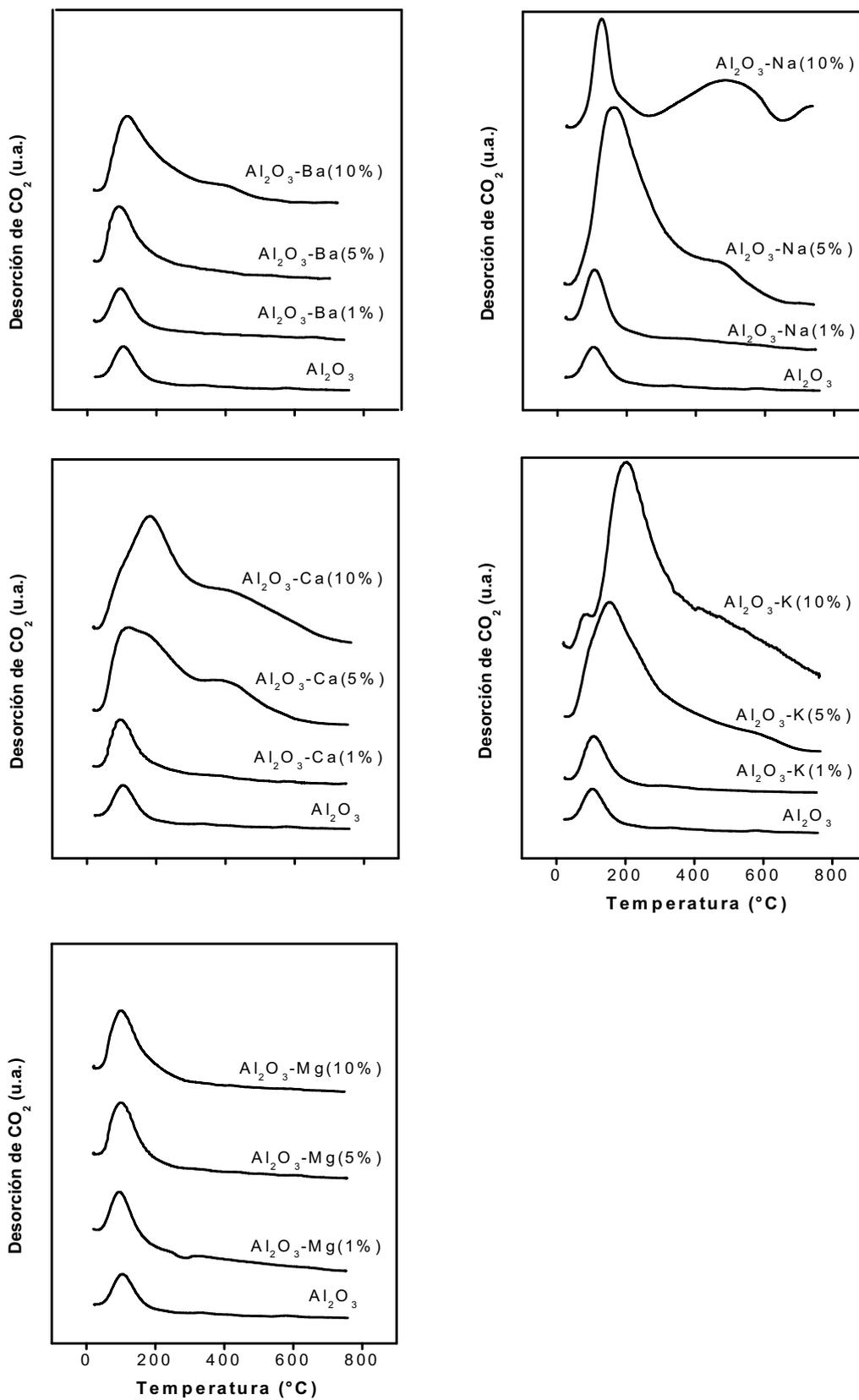


Figura III.3.: Perfiles de Desorción a Temperatura Programada de CO₂ de soportes dopados con distintas cantidades de metales A/AT

Se ensayaron todos los soportes promovidos con 1, 5 y 10% de los metales alcalinotérreos Ba, Ca y Mg y de los metales alcalinos Na y K, tomando siempre como referencia la Al_2O_3 pura. Los resultados se encuentran plasmados en la Figura III.3.

A partir de la Figura III.3., se puede observar que no hay modificaciones importantes en los perfiles de DTP de CO_2 cuando la concentración de metales alcalinos o alcalinotérreos es de 1%. Los mayores cambios aparecen a las mayores concentraciones de los dopantes.

Al hacer un estudio comparativo de los soportes con un 10% de metal alcalino/alcalinotérreo se observa un ensanchamiento del pico principal y un corrimiento del máximo a mayores temperaturas, cercanas a los 200°C , esto sucede en los casos de alúmina dopadas con Ca, K y Ba y en menor medida con el Na(5%). También, se produce un cambio en la distribución de la fuerza básica como en el caso del Na(10%), donde a altas temperaturas ($400\text{-}600^\circ\text{C}$) la concentración de sitios básicos muy fuertes es muy importante. En el caso del Ca aparecen sitios básicos medianamente fuertes.

En resumen, cuando la densidad de los sitios básicos es muy baja (solo habría sitios débiles y de mediana fuerza básica), el CO_2 desorbe a temperaturas menores de 200°C . Si además de estos dos tipos de sitios, hay presentes sitios más fuertes, éstos desorben a temperaturas mayores a los 200°C , como en el caso de Ba (10%); Ca, Na y K (5 y 10%) produciéndose el ensanchamiento y corrimiento del pico principal hacia mayores temperaturas [24].

Esto demuestra que el agregado de metales alcalinos o alcalinotérreos a la alúmina genera una importante cantidad de centros básicos de distinta naturaleza, los cuales aumentan considerablemente con el incremento del porcentaje de dichos metales, observándose un importante ensanchamiento de los picos, corrimiento de los mismos y aparición de señales a altas temperaturas. Por el contrario, cabe señalar que existe poca modificación en el perfil de DTP de CO_2 para el Al_2O_3 -Mg dopado con diferentes concentraciones (1, 5 y 10%), lo cual se explica por el hecho de que el aluminato de magnesio que se forma tiene carácter neutro desde el punto de vista ácido – base [8,17,25].

III.5. Reacción de deshidratación de 2-propanol

Para caracterizar la acidez-basicidad de los soportes y obtener mayor información, se llevó a cabo la reacción de deshidratación de 2-propanol, teniendo en cuenta que la deshidratación de alcoholes es una buena medida para caracterizar el carácter ácido-base de los materiales.

Los soportes tratados con metales A/AT fueron testeados en la reacción de deshidratación de 2-propanol para determinar si ocurre una modificación en las propiedades originales ácido-base de la γ -Al₂O₃. El 2-propanol experimenta dos procesos de reacción paralelos sobre catalizadores ácidos-básicos, la reacción de deshidratación para obtener propileno y diisopropil éter, la cual se lleva a cabo solo sobre sitios ácidos, y la reacción de deshidrogenación para obtener acetona como ya se ha mencionado en el Capítulo II. Esta última reacción sigue un mecanismo concertado que requiere de la presencia simultánea de sitios ácidos y básicos [26].

La Figura III.4. muestra la conversión total de 2-propanol sobre muestras de alúmina y de alúmina dopada con metales alcalinotérreos, en tanto que la Figura III.5. muestra la conversión total de 2-propanol sobre alúmina y alúmina dopada con metales alcalinos. Estudios previos de los espectros de IR de piridina adsorbida sobre γ -Al₂O₃ revelaron que los sitios Brønsted no están presentes sobre la superficie después de la calcinación [27,28]. Por consiguiente, la actividad medida de la conversión de 2-propanol puede ser relacionada con la concentración de sitios ácidos Al³⁺ de Lewis tetragonal en lo que se refiere a sus características ácidas [27,29-32]. Con respecto a la alúmina sin dopar, ésta tiene una importante acidez tipo Lewis [33], y el 2-propanol se convierte sobre estos sitios a propileno y diisopropil éter a 300°C [26,34]. También debe tenerse en cuenta que en aquellos materiales con sitios ácidos y básicos puede formarse acetona por deshidrogenación concertada del alcohol.

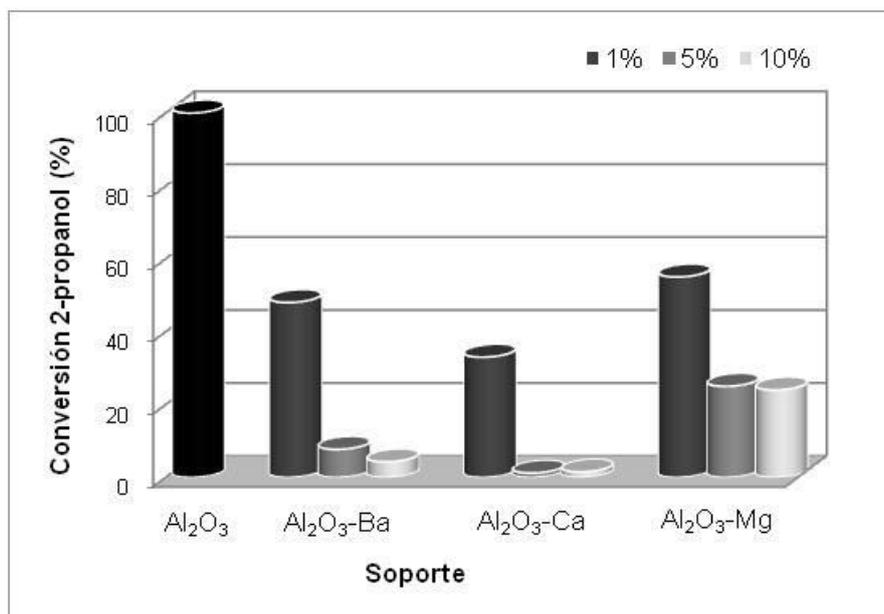


Figura III.4.: Conversión de 2-propanol para soportes de alúmina con distintas cantidades de metales alcalinotérreos

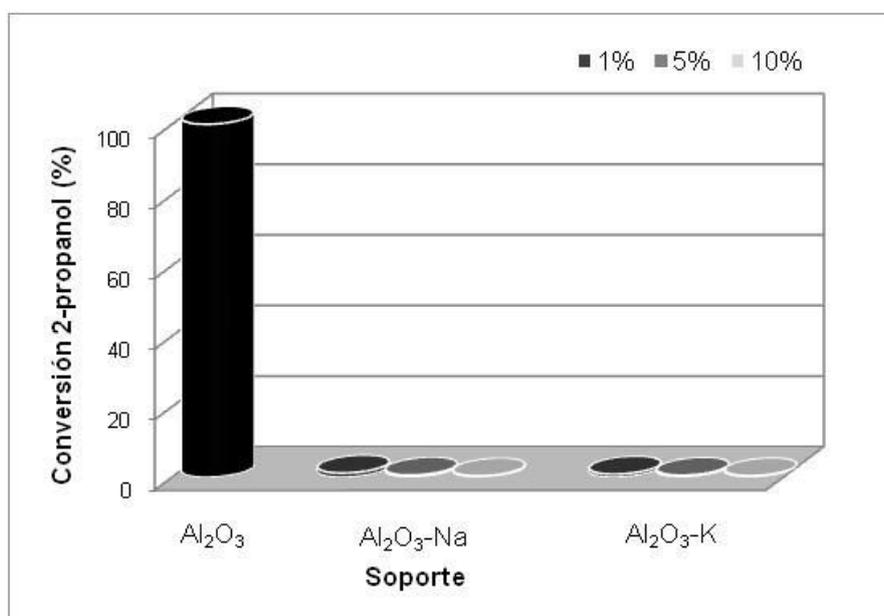


Figura III.5.: Conversión de 2-propanol para soportes de alúmina con distintas cantidades de metales alcalinos

Con respecto a la distribución de productos, la Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}(1\%)$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(1\%)$ producen exclusivamente propileno, mientras que la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ba}(1\%)$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ca}(1\%)$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}(1\%)$ producen 98% de propileno y 2% de diisopropil éter. Los soportes con 5% y 10% de A/AT forman solamente propileno y nada de diisopropil éter.

En todos los casos cuando se incrementa la cantidad de dopante se observa una disminución en la conversión total de 2-propanol respecto al soporte sin dopar.

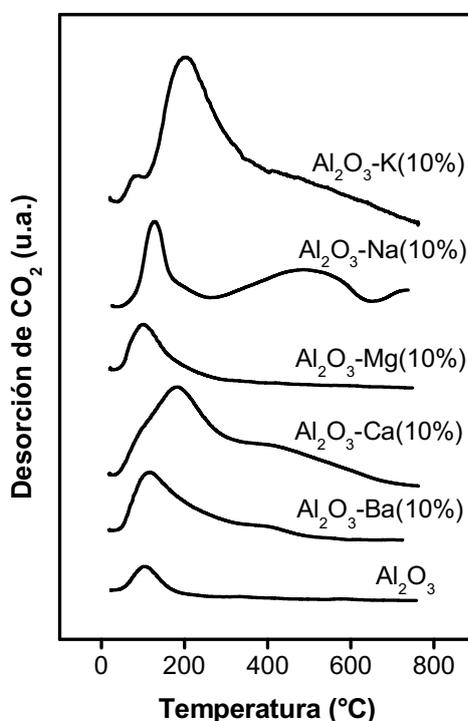


Figura III.6.: Perfiles de Desorción a Temperatura Programada de CO_2 de muestras con 10% de metales A/AT

Hay que destacar que hay una disminución drástica de la conversión total de 2-propanol cuando la alúmina se dopa con 1% de metales alcalinos, hasta hacerse despreciable para concentraciones de 5 y 10% (Figura III.5.), lo que

indica la ausencia de sitios ácidos. En estos casos de alúminas dopadas con Na (10%) y K (10%), las curvas de DTP de CO₂ (Figura III.6.) muestran una alta basicidad de los soportes, si se los compara con la alúmina dopada con los metales alcalinotérreos en la misma concentración.

Con respecto a las alúminas dopadas con metales alcalinotérreos, se observa una disminución de la conversión total de 2-propanol, la cual es más pronunciada a medida que aumenta su concentración (Figura III.4.). A fines comparativos, se puede decir que el agregado de la misma concentración de alcalinotérreos produce una disminución menos marcada en la acidez del soporte comparado con los alcalinos.

Los resultados anteriores muestran que los metales alcalinotérreos (Ba, Ca y Mg) inhiben parcialmente la acidez de la alúmina, mientras que los alcalinos como, el Na y el K envenenan casi totalmente los sitios ácidos de la γ -Al₂O₃. En consecuencia la tendencia decreciente de la acidez en los diferentes soportes es:



En general, el Na y el K tienen mayor poder de envenenamiento de los sitios ácidos, lo cual queda demostrado por su conversión de 2-propanol despreciable. Estos resultados son concordantes con los de G. García Cortez y colab. [35], quienes encontraron además que existe una correlación de la inhibición de la acidez con el radio iónico de los metales alcalinos. En efecto estos autores encontraron que el K (que posee un mayor radio iónico) envenena la acidez en mayor medida que el Na (de menor radio iónico).

III.6. Conclusiones

En general se puede decir que para los soportes de alúmina dopados con Ca, Ba, Na y K, después del tratamiento de calcinación a 800°C, se conservó la estructura de la gamma alúmina, con la presencia adicional de diferentes

compuestos (óxidos, aluminatos, carbonatos). El soporte que se modificó por el tratamiento es el de alúmina dopado con Mg, en donde se produjo una modificación de fase transformándose principalmente en una estructura de aluminato de Mg.

El agregado de 1% de metales A/AT no modificó sustancialmente las propiedades texturales del soporte, pero cuando dicho contenido se aumentó a 5 y 10%, la superficie específica disminuyó drásticamente para los metales alcalinos y levemente para los metales alcalinotérreos, concluyéndose que la superficie específica de algunos de los soportes disminuyó debido a un efecto adicional de sinterización y no por bloqueo de especies debido a la fusión de compuestos durante la calcinación.

Por otro lado, el agregado de cantidades mayores al 1% de metales alcalinos o alcalinotérreos a la alúmina generó centros básicos, los cuales aumentaron considerablemente con el incremento del porcentaje de dichos metales, observándose un importante ensanchamiento de los picos, corrimiento de los máximos hacia mayores temperaturas y aparición de nuevas señales a altas temperaturas en los perfiles de DTP de CO_2 . En el caso de la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ (10%) se produjo un cambio en la distribución de la fuerza básica, detectándose la presencia de sitios básicos muy fuertes que desorbieron a muy altas temperaturas (400-600°C).

De acuerdo a la reacción de deshidratación de 2-propanol, los metales alcalinotérreos (Ba, Ca y Mg) inhibieron parcialmente la acidez de la alúmina y aumentaron dicha inhibición a medida que el contenido de metal aumentó, mientras que los alcalinos como, el Na y el K envenenaron totalmente los sitios ácidos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, incluso a bajas cargas (1%).

III.7. Bibliografía

- [1] O.V. Buyevskaya, K. Walter, D. Wolf, M. Baerns, *Catal. Lett.* 38 (1996) 81.
- [2] J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.* 171 (1997) 279-286.
- [3] A.D. Ballarini, S.R. de Miguel, E.L. Jablonsky, O.A. Scelza, A.A. Castro, *Catal. Today* 107-108 (2005) 481-486.
- [4] A. Ballarini, F. Basile, P. Benito, I. Bersani, G. Fornasari, S. de Miguel, S.C.P. Maina, J. Vilella, A. Vaccari and O.A. Scelza, *Appl. Catal. A: General* 433-434 (2012) 1-11.
- [5] A. Nandini, K.K. Pant, S.C. Dhingra, *Appl. Catal. A: General* 290 (2005) 166-174.
- [6] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martínez, M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. A: General*, 301 (2006) 9–15.
- [7] B. Nematollahi, M. Rezaei, M. Khajenoori, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 2969-2978.
- [8] D.C. Carvalho, H.S.A. de Souza, J.M. Filho, A.C. Oliveira, A. Campos, E.R.C. Milet, F.F. de Sousa, E. Padron-Hernandez, A.C. Oliveira, *Appl. Catal. A: General* 473 (2014) 132-145.
- [9] K. Lertwittayanon, D. Atong, P. Aungkavattana, T. Wasanapiarnpong, S. Wada, V. Sricharoenchaikul, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 12277–12285.
- [10] Zou, X. Ge, J. Shen, *Thermochimica Acta* 397 (2003) 81-86.
- [11] Y. Zhu, X. Wang, A. Wang, G. Wu, J. Wang, T. Zhang, *J. Catal.* 283 (2011) 149-160.
- [12] I. Malpartida, M.A. Larrubia Vargas, L.J. Alemany, E. Finocchio, G. Busca, *Appl. Catal. B: Env.* 80 (2008) 214-225.
- [13] X. Wang, Y. Yu, H. He, *Appl. Catal. B: Env.* 100 (2010) 19-30.
- [14] L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, *Catal. Today* 96 (2004) 43-52.
- [15] tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21669/capitulo4.pdf.
- [16] Z. Hou, T. Yashima, *Appl. Catal. A: General* 261 (2004) 205-209.

- [17] S.A. Bocanegra, A.D. Ballarini, O.A. Scelza, S.R. de Miguel, *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 534-541.
- [18] T. Rojac, M. Kosec, B. Malič, J. Holc, *Science of Sintering*, 37 (2005) 61-67.
- [19] Y. Zhang, Y. Zhang, J. Xu, C. Jing, F. Zhang, *Termochimica Acta* 468 (2008) 15-20.
- [20] F. Chang, M. Wey, J. Chen, *J. Hazardous Materials* 156 (2008) 348-355.
- [21] F. Chang, J. Chen, M. Wey, *Fuel* 89 (2010) 1919-1927.
- [22] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *Catal. Today* 63 (2000) 53-62.
- [23] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, J. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Molecular Catal. A: Chemical* 218 (2004) 81-90.
- [24] A. Ballarini, C. Virgens, M. Rangel, J. Di Cosimo, J. Grau, S. De Miguel, XV Congreso Argentino de Catálisis-4^{to} Congreso de Catálisis del Mercosur, (2007), La Plata, Argentina.
- [25] M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, Z.F. Yan, *J. Nat. Gas Chem.* 15 (2006) 327-334.
- [26] A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* 131 (1991) 190-198.
- [27] A.A. Castro, *Catal. Lett.* 22 (1993) 123-133.
- [28] E.P. Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371-379.
- [29] G. Garcia Cortez, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, A.A. Castro, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 53 (1992) 177-180.
- [30] G. Garcia Cortez, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, A.A. Castro, *Actas of the XIII Simposio Iberoamericano de Catalisis*, vol. 1, Segovia, 1992, pp. 6–10.
- [31] S. de Miguel, O. Scelza, A. Castro, *Top. Catal.* 1 (1994) 87-94.
- [32] R. Fiedorow, I. Dalla Lana, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2779-2782.
- [33] G. Fagherazzi and F. Garbassi. *J. Appl. Cryst.* 5 (1971) 18.
- [34] S.R. de Miguel, A. Caballero-Martinez, A.A. Castro, O.A. Scelza, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 65 (1996) 131-136.
- [35] G. García Cortez, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, 1992.

Capítulo IV

***REACCIÓN DE REFORMADO SECO DE
METANO***

IV.1. Introducción

En este capítulo se estudia el comportamiento catalítico en reformado seco de los catalizadores de Ru e Ir soportados sobre alúminas promovidas con metales alcalinos (Na o K) y metales alcalinotérreos (Mg, Ca o Ba).

La reacción de reformado de metano con CO₂ o reformado seco de metano es una alternativa para la producción de gas de síntesis (H₂ + CO), proceso que utiliza como reactivos CH₄ y CO₂ que provocan efecto invernadero, por lo cual sería muy favorable desde el punto de vista ambiental su transformación en productos beneficiosos.

El comportamiento de los catalizadores metálicos soportados en la reacción de reformado de metano con CO₂ depende de varios factores interrelacionados, tales como la naturaleza del metal, el tamaño de la partícula metálica, el tipo de soporte y las características de la interfase metal-soporte según se ha reportado en muchos trabajos [1-5].

Todos los catalizadores, previamente reducidos, se ensayaron en un equipo continuo de reformado seco de metano donde ocurre la siguiente reacción:



Esta reacción está acompañada por varias reacciones, tal como la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua o “reacción inversa de Water Gas-Shift” (Reverse Water Gas-Shift - RWGS), la cual puede modificar la relación H₂/CO obtenida por la reacción de reformado seco:



y las reacciones indeseables de formación de carbón, tales como el craqueo de metano (3), la desproporción de CO, también llamada reacción de Boudouard (4) y la reacción de reducción del CO (5) [6]:





La formación de carbón puede causar severos problemas operacionales en estos 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.

IV.1.1. Termodinámica de la reacción de reformado seco con CO₂

De acuerdo a los principios termodinámicos [7], cuando la variación de la energía libre de Gibbs de una reacción (ΔG°) es negativo, la reacción es espontánea. No obstante, para ΔG° positivo, la reacción es termodinámicamente limitada. En la Figura IV.1. se observa que tanto la reacción de reformado seco con metano como la reacción de desproporcionamiento de CH₄ y la “reacción inversa de Water Gas-Shift” se ven favorecidas con el aumento de la temperatura. Sin embargo la reacción de Boudouard se ve favorecida con la disminución de la temperatura.

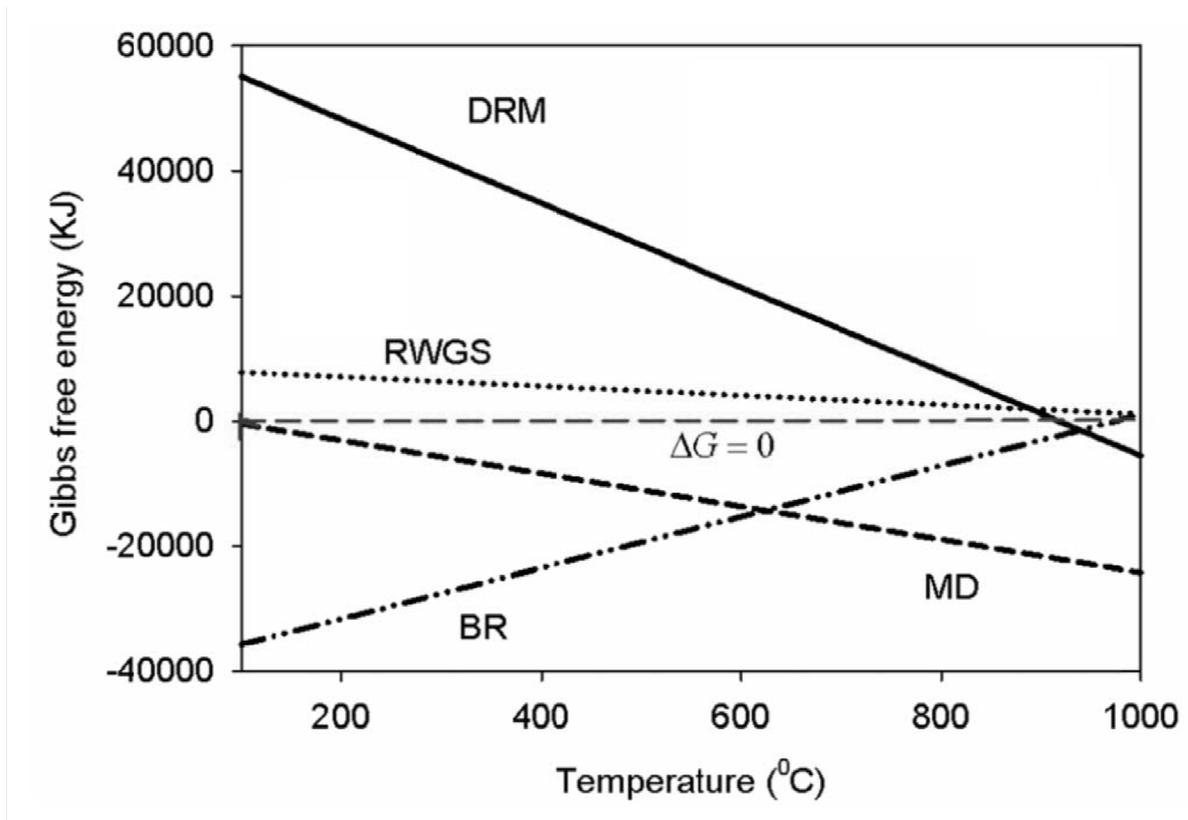


Figura IV.1.: Variación de la energía libre de Gibbs con la Temperatura para la reacción de reformado metano con CO_2 (DRM), reacción inversa de gas de agua (RWGS), reacción de Boudouard (BR) y reacción de descomposición de metano (MD) [8]

La reacción de reformado de metano con CO_2 (1) es una reacción fuertemente endotérmica, más aún que el reformado de metano con vapor (206 kJ mol^{-1}) por lo que requiere trabajar a altas temperaturas de reacción para favorecer el equilibrio termodinámico [9]. El aumento de la temperatura la favorece termodinámicamente como se observa en la Figura IV.2. para reacciones endotérmicas reversibles típicas.

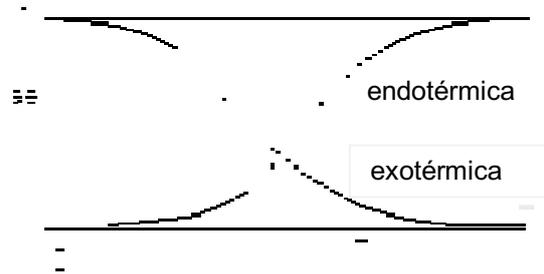


Figura IV.2.: Conversión de equilibrio vs Temperatura para reacciones exotérmicas y endotérmicas reversibles [10]

A una temperatura fija y teniendo en cuenta que la reacción de reformado seco de metano (1) es una reacción con aumento del número de moles (relación de alimentación CH_4/CO_2 igual a la unidad), esta reacción se favorece a muy bajas presiones [11], razón por la cual la reacción se llevará a cabo a presión atmosférica.

La reacción inversa de desplazamiento con vapor de agua (2) es endotérmica y se ve favorecida a altas temperaturas [12,13]. La estequiometría de la reacción (1) indica una relación teórica de H_2/CO igual a uno [14], pero la participación de la “reacción inversa de Water Gas-Shift” (RWGS) (2) sería la responsable de la disminución de esta relación H_2/CO a valores menores. Esta reacción (RWGS) consume parte del H_2 producido en el reformado seco, el cual reacciona con el CO_2 produciendo más CO y agua.

Por otra parte, es probable la formación de depósitos carbonosos a causa de la reacción de Boudouard (4) cuando la reacción se lleva a cabo a temperaturas inferiores de 700°C bajo condiciones estequiométricas. No obstante, a altas temperaturas se produce la gasificación de carbón con CO_2 , es decir, la reacción inversa de Boudouard (6):



Pero además, a elevadas temperaturas, la desproporción del metano (3) produce deposición de carbón [13,15,16]

El desafío es promover la reacción de reformado de metano con CO_2 (1) con la mínima o nula deposición de carbón ocasionada por la reacción (3) o por la reacción (4) en zonas más frías del reactor. Además, considerando que la relación molar H/C de la alimentación es baja en esta reacción, la deposición de coque tiende a incrementarse. Se ha observado que siempre se produce H_2O en este sistema de reacción debido a la reacción RWGS, y su concentración aumentaría tanto como se aumentaría la concentración de CO_2 en la alimentación. La formación de agua conduce a una disminución en la concentración de H_2 respecto de CO . Por ende, incrementar la concentración de CO_2 en la alimentación podría suprimir la formación de carbón a bajas temperaturas [13].

IV.1.2. Termodinámica de equilibrio. Distribución de reactivos 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 IV.3.

Estos cálculos fueron hechos mediante la minimización de la energía libre basados sobre 1 kmol de cada uno de los reactivos CH_4 y CO_2 forzando a la fase gaseosa que contiene H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , y H_2 [8]. Los resultados muestran que los gases CH_4 y CO_2 decrecen con un simultáneo incremento de los productos (CO , H_2) por encima de los 300°C . La Figura IV.3. también muestra que la termodinámica de equilibrio de reactivos y productos no cambia significativamente a muy altas temperaturas. Esto sugiere que el reformado de metano se podría desarrollar a la temperatura de aproximadamente $750\text{-}800^\circ\text{C}$, donde la conversión de los reactivos y el rendimiento de H_2 y CO tienden a ser máximos.

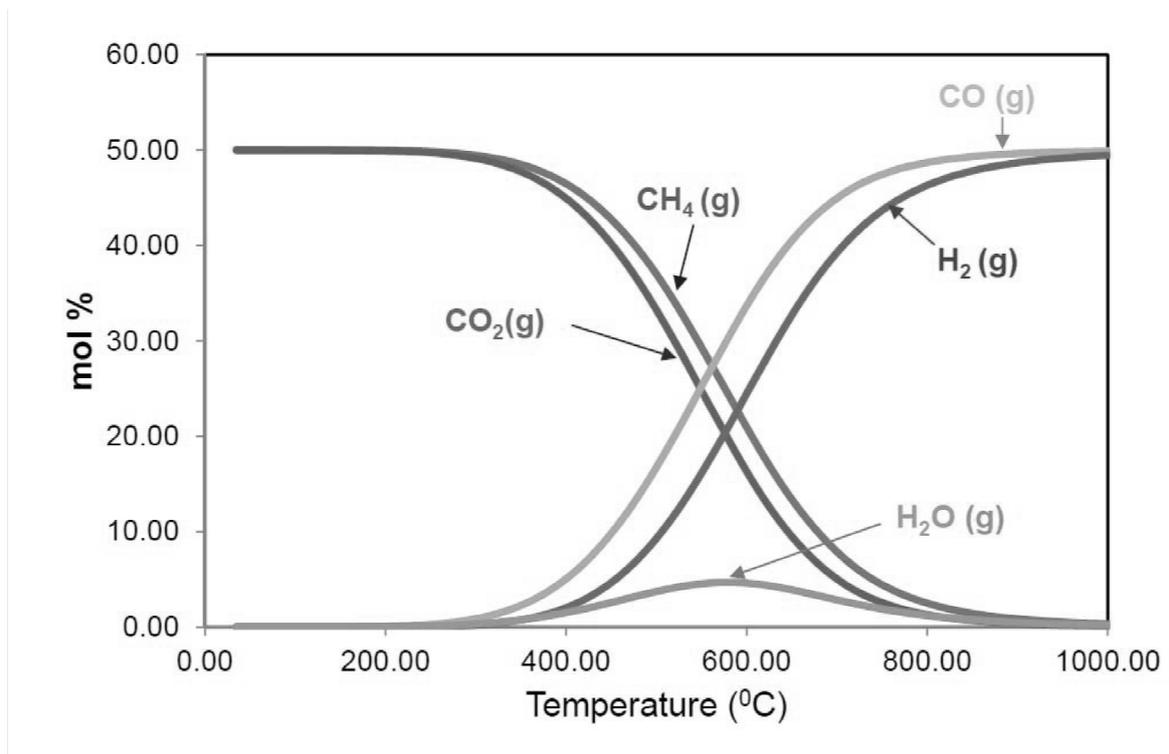
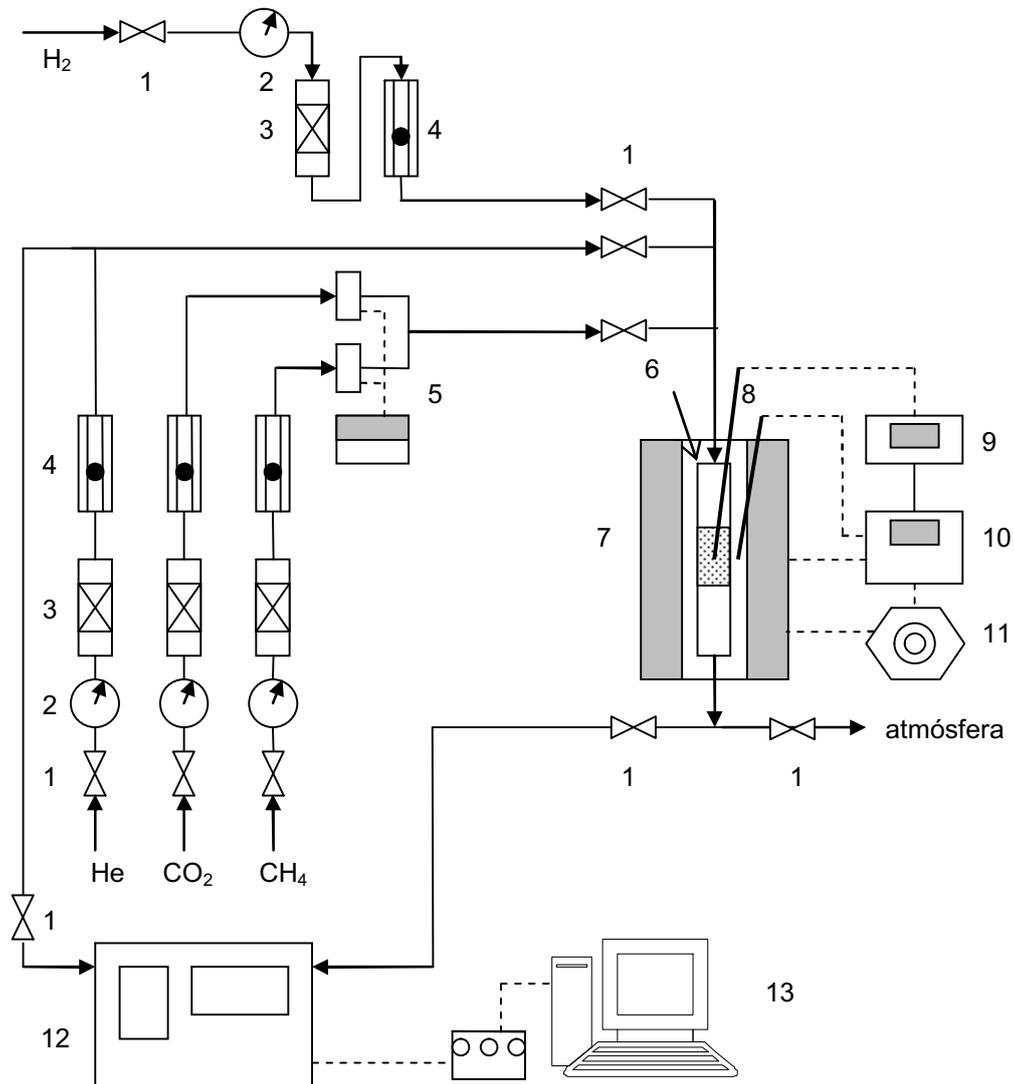


Figura IV.3.: Composición de equilibrio con la temperatura predicha por el software HSC Chemistry considerando 1 kmol de reactivos (CH_4 y CO_2) a 1 bar de presión [8]

IV.2. Sistema de reacción de reformado seco de metano

Para evaluar el comportamiento de los diferentes catalizadores frente a la reacción de reformado seco de metano, se realizaron ensayos en el sistema reaccionante que se muestra en las Figuras IV.4.a. y IV.b. Dicho equipamiento consta de cuatro fuentes de suministro de gases, H_2 para la reducción de los catalizadores a 750°C , He usado como “carrier” en el cromatógrafo y, CH_4 y CO_2 que son los gases reactivos. Todas las líneas de gases están equipadas con desecador, válvulas, manómetros, rotámetros (H_2 y He) y controladores de flujo másico (CH_4 y CO_2).



Referencias:

- | | |
|---|--|
| 1: Válvula de cierre | 8: Termocupla |
| 2: Manómetro | 9: Termómetro |
| 3: Desecador | 10: Controlador de temperatura |
| 4: Rotámetro | 11: Varivolt |
| 5: Sistema de Controlador de flujo
másico (CO ₂ y CH ₄) | 12: Cromatógrafo gaseoso-TCD |
| 6: Reactor | 13: Interfase y PC (adquisición
de datos) |
| 7: Horno eléctrico | |

Figura IV.4.a.: Diagrama del equipo de reformado seco de metano

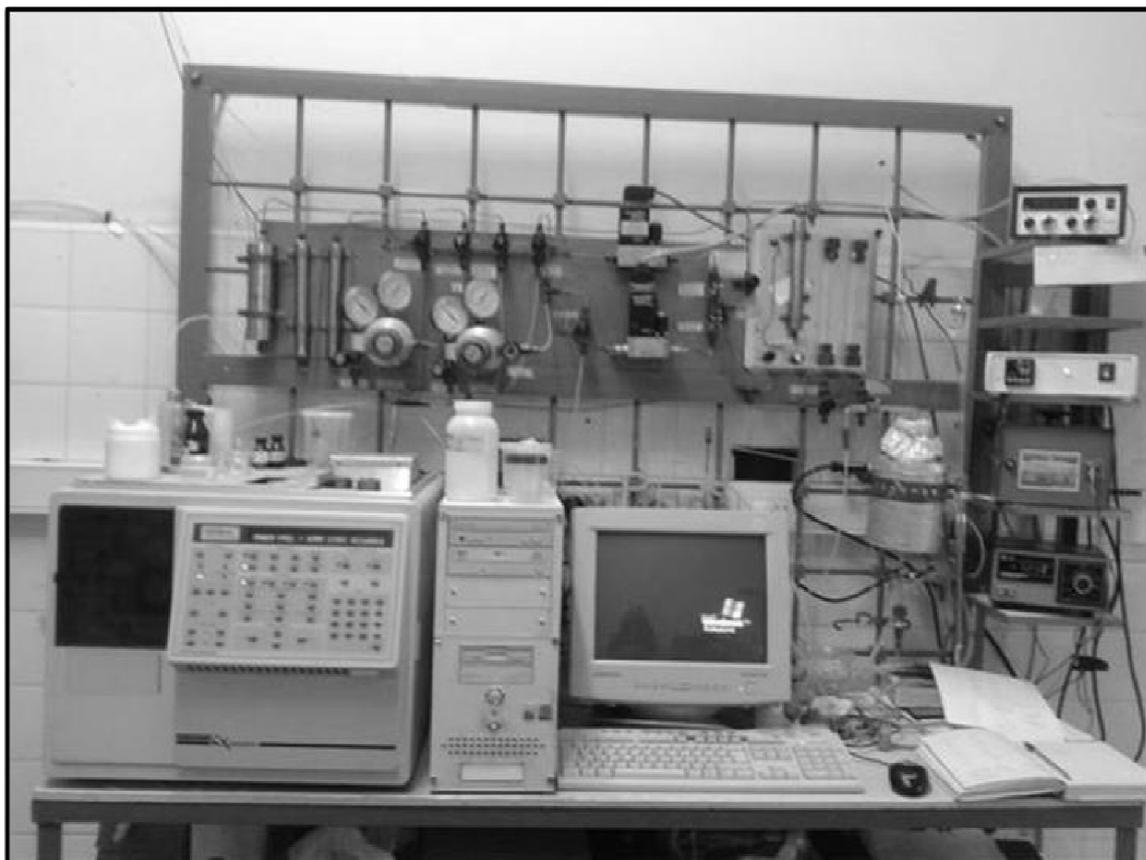


Figura IV.4.b.: Fotografía del equipo de reformado seco de metano utilizado

El reformado de CH_4 con CO_2 es una reacción fuertemente endotérmica por lo que se debe llevar a cabo a temperatura elevada para obtener una conversión aceptablemente alta [17,18]. Por ello se eligió una temperatura de reacción de 750°C . La reacción se mantuvo a presión atmosférica, con una relación molar de CH_4/CO_2 igual a la unidad y una corriente de alimentación de CH_4 y CO_2 de 10 mL min^{-1} cada una. Los flujos de cada gas son regulados por un controlador de flujo másico Brooks (modelo 5876). Se utilizó un reactor de lecho fijo, consistente en un tubo de cuarzo de 10 mm de diámetro interno calefaccionado por un horno eléctrico, cuyo control se hace por medio de un controlador Omega, un varivolt y termocuplas tipo K que se halla en contacto con el centro del horno y el lecho catalítico (200 o 50 mg de catalizador según las distintas experiencias) ubicado en la parte central del reactor. Los catalizadores,

secados y calcinados en flujo de aire a 500°C durante 3 h se redujeron con H₂ “in situ” previo a la reacción.

El análisis de los productos H₂ y CO, y de los reactivos no convertidos, CH₄ y CO₂ se hizo por cromatografía de gases usando un cromatógrafo Varian Star 3400 CX con una columna Supelco Carboxen Plot 1006 de 30 m x 0,53 mm y con un detector de conductividad térmica conectado en línea con el reactor, usando He como gas de transporte. Los datos fueron adquiridos por una interface 24CR2 y procesados finalmente en una computadora.

IV.3. Catalizadores de Ru e Ir con 1% de metal noble

IV.3.1. Estudio de los catalizadores en condiciones cercanas al equilibrio

Los catalizadores de Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT(1%) e Ir(1%)/Al₂O₃-A/AT(1%), siendo A/AT: Na, K, Ba, Ca o Mg, previamente reducidos a 750°C durante 5 y 2 h “in situ”, respectivamente, se ensayaron en el equipo continuo de reformado seco de metano. Las experiencias permitieron comparar la actividad y la selectividad de los distintos catalizadores en condiciones cercanas al equilibrio, situación que se logró utilizando una elevada masa de catalizador, 200 mg. En la Tabla IV.1. se detallan las conversiones de CH₄ y CO₂, y la relación molar H₂/CO para los catalizadores conteniendo 1% de Ru y 1% de Ir, respectivamente, soportados sobre alúminas dopadas con 1% de metales alcalinos y alcalinotérreos.

Tabla IV.1.: Conversión de CO₂, conversión de CH₄ y relación molar H₂/CO para la reacción de reformado seco de catalizadores de Ru e Ir (1%) sobre distintos soportes. Masa de catalizador: 200 mg. Tiempo de reducción: Ru: 5 h, Ir: 2h. Tiempo de reacción: 135 min. Temperatura de reacción: 750°C

Catalizador	Conv. CO ₂ (%)	Conv. CH ₄ (%)	Rel. molar H ₂ /CO
Ru(1%)/Al ₂ O ₃	86,1	62,4	0,448
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -Ba(1%)	89,3	67,3	0,482
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -Ca(1%)	87,4	62,7	0,478
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -Mg(1%)	89,8	67,1	0,484
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -Na(1%)	90,9	67,6	0,497
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -K(1%)	91,7	69,7	0,490
Ir(1%)/Al ₂ O ₃	92,2	70,6	0,495
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Ba(1%)	92,5	70,2	0,491
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Ca(1%)	92,0	69,5	0,472
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Mg(1%)	90,5	68,6	0,474
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Na(1%)	95,0	74,0	0,561
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -K(1%)	91,9	69,7	0,479

Es de destacar que los catalizadores con 1% de A o AT muestran un comportamiento catalítico muy similar al de la alúmina, lo cual es esperable ya que el agregado de dichos dopantes en esas concentraciones no alteran demasiado la acidez y alteran muy poco la distribución de la fuerza básica tal como se desprende de los resultados de deshidratación de 2-propanol y DTP de CO₂, tal como se indicó en el Capítulo III. Igualmente puede observarse que en general los catalizadores de Ir soportados presentan conversiones de CO₂ y metano un poco mayores que los catalizadores de Ru soportados. En este sentido, mientras los catalizadores de Ru presentan conversiones de CO₂ entre 86 y 92%, las de los catalizadores de Ir varían entre 90 y 95%. Por su parte, con

respecto a la conversión de metano, la misma varía entre 62 y 70% para los catalizadores de Ru, y entre 68 y 74% para los catalizadores de Ir.

Si bien la estequiometría de la reacción de reformado seco indica una relación teórica de H₂/CO igual a uno, la participación de la “reacción inversa de Water Gas-Shift” (RWGS: CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O) sería la responsable de la disminución de la relación H₂/CO a valores entre 0,45 y 0,56 para los diferentes catalizadores. Esta reacción de RWGS consume parte del H₂ producido en el reformado seco, el cual reacciona con el CO₂ produciendo más CO y agua.

IV.3.2. Análisis del tiempo de reducción para los catalizadores de rutenio

A los efectos de trabajar en condiciones alejadas del equilibrio y a los fines de magnificar las diferencias en el comportamiento catalítico se disminuyó la masa de catalizador a 50 mg.

Asimismo se estudió el efecto del tiempo de reducción en el comportamiento de estos catalizadores de Ru en el reformado seco. Se observó una importante disminución de la conversión de los reactivos cuando se utilizó la misma masa de 50 mg de catalizador y se redujo solamente 2 h (Figuras IV.5. (a) y IV.5. (b).).

Las diferencias encontradas entre las 2 y 5 h de reducción de las muestras con 1% de Ru y 1% de A/AT podrían deberse a una mayor reducibilidad del metal y a la formación de sitios adecuados para la reacción al aumentar el tiempo de reducción. Para estudiar con más detalle el efecto del tiempo de reducción del Ru, se llevó a cabo una experiencia con la misma masa catalítica, pero realizando un tratamiento térmico con He durante 3 h, luego de las 2 h de reducción con H₂, obteniéndose bajas conversiones, similares a la muestra tratada solo con 2 horas de reducción. Esto permitiría demostrar que las conversiones que muestran las Figuras IV.5. (a) y IV.5. (b) no son debidas a un efecto térmico, sino al tratamiento de reducción con H₂. El Ru necesitaría aproximadamente 5 h de reducción para lograr buena actividad, diferencia importante con otros metales nobles, tales como Pt e Ir. Por lo tanto, a partir de dicha conclusión todos los catalizadores de Ru se

redujeron durante 5 h con hidrógeno previo a la reacción.

Se puede observar claramente en las Figuras IV.5. (a) y IV.5. (b) que los catalizadores de Ru cuyos soportes fueron tratados con metales alcalinos (K y Na) presentan las conversiones de CO₂ y de CH₄ más altas. Este mejor comportamiento catalítico de los catalizadores de Ru(1%)/Al₂O₃-Na(1%) y Ru(1%)/Al₂O₃-K(1%) podría estar relacionado con la mayor dispersión metálica, o a un efecto promotor de los metales alcalinos en la interfase metal noble-soporte.

Por otro lado la relación molar H₂/CO se incrementó levemente cuando se aumentó el tiempo de reducción (Figura IV.5. (c)), alcanzando valores entre 0,38 y 0,46.

Por otro lado los catalizadores de Ir(1%)/Al₂O₃-A/AT(1%), con una masa de 50 mg y previamente reducidos en una corriente de H₂ durante 2 y 5 h, se ensayaron en la reacción de reformado seco. En estos casos, se encontró que para tiempos de reducción mayor a 2 h no había cambios en el comportamiento catalítico, tanto en conversión de metano y CO₂ como en la relación molar H₂/CO producida. A diferencia de lo que ocurría con los catalizadores de Ru, los catalizadores de Ir soportados estaban totalmente reducidos luego de un tratamiento con H₂ durante 2 horas. Por consiguiente, para estos catalizadores de Ir se tomó un tiempo de reducción de 2 h.

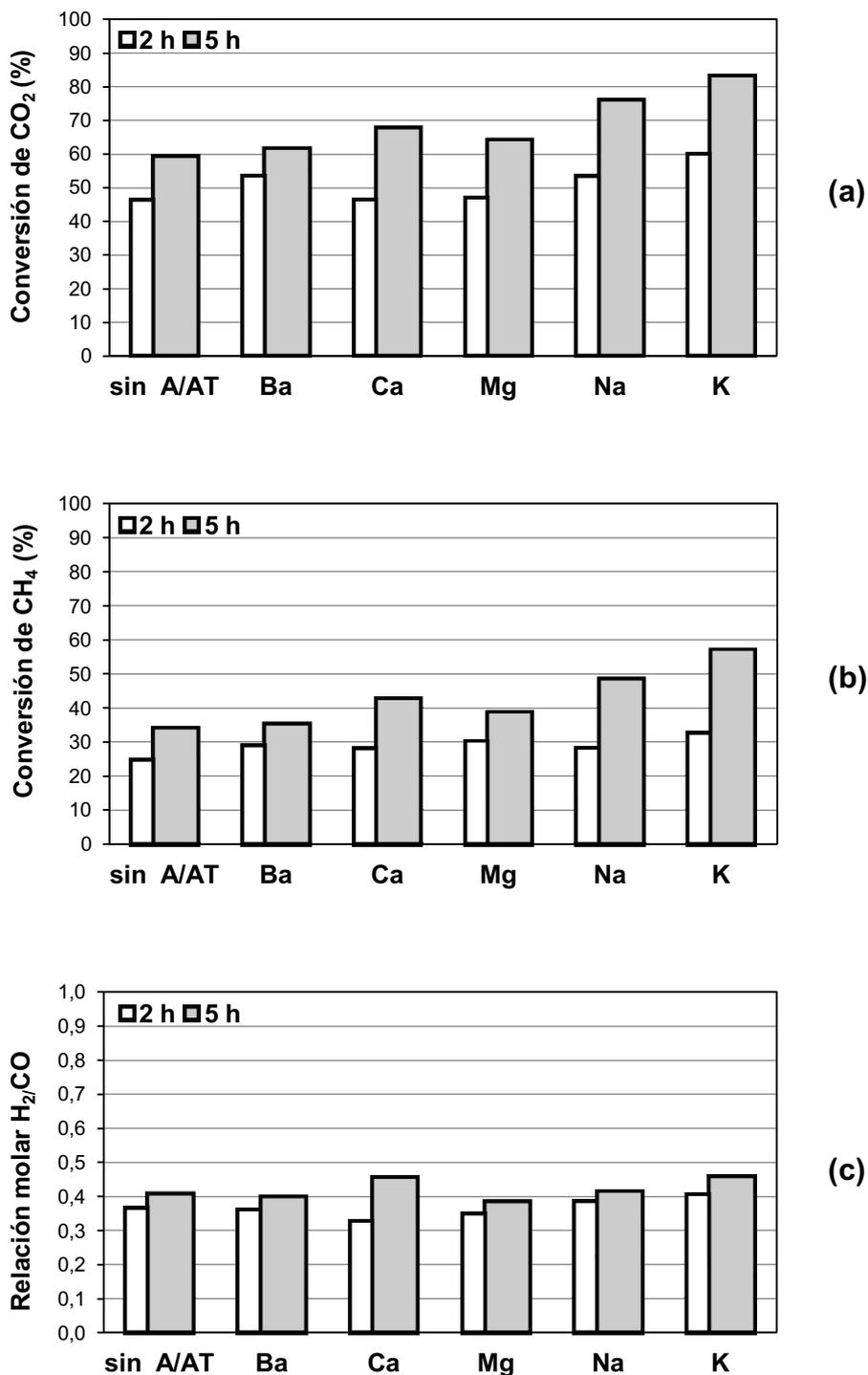


Figura IV.5.: Conversión de CO₂ (a), Conversión de CH₄ (b) y Relación molar H₂/CO (c) de Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT(1%). Masa de catalizador: 50 mg. Tiempo de reducción: 2 y 5 h. Temperatura de reacción: 750°C. Tiempo de reacción: 135 min.

IV.3.3. Estudio de la actividad de los catalizadores de rutenio e iridio en condiciones alejadas del equilibrio

Tal como se mencionó anteriormente, a los efectos de trabajar en condiciones alejadas del equilibrio y de esta manera poder ampliar las diferencias en el comportamiento catalítico entre distintos catalizadores, se disminuyó la masa de catalizador a 50 mg.

Los resultados catalíticos para los catalizadores de Ru(1%) e Ir(1%) soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A/AT}(1\%)$ están indicados en la Figura IV.6., obteniéndose un mejor comportamiento para todos los catalizadores con Ir que con Ru.

Si comparamos las actividades (conversión de CH_4 y de CO_2) de los diferentes catalizadores de Ru entre sí y los de Ir entre sí, se debe mencionar que la presencia de metales alcalinos (Na y K) como promotores es más beneficiosa. En el capítulo anterior se determinó que los soportes de alúmina dopadas con metales alcalinos en una concentración de 1%, la basicidad (ver DTP de CO_2 – Capítulo III) aumenta un poco con respecto a la alúmina sin dopar, mientras que la acidez de estas muestras se hace despreciable. Es decir que los catalizadores preparados sobre soportes dopados con sodio o potasio, que muestran características algo más básicas que la alúmina sin dopar, y sin nada de acidez, presentan un mejor comportamiento catalítico en la reacción de reformado seco. Esto indicaría que hay una influencia de la acidez-basicidad del soporte sobre la interacción metal-soporte, lo cual incidiría en la performance catalítica.

Asimismo cabe destacar que los catalizadores de Ir soportados presentan una mayor relación molar H_2/CO que los catalizadores correspondientes de Ru soportados, lo cual indicaría que el Ru promueve en mayor medida la reacción de RWGS que el Ir, haciendo que disminuya más la relación molar H_2/CO obtenida.

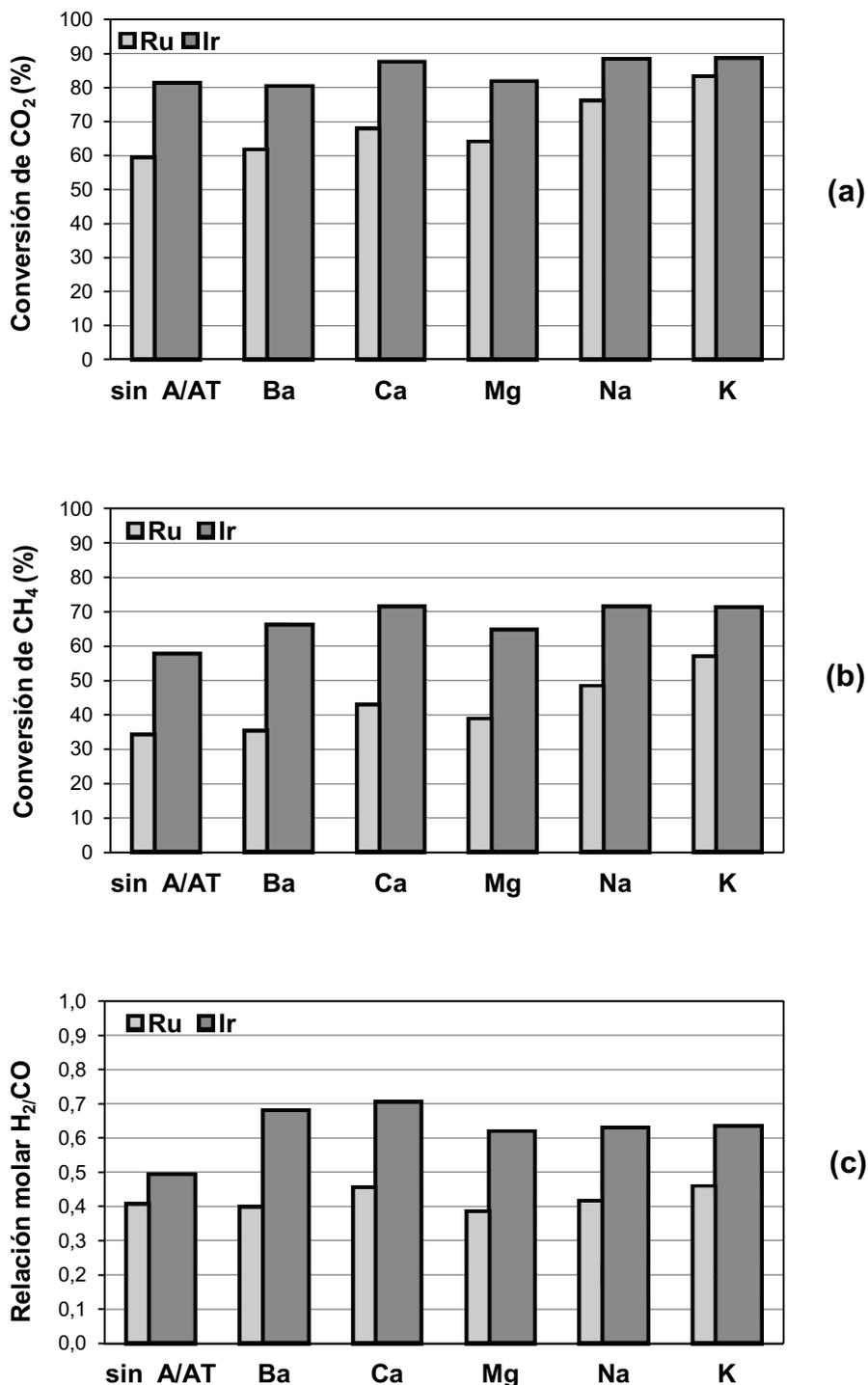


Figura IV.6.: Conversión de CO₂ (a), Conversión de CH₄ (b) y Relación molar H₂/CO (c) de los catalizadores de Ru(1%) vs Ir(1%) soportados sobre Al₂O₃-A/AT(1%). Masa de catalizador: 50 mg. Tiempo de reducción: Ru: 5 h, Ir: 2 h. Temperatura de reacción: 750°C. Tiempo de reacción: 135 min.

Nota: En el anexo se presentan las figuras donde se grafican las conversiones de CO₂ y CH₄ y la relación molar de H₂/CO en función del tiempo de reacción para los distintos catalizadores. Se debe remarcar que los gráficos de barra corresponden a valores promediados.

IV.4. Catalizadores de Ru e Ir con 0,5% de metal noble

El objetivo de estudiar el comportamiento en reacción de catalizadores con menores contenidos de metal noble es determinar si se puede disminuir la carga de metal para abaratar costos, ya que la incidencia de los metales nobles en el precio final del catalizador es muy importante. La Tabla IV.2. muestra los resultados de conversiones de CO₂ y CH₄ para algunos catalizadores con cargas de metales nobles de 0,5 y 1% respectivamente.

Tabla IV.2.: Conversiones de CO₂ y de CH₄ para catalizadores de Ru e Ir con diferentes cargas metálicas (0,5 y 1%) sobre alúminas dopadas con 1% de metal alcalino. Masa de catalizador: 50 mg. Tiempo de reducción: Ru: 5 h, Ir: 2 h.
Temperatura de reacción: 750°C. Tiempo de reacción: 135 min.

Catalizador	Conv. CO ₂ (%)		Conv. CH ₄ (%)	
	x = 0,5%	x = 1%	x = 0,5%	x = 1%
Ru(x)/Al ₂ O ₃	53	59	31	34
Ru(x)/Al ₂ O ₃ -Na(1%)	50	76	26	48
Ru(x)/Al ₂ O ₃ -K(1%)	60	83	36	57
Ir(x)/Al ₂ O ₃	39	81	26	58
Ir(x)/Al ₂ O ₃ -Na(1%)	72	88	53	71
Ir(x)/Al ₂ O ₃ -K(1%)	81	88	64	71

De la tabla anterior surge que la utilización de una carga de 1% de metal noble produce mayores conversiones tanto de CH₄ como de CO₂. Cuando se estudian los catalizadores con la mitad de la carga del metal noble, otra diferencia se observa en el efecto que ejercen los metales alcalinos y la carga del metal noble sobre la “reacción inversa de Water Gas-Shift” (RWGS) (ecuación (2)). En este sentido cuando se disminuye el contenido de Ir desde 1 hasta 0,5%, los valores de relación molar de H₂/CO aumentan de 0,63 a 0,71 y 0,76 para los catalizadores de Ir soportados sobre Al₂O₃-Na y Al₂O₃-K, respectivamente, tal como se observa en la Tabla IV.3. Esto significa que una baja de la carga metálica de Ir desfavorecería la “reacción inversa de Water Gas-Shift” (ecuación (2)).

Este efecto tan marcado en la relación molar H₂/CO obtenida no se observa en los catalizadores con menor carga metálica de Ru con respecto a los correspondientes con 1% de Ru (Tabla IV.3.).

Tabla IV.3.: Relación molar de H₂/CO para catalizadores de Ru e Ir con diferentes cargas metálicas (0,5 y 1%) sobre alúminas dopadas con 1% de metal alcalino. Masa de catalizador: 50 mg. Tiempo de reducción: Ru: 5 h, Ir: 2 h. Temperatura de reacción: 750°C. Tiempo de reacción: 135 min.

Catalizador	Relación molar H ₂ /CO	
	x = 0,5%	x = 1%
Ru(x)/Al ₂ O ₃	0,50	0,41
Ru(x)/Al ₂ O ₃ -Na(1%)	0,41	0,41
Ru(x)/Al ₂ O ₃ -K(1%)	0,51	0,46
Ir(x)/Al ₂ O ₃	0,67	0,49
Ir(x)/Al ₂ O ₃ -Na(1%)	0,71	0,63
Ir(x)/Al ₂ O ₃ -K(1%)	0,76	0,63

Estos resultados indican que el contenido de 0,5 % de metal noble en estos catalizadores es insuficiente para lograr buenas actividades catalíticas en el proceso de reformado seco de metano. Resultados similares fueron encontrados por Ballarini y colab. [19] para catalizadores de Pt soportados sobre alúminas dopadas cuando se aumentó la carga del metal noble de 0,1 a 0,5%.

Por otra parte, para confirmar lo dicho anteriormente se realizó una experiencia con un catalizador con 0,5% de metal noble (Ir) aumentando la masa para observar la influencia del metal en la actividad del catalizador (Tabla IV.4.)

Tabla IV.4.: Conversión CO₂, Conversión de CH₄ y Relación molar H₂/CO para la reacción de reformado seco del catalizador Ir (0,5%) sobre Al₂O₃-Na(1%). Masa de catalizador: 50 y 75 mg. Temperatura de reacción: 750°C. Tiempo de reacción: 135 min. Comparación con los valores del catalizador de Ir (1%)/Al₂O₃-Na(1%).

Ir (0,5%)/Al ₂ O ₃ -Na(1%)			
Masa de catalizador (mg)	Conv. CO ₂ (%)	Conv. CH ₄ (%)	Rel. molar H ₂ /CO
50	72	53	0,71
75	81	60	0,67
Ir (1%)/Al ₂ O ₃ -Na(1%)			
50	88	71	0,63

Al aumentar 50% la masa del catalizador con 0,5% de metal noble aumentan las conversiones de CO₂ y CH₄ pero no alcanzan los valores de conversiones que se obtiene con 1% de metal noble. En conclusión, un contenido mínimo de 1% de Ru o Ir es una condición necesaria para lograr buenas actividades catalíticas.

IV.5. Catalizadores de Ru e Ir con 1% de metal noble y carga de A/AT = 5 y 10%

Teniendo en cuenta que los catalizadores con 1% de Ir o 1% de Ru presentaron mejores actividades con respecto a aquellos con 0,5% de metal noble, se siguió trabajando con 1% de metal noble y se propuso incrementar en ellos el contenido de metal alcalino y alcalinotérreo agregado al soporte a 5 y 10%, a fin de determinar su influencia en el comportamiento catalítico.

Todos los catalizadores de Ru(1%) soportados sobre alúminas con 5 y 10% de A/AT presentan aumentos importantes en las conversiones de CO₂ y CH₄ respecto a los correspondientes catalizadores con 1% de A/AT, siendo más marcado el aumento de actividad de los catalizadores soportados sobre alúminas dopadas con alcalinotérreos, tal como se observa en las Figuras IV.7. y IV.8. De esta forma todos los catalizadores de Ru soportados sobre alúminas dopadas con 10% de A/AT alcanzan conversiones de CO₂ entre 90 y 94%, y conversiones de CH₄ entre 75 y 80%. Asimismo se observa un fuerte incremento de la relación molar H₂/CO cuando la carga de A/AT se incrementa del 1 al 5%, y no varía en forma significativa para incrementos del 5 al 10 % de A/AT. De esta manera las relaciones molares H₂/CO alcanzan valores entre 0,66 y 0,76 para los diferentes catalizadores de Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT (10%) (Figura IV.9.).

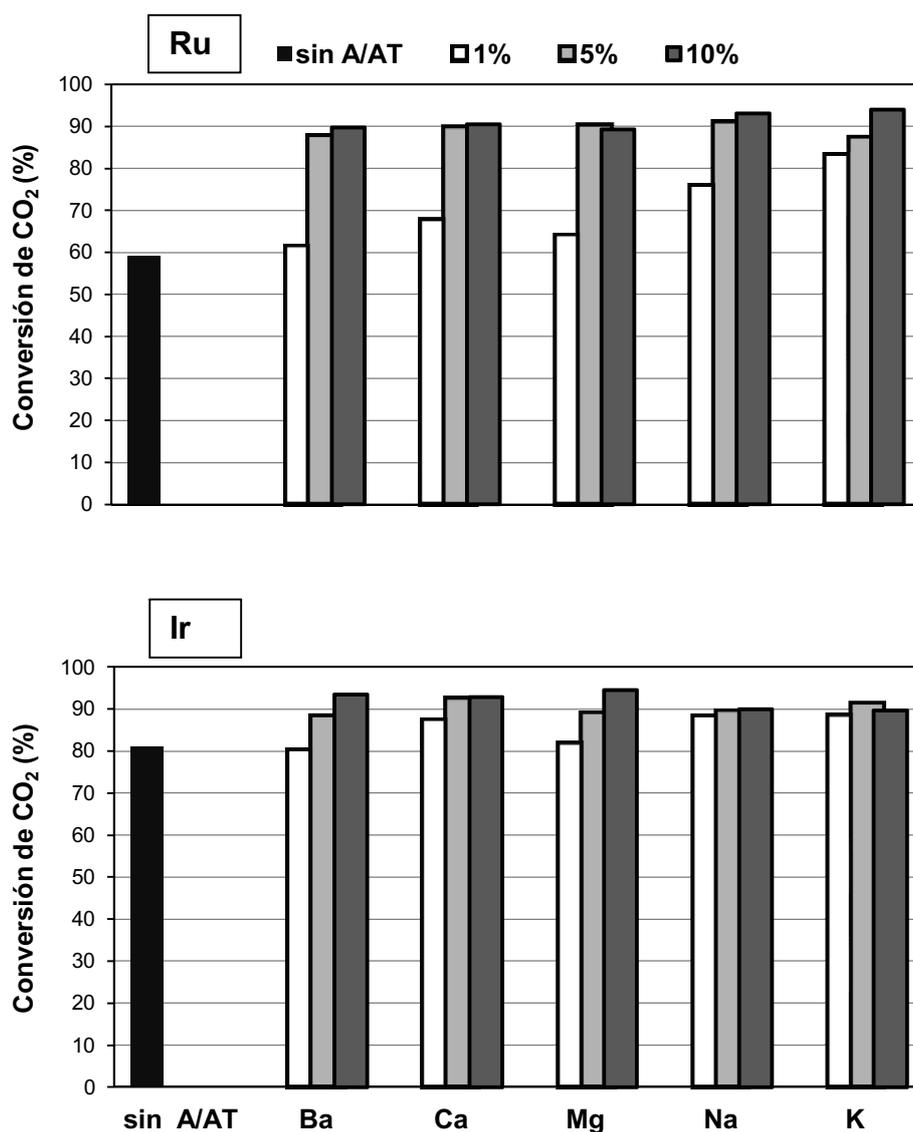


Figura IV.7.: Conversión de CO₂ de catalizadores de Ru(1%) e Ir(1%) con 1, 5 y 10% de A/AT. Masa de catalizador: 50 mg. Tiempo de reducción: Ru: 5 h, Ir: 2 h. Temperatura de reacción: 750°C. Tiempo de reacción: 135 min.

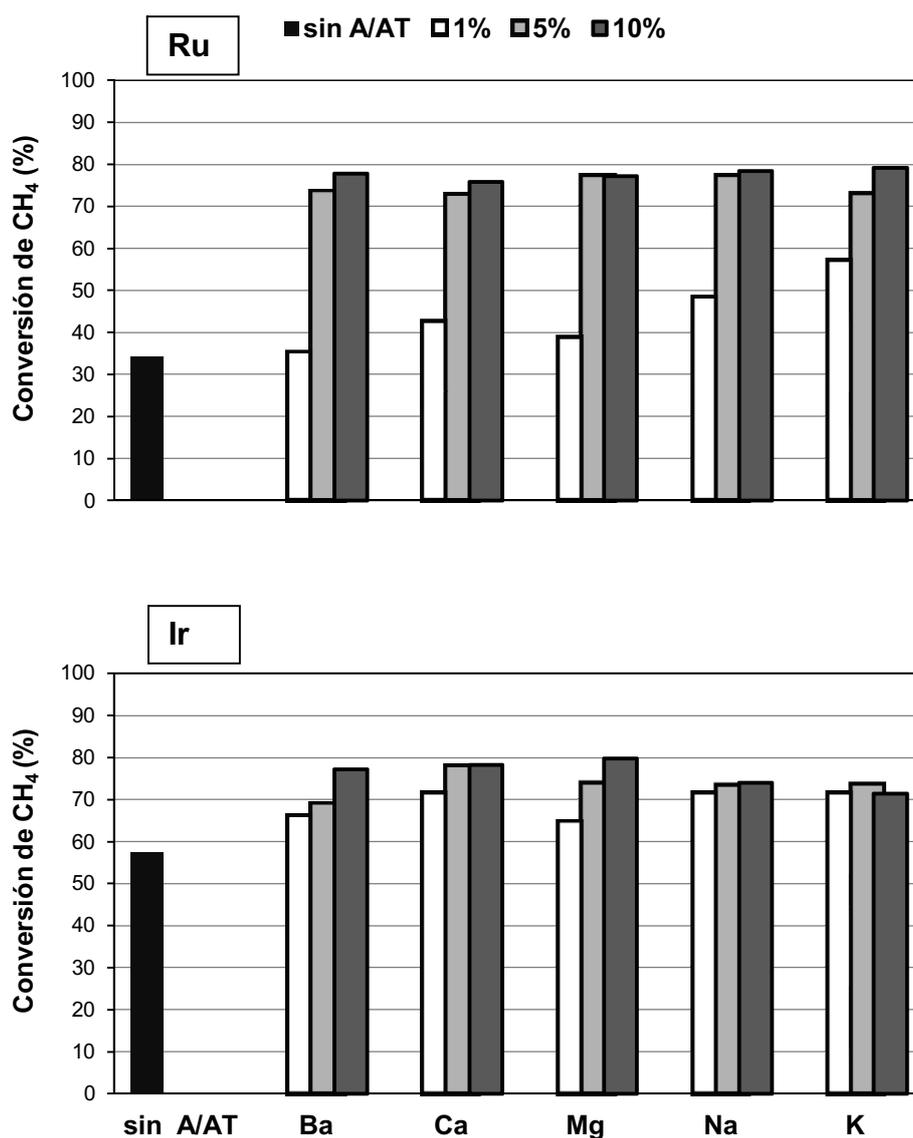


Figura IV.8.: Conversión de CH₄ de catalizadores de Ru(1%) e Ir(1 %) con 1, 5 y 10% de A/T. Masa de catalizador: 50 mg. Tiempo de reducción: Ru: 5 h, Ir: 2 h. Temperatura de reacción: 750°C. Tiempo de reacción: 135 min.

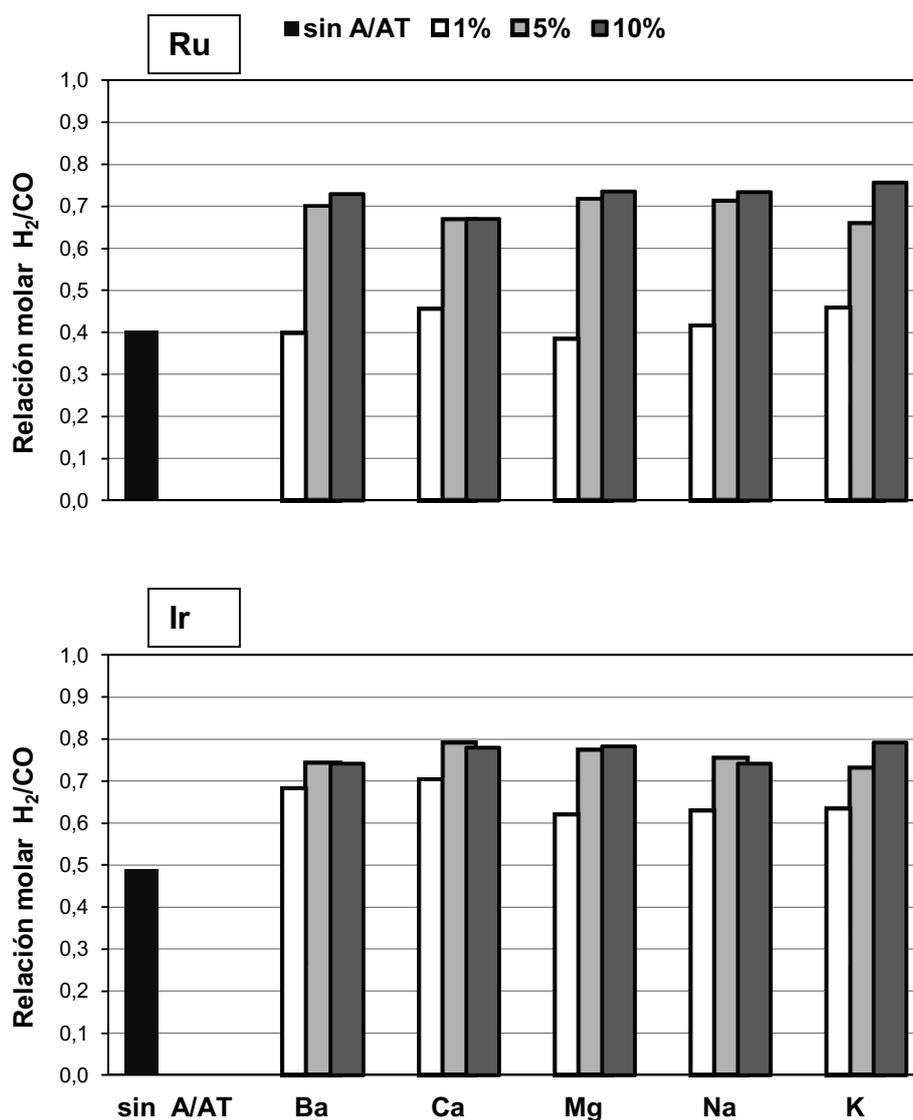


Figura IV.9.: Relación molar de H₂/CO de catalizadores de Ru(1%) e Ir(1%) con 1, 5 y 10% de A/AT. Masa de catalizador: 50 mg. Tiempo de reducción: Ru: 5 h, Ir: 2 h. Temperatura de reacción: 750°C. Tiempo de reacción: 135 min.

En cambio los catalizadores de Ir(1%) soportados sobre alúminas con 5% de metales alcalinotérreos (Figuras IV.7. a IV.9.) logran una muy buena performance, superando a los dopados con 1%. Cuando se incrementa el contenido de AT al 10% se observa que las actividades aumentan levemente (conversiones de CO₂: 93-95% y conversiones de CH₄: 77-80%). Por otro lado,

aquellos catalizadores dopados con 5 y 10% de metales alcalinos mantienen su actividad próxima a aquellos dopados con 1%, siendo las conversiones de CO₂ aproximadamente del 90% y variando las conversiones de CH₄ entre 71 y 74%.

Con respecto a las relaciones molares H₂/CO obtenidas, fueron en todos los casos mayores para los catalizadores tratados con mayor dopaje de A/AT. Por consiguiente la presencia de mayores concentraciones de A/AT en los catalizadores de Ir(1%) desfavorecería la reacción de RWGS (Figura IV.9.), obteniéndose relaciones molares H₂/CO. entre 0,73 y 0,79.

IV.6. Comparación con catalizadores de Pt

Los catalizadores de Pt soportados sobre alúmina dopada y no dopada, han sido ampliamente estudiados [19-25]. Como referencia, en la Tabla IV.5. se compara la performance de un catalizador de platino respecto a uno de iridio y a uno de rutenio con idéntico soporte. La preparación y el tratamiento térmico del catalizador Pt(1%)/Al₂O₃-K(1%) se llevó a cabo en las mismas condiciones que las utilizadas para los catalizadores de esta tesis.

Tabla IV.5.: Conversión de CO₂, Conversión de CH₄ y Relación molar H₂/CO para la reacción de reformado seco de catalizadores de Ru, Ir y Pt (1%) sobre Al₂O₃-K(1%). Masa de catalizador: 50 mg. Tiempo de reducción: Ru: 5 h, Ir y Pt: 2 h. Temperatura de reacción: 750°C. Tiempo de reacción: 135 min.

Catalizador	Conv. CO ₂ (%)	Conv. CH ₄ (%)	Rel. molar H ₂ /CO
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -K(1%)	83,2	56,9	0,457
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -K(1%)	88,4	71,2	0,632
Pt(1%)/Al ₂ O ₃ -K(1%)	83,1	57,6	0,457

De la Tabla anterior puede concluirse que el catalizador basado en Ir soportado sobre alúmina tiene una mejor performance tanto en conversiones como en la relación molar H_2/CO que el catalizador basado en Pt, mientras que el comportamiento catalítico del rutenio es muy similar al del platino depositado sobre el mismo soporte. Estos resultados se deben sumar a una mejor estabilidad catalítica de los catalizadores de Ir y Ru con respecto a los de Pt, lo cual será demostrado en el Capítulo VI a partir de experimentos de reformado a muy largos tiempos de reacción.

IV.7. Conclusiones

Todos los catalizadores de Ir(1%) soportados sobre alúmina modificada con metales alcalinos y alcalinotérreos (1%) han demostrado mejor performance que los catalizadores de Ru(1%) sobre dichos soportes.

En condiciones alejadas del equilibrio termodinámico, si comparamos las actividades (conversión de CH_4 y de CO_2) de los diferentes catalizadores de Ru entre sí, se debe mencionar que la presencia de promotores basados en metales alcalinos (Na y K) agregados a la alúmina fue más beneficiosa. En cambio comparando entre si los catalizadores de Ir, fue un poco más beneficiosa la presencia de los metales alcalinotérreos como promotores.

Distintas experiencias realizadas para analizar el tiempo de reducción óptimo para el Ru y el Ir indicaron que el rutenio necesita aproximadamente 5 h de reducción para lograr la mejor actividad catalítica. Esto podría deberse a un aumento de reducibilidad del metal y a la formación de sitios adecuados para la reacción. En cambio, para el iridio fue suficiente con 2 h de tratamiento en una corriente de H_2 para lograr las conversiones deseadas.

Los catalizadores preparados sobre soportes dopados con concentraciones de 1% Na o K, que mostraron características algo más básicas que la alúmina sin dopar, y sin nada de acidez, como se concluyó en el Capítulo III, presentaron un importante comportamiento catalítico en la reacción de reformado seco. Esto

indicaría que hay una influencia de la acidez-basicidad del soporte sobre la interacción metal-soporte, lo cual incidiría en la performance catalítica.

El contenido de metal noble de 0,5% fue insuficiente para lograr buenas actividades catalíticas en el reformado de metano con CO₂. Es importante remarcar la alta relación molar H₂/CO que se obtuvo para los catalizadores de Ir(0,5%)/Al₂O₃-A/AT(1%).

Por último, cuando se aumentó la carga de A/AT a la alúmina hasta concentraciones de 5 y 10%, todos los catalizadores de Ru(1%) presentaron mayores conversiones de CO₂ y de CH₄ respecto a los catalizadores con 1% de A/AT. La relación molar H₂/CO fue en todos los casos muy superior para los catalizadores tratados con mayor dopaje de A/AT. En este grupo de catalizadores el **Ru(1%)/Al₂O₃-K(10%)** fue el de mayor actividad.

En cambio los catalizadores de Ir(1%) con un dopaje de 5% de metal alcalino lograron una buena performance, superando a los dopados con 1%. Cuando se incrementó el contenido de A/AT al 10% se observó que las actividades aumentaron levemente para el caso de los metales alcalinotérreos, no variando en demasía con Na y K. Además, se observó un importante incremento de la relación molar H₂/CO cuando la carga de A/AT se incrementó del 1 al 5%, y no variando en forma significativa para incrementos del 5 al 10% de A/AT. Existiría una cierta basicidad como tienen el Ba, Ca y Mg que mejoraría el comportamiento catalítico en la reacción de reformado seco de metano, no así cuando hay un exceso de basicidad en el soporte, como la alúmina modificada con 10% de Na y K. Por lo tanto, para este grupo de catalizadores de Ir, el que tuvo mejor performance fue el **Ir(1%)/Al₂O₃-Mg(10%)**, superando al Ru(1%)/Al₂O₃-K(10%). Estos resultados se pueden relacionar con la densidad de centros básicos de cada soporte determinada por TPD de CO₂ y reacción de descomposición de 2-propanol informadas en el Capítulo III, en el sentido que un exceso de basicidad en el soporte, como tienen la Al₂O₃-Na(10%) y la Al₂O₃-K(10%) no sería tan conveniente para este tipo de reacciones de reformado de metano con CO₂.

IV. 8. Anexo

IV.8.1. Reacción de reformado seco de metano a corto tiempo

IV.8.1.1. Condiciones de operación y especificaciones de los gases

Condiciones de operación
Presión: 1 atm
Temperatura de reducción: 750°C
Tiempo de reducción: Ru: 5 h – Ir: 2 h
Temperatura de reacción: 750°C
Tiempo de reacción: 135 min
Caudal de alimentación CH ₄ : 10 mL min ⁻¹
Caudal de alimentación CO ₂ : 10 mL min ⁻¹
Masa de catalizador: 50 mg
Especificaciones de los gases
Hidrógeno (H ₂): marca INDURA, grado 5.0
Helio (He): marca INDURA, grado 5.0
Metano (CH ₄): marca INDURA, grado 4.0
Dióxido de carbono (CO ₂): marca INDURA, grado 4.0

IV.8.1.2. Gráficas de Conversión de CO₂ vs Tiempo

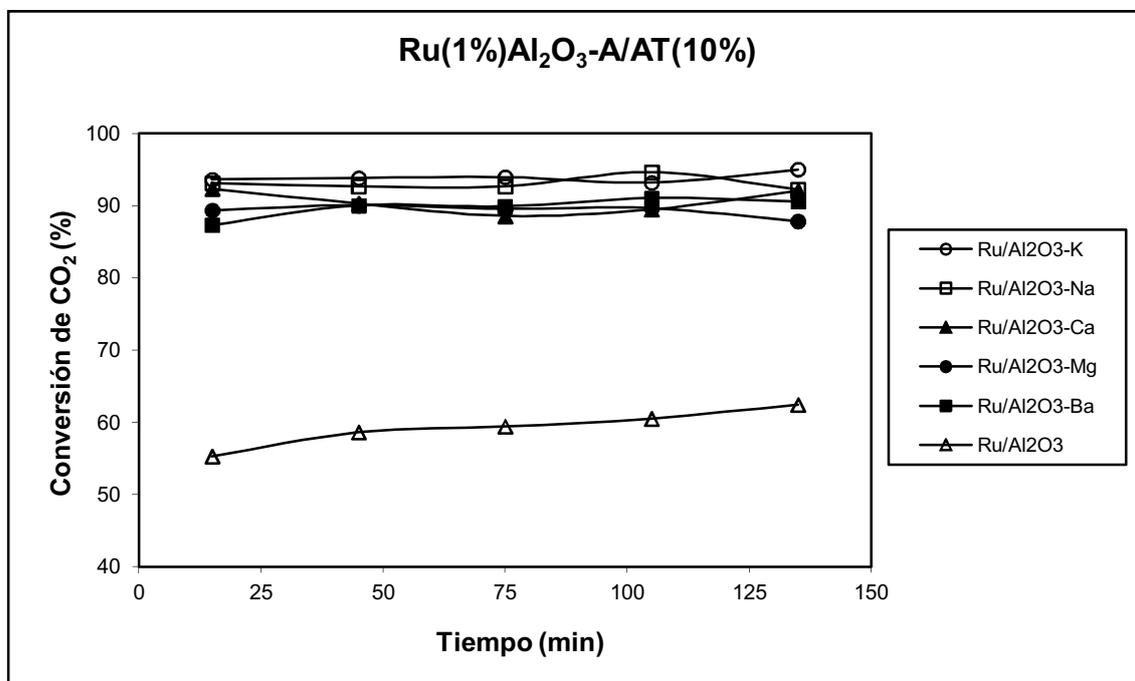
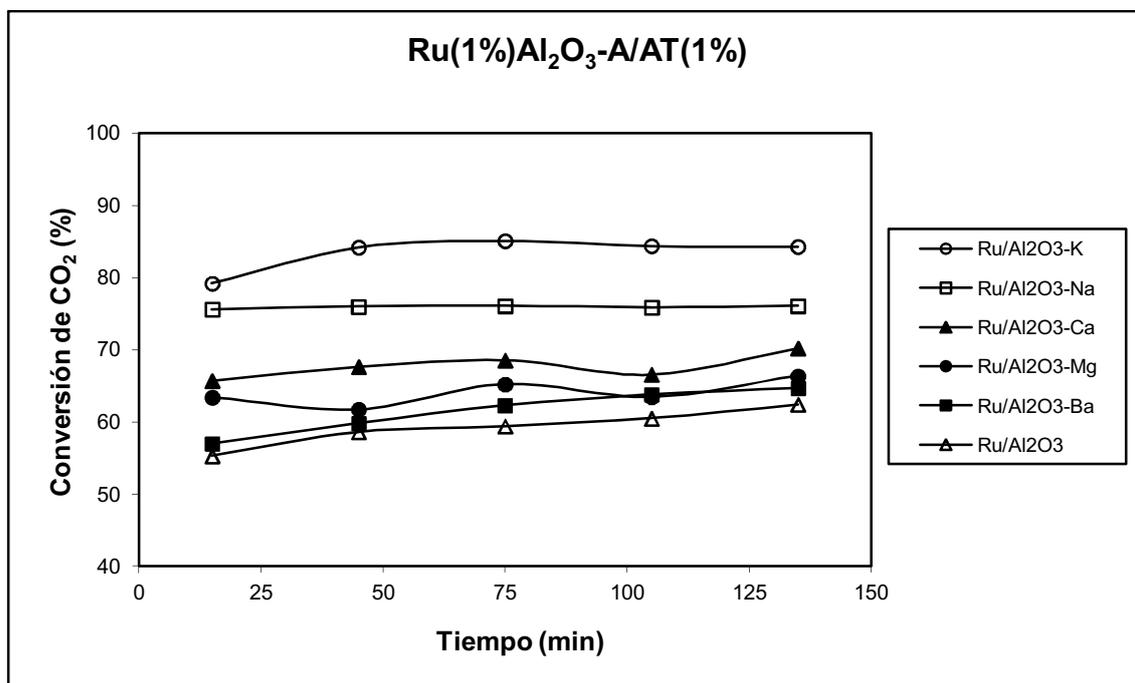


Figura IV.10.: Conversión de CO₂ vs Tiempo para Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT(x%) ensayados en la reacción de reformado seco de metano

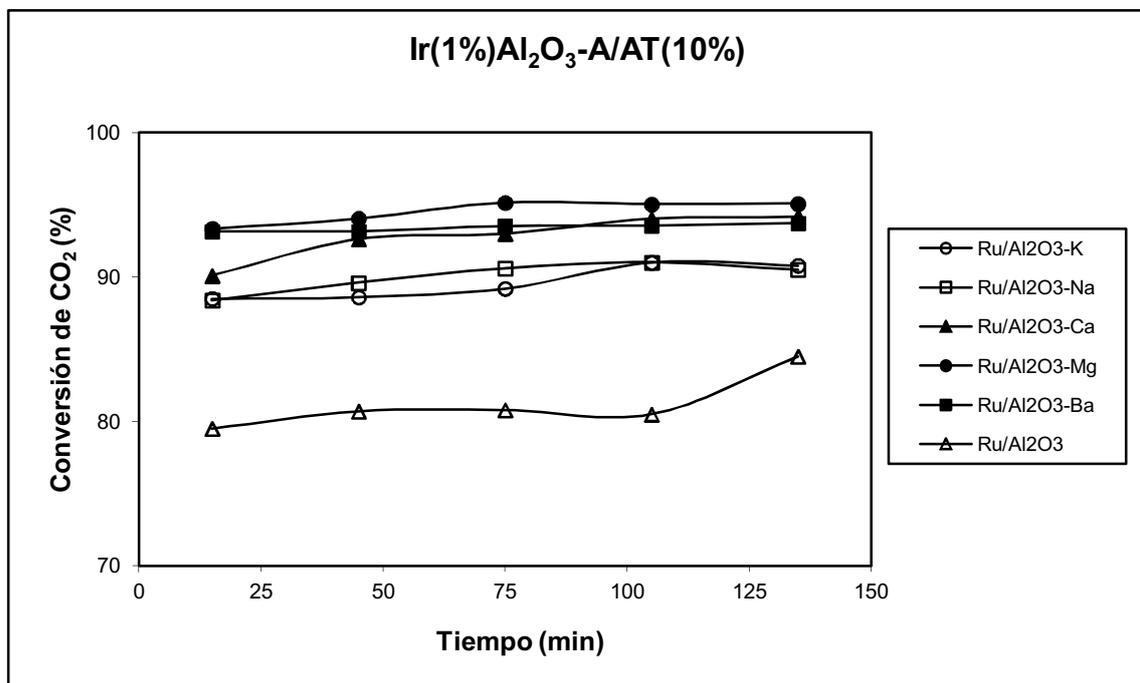
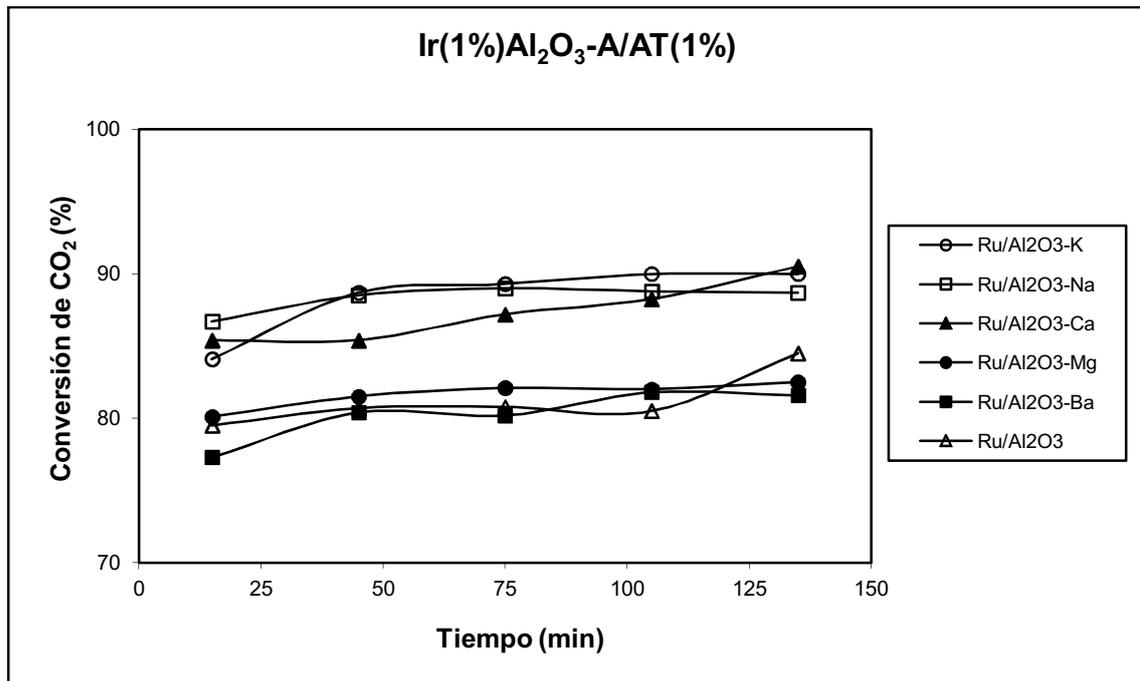


Figura IV.11.: Conversión de CO₂ vs Tiempo para Ir (1%)/Al₂O₃-A/AT(x%) ensayados en la reacción de reformado seco de metano

IV.8.1.3. Gráficas de Conversión de CH₄ vs Tiempo

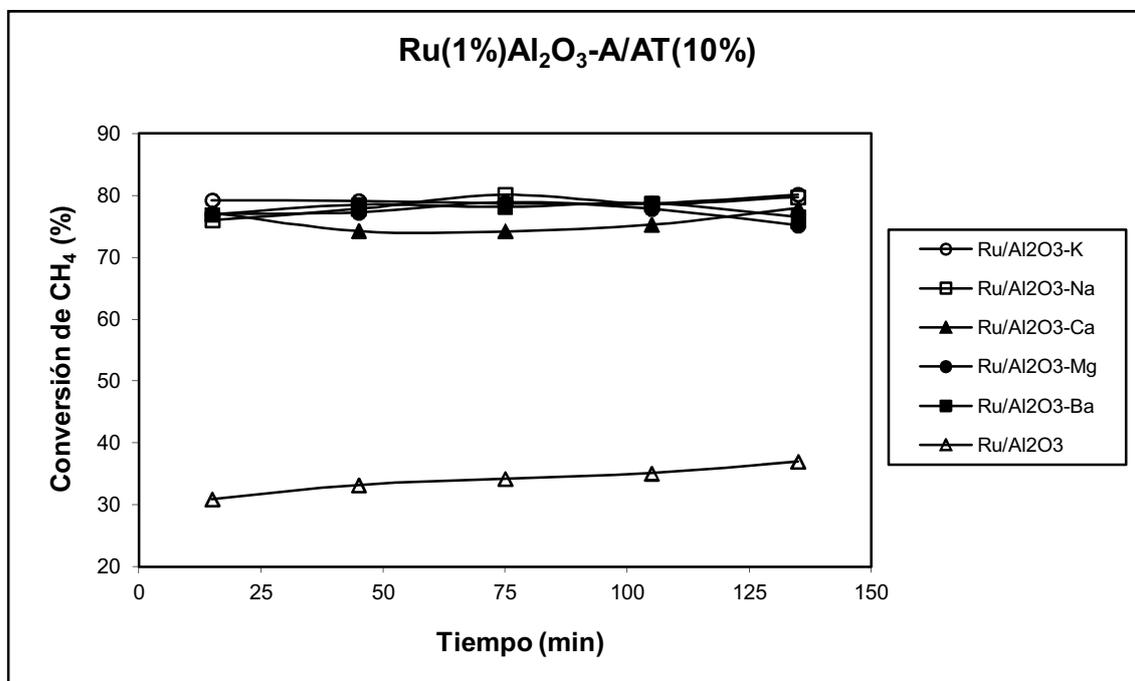
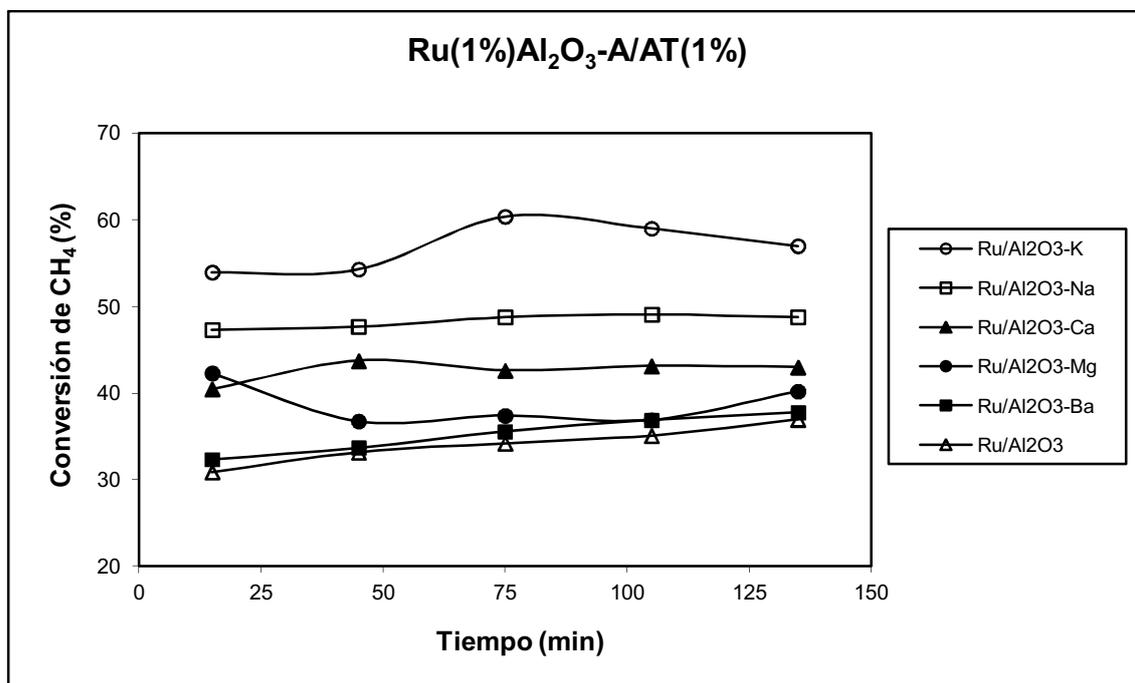


Figura IV.12.: Conversión de CH₄ vs Tiempo para Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT(x%) ensayados en la reacción de reformado seco de metano

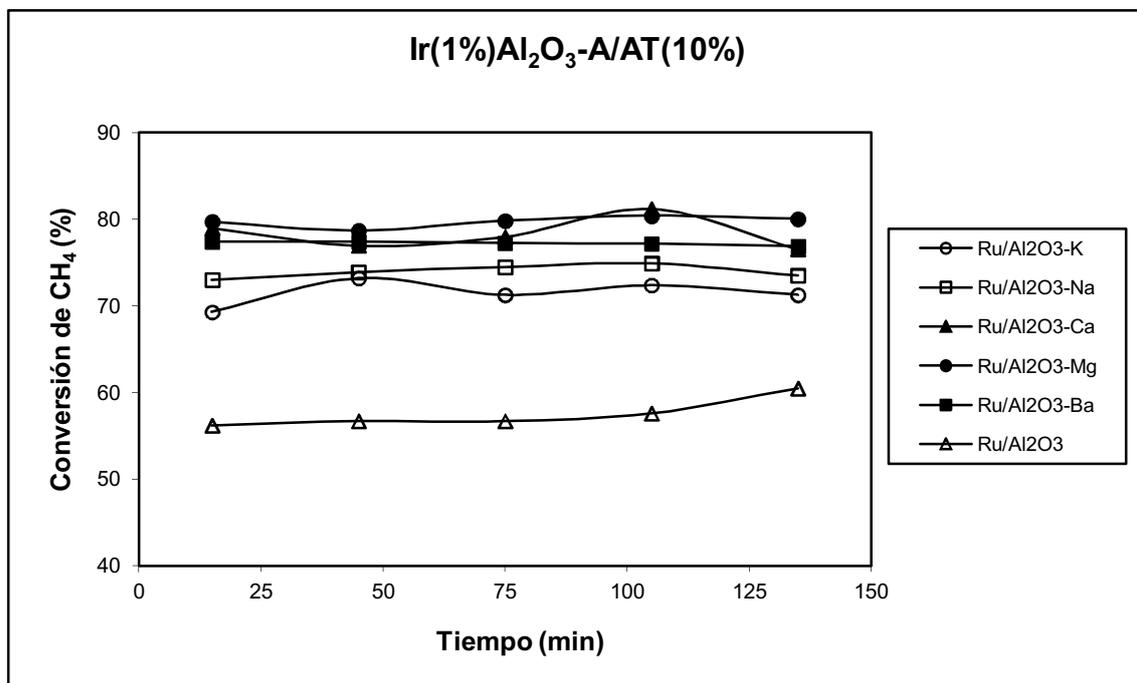
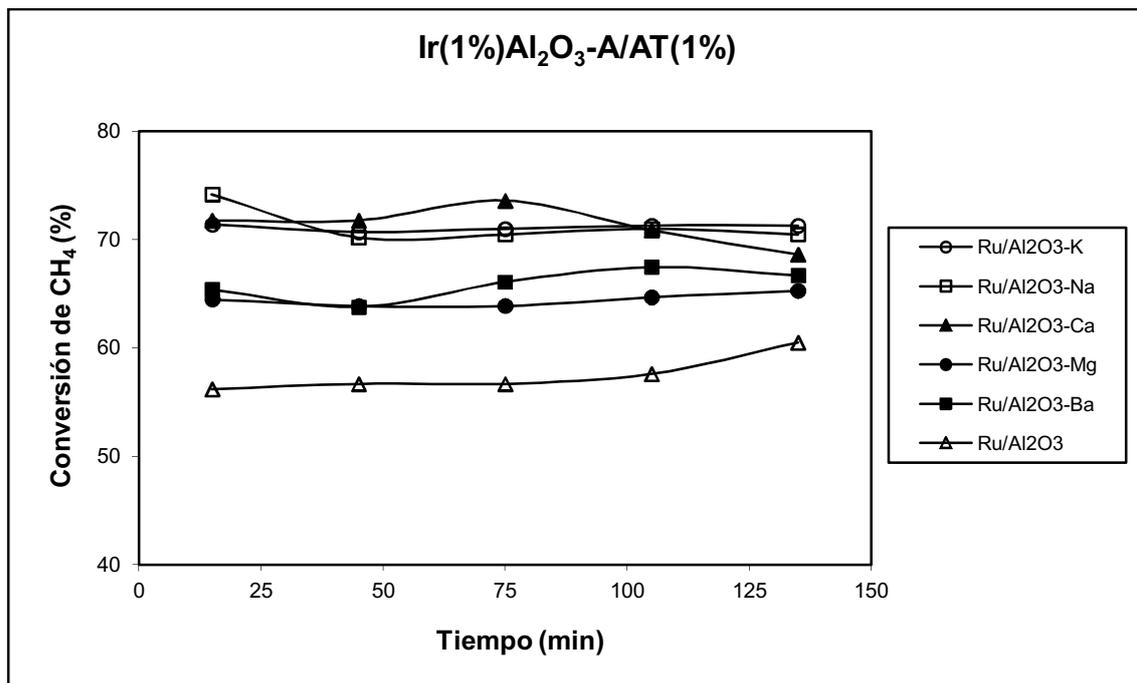


Figura IV.13.: Conversión de CH₄ vs Tiempo para Ir(1%)/Al₂O₃-A/AT(x%) ensayados en la reacción de reformado seco de metano

IV.8.1.4. Gráficas de Relación molar de H₂/CO vs Tiempo

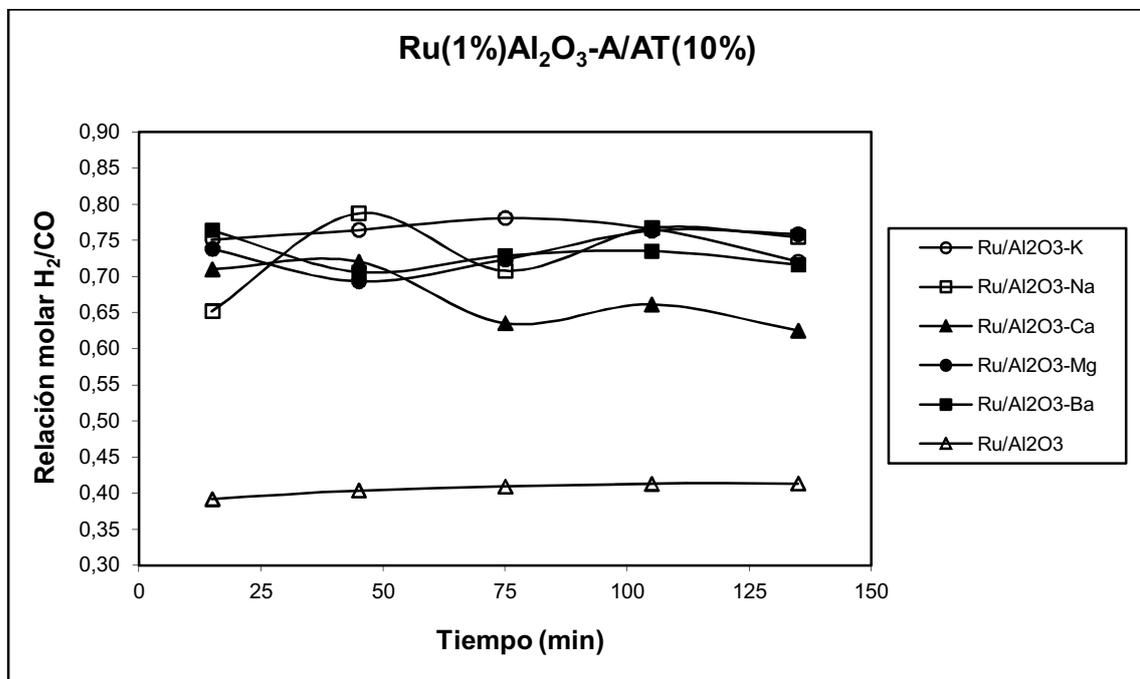
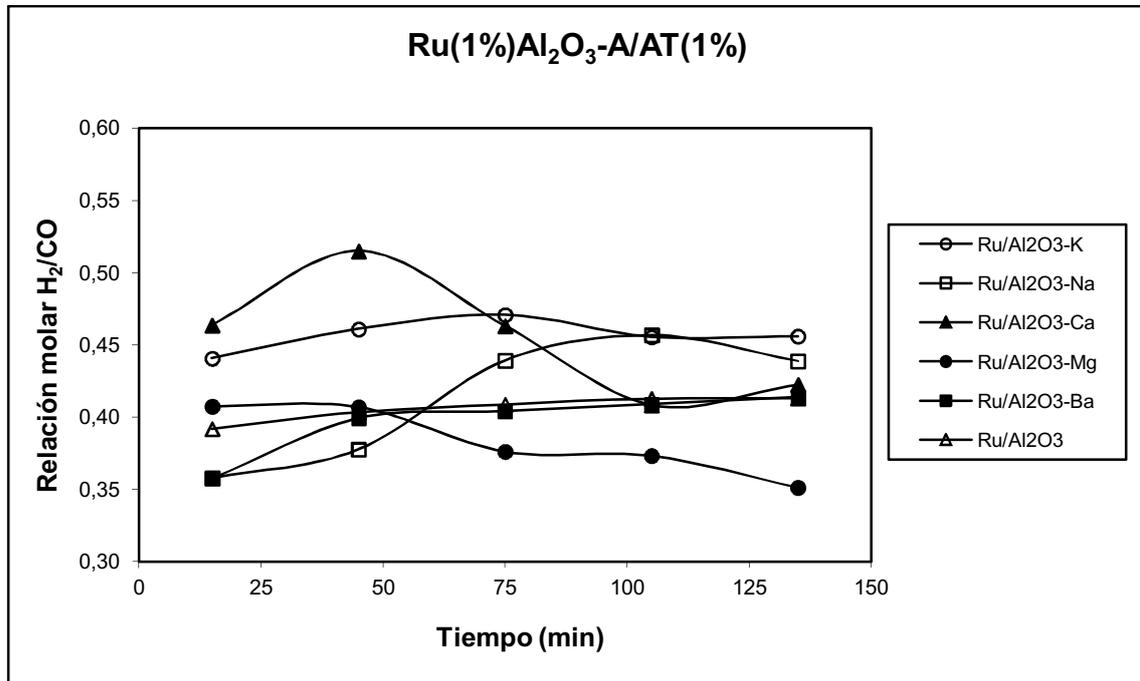


Figura IV.14.: Relación molar de H₂/CO vs Tiempo para Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT(x%) ensayados en la reacción de reformado seco de metano

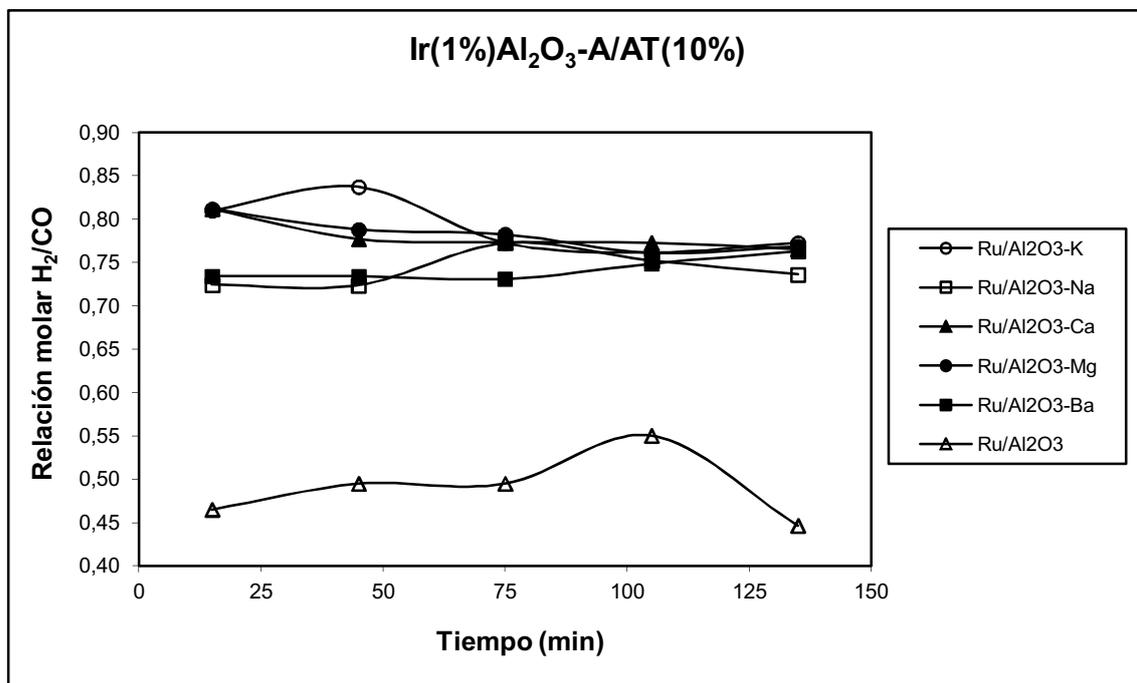
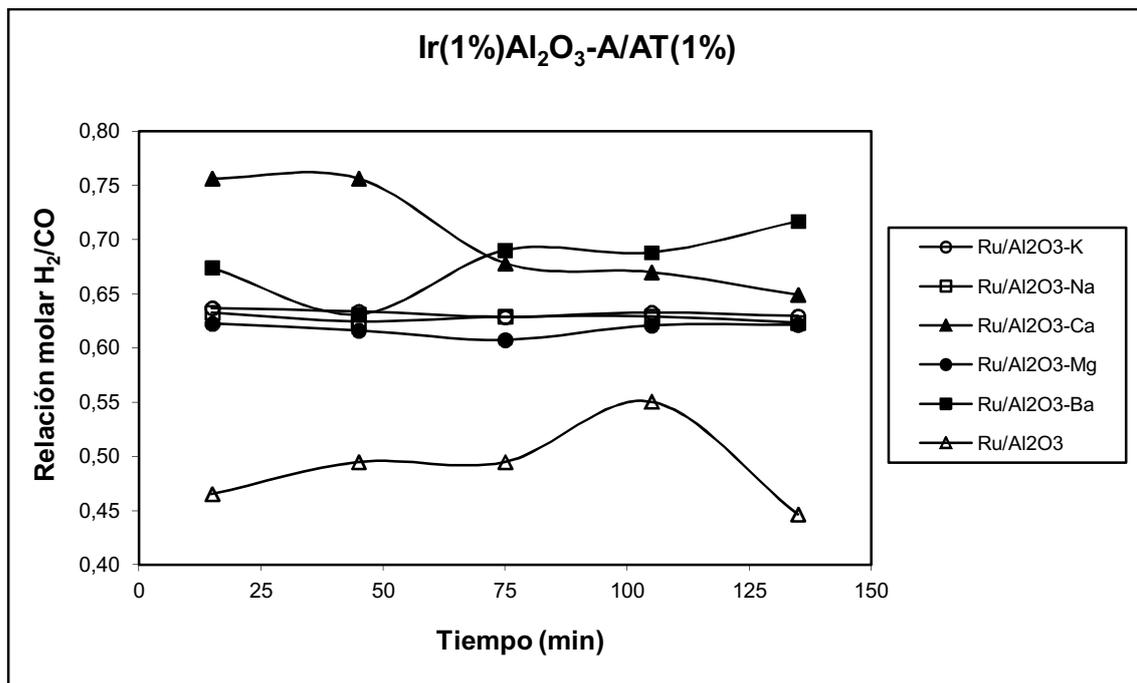


Figura IV.15.: Relación molar de H₂/CO vs Tiempo para Ir(1%)/Al₂O₃-A/AT(x%) ensayados en la reacción de reformado seco de metano

IV.9. Bibliografía

- [1] Z.L Zhang, V.A. Tsipouriari , A.M. Efstathiou and X.E. Verykios, *J. Catal.* 158 (1996) 51.
- [2] J.H. Bitter, K. Seshan and J.A. Lercher, *J. Catal.* 171 (1997) 279-286.
- [3] V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, Z.L. Zhang and X.E. Verykios, *Catal. Today* 21 (1994) 579.
- [4] J. Richardson and S. Paripatyadar, *Appl. Catal.* 61 (1990) 293.
- [5] D. Qin and J. Lapszewicz, *Catal. Today* 21 (1994) 551.
- [6] M.C.J. Bradford, M. A. Vannice, *Appl. Catal.: A: General* 179 (1999) 247-259.
- [7] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7th ed. Mc Graw-Hill Book Company, New York, 2005.
- [8] Sarthak Gaur, Master of Science in Chemical Engineering, B.E. Bharati Vidyapeeth University, M.S. University of Missouri-Rolla, USA, 2011.
- [9] F. Joensen and J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Powers Sources* 105 (2002)195-201.
- [10] www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/01013.htm
- [11] A.M. Gadalla and B. Bower, *Chem. Eng. Sci.*, 43 (1988) 3049.
- [12] International Energy Agency, IEA. "Hydrogen production and storage. R&D priorities and gaps". www.iea.org, 2005.
- [13] Wang, S., Lu, G.Q., Millar, G.J., *Energy Fuels*, 10 (1996) 896-900.
- [14] L.S. Neiva, L. Gama, *Brazilian Journal of Petroleum and gas*, Federal University of Campina Grande, 4 (2010) 119-127.
- [15] Hu, Y.H., Ruckenstein, E., *Adv. Catal.* 48 (2004) 297-345.
- [16] Ross, J.R.H., *Catal. Today* 100 (2005) 151-158.
- [17] H. Sun, H. Wang and J. Zhang, *Appl. Catal. B: Env.*, 73 (2007) 158-165.
- [18] Q. Yan, W. Weng, H. Wan, H. Toghiani, R. Toghiani, *Appl. Catal. A: General* 239 (2003) 43-58.

- [19] A. Ballarini, F. Basile, P. Benito, I. Bersani, G. Fornasari, S. de Miguel, S.C.P. Maina, J. Vilella, A. Vaccari and O.A. Scelza, *Appl. Catal. A: General* 433-434 (2012) 1-11.
- [20] K. Nagaoka, K. Seshan, K. Aika and J.A Lercher, *J. Catal.* 197 (2001) 34-42.
- [21] S.Damyanova, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A: General* 253 (2003) 135-150.
- [22] A. Ballarini, S.R. de Miguel, E.L. Jablonski, O.A. Scelza, A.A. Castro, *Catal. Today* 107-108 (2005) 481-486.
- [23] A.M. O'Connor, Y. Schuurman, J.R.H. Ross, C. Mirodatos, *Catal. Today* 115 (2006) 191-198.
- [24] A. Ballarini, C. Virgens, M. Rangel, J. Di Cosimo, J. Grau, S. De Miguel, XV Congreso Argentino de Catálisis-4^{to} Congreso de Catálisis del Mercosur, (2007), La Plata, Argentina.
- [25] M. García-Diéguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, I. Malpartida, L.J. Alemany, *Catal. Today* 149 (2010) 380-387.

Capítulo V

***RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE
LOS CATALIZADORES***

V.1. Introducción

En este capítulo se lleva a cabo la caracterización de la fase metálica de los catalizadores de Ru e Ir soportados sobre alúminas modificadas con metales alcalinos y alcalinotérreos (A/AT).

Para su caracterización se utilizaron diferentes técnicas tales como Reducción a Temperatura Programada (RTP), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La técnica de RTP permite, además de identificar las especies reducibles (por la presencia de picos de reducción) y la correspondiente temperatura a la que ocurre este proceso, analizar interacciones metal-soporte y metal-metal. El consumo de hidrógeno calculado a través de la integración del área de los picos de reducción, da información acerca del porcentaje de reducción de las distintas especies. Es una técnica másica o “bulk” y es dinámica. La técnica de XPS analiza la superficie metálica del catalizador, obteniéndose información química acerca de los diferentes estados de oxidación y la transferencia de carga. Finalmente a partir de los resultados de TEM se puede determinar la distribución de tamaños y los tamaños promedios de partículas metálicas, parámetros característicos de la dispersión metálica del catalizador. A partir de estas caracterizaciones, se pudieron correlacionar las características de la fase metálica de los catalizadores de Ir o Ru soportados sobre alúminas modificadas con A/AT con su comportamiento catalítico en la reacción de reformado seco de gas natural.

V.2. Reducción a Temperatura Programada (RTP)

V.2.1. Catalizadores de rutenio

Por medio de los ensayos de reducción a temperatura programada (RTP) sobre los diferentes catalizadores, se obtuvo un perfil de reducción de la fase

metálica de cada uno de ellos, constituido por un conjunto de picos que se pueden presentar a distintas temperaturas.

En la Figura V.1. se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada de los distintos catalizadores de rutenio con una carga de 1% de dicho metal noble soportados sobre alúmina modificada con 1% de metales alcalinos y alcalinotérreos.

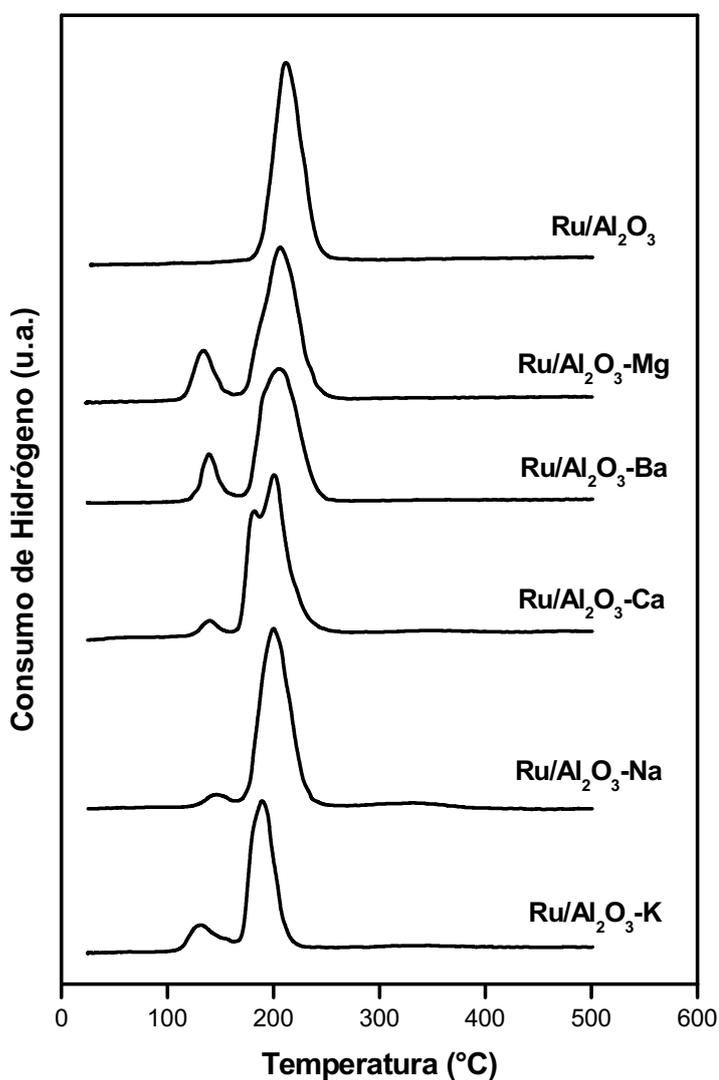
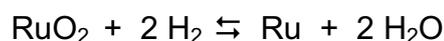


Figura V.1.: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada de catalizadores de Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT(1%)

El catalizador de Ru(1%)/Al₂O₃ y los catalizadores de Ru (1%) soportados sobre alúmina modificada con metales alcalinotérreos (Ba, Ca o Mg) presentaron un pico de reducción alrededor de los 220°C, disminuyendo levemente a 195°C para aquellos cuyos soportes fueron tratados con metales alcalinos (Na o K), debido a probables modificaciones del Ru en su interacción con el soporte. Todos los catalizadores presentaron además un pequeño pico de reducción a menor temperatura (aproximadamente 140°C), que puede ser asignado a una pequeña fracción de óxidos de rutenio de fácil reducibilidad. Dichos óxidos se formarían debido a la interacción entre el Ru y el soporte tratado con los distintos metales alcalinos. En este sentido, cabe destacar la ausencia de la señal a baja temperatura para el caso del Ru(1%)/Al₂O₃.

Otros autores [1] encontraron para un catalizador de Ru/SiO₂ igualmente la presencia de dos picos de reducción: uno principal a 200°C, que lo atribuyeron a la reducción de partículas de RuO₂, y uno menor a 150°C, que lo asignaron a la reducción de especies bien dispersas de RuO_x. Faroldi y colab. [2] encontraron para el Ru/Al₂O₃ también dos picos de reducción del Ru pero a menores temperaturas (100 y 140°C), los cuales fueron asignados a fases cristalinas de RuO₂ soportadas.

Teniendo en cuenta que el Ru se podría encontrar, previo al ensayo de RTP y luego del tratamiento de oxidación de las muestras en aire (3h a 500°C), en un estado de oxidación tetravalente la reacción de reducción a Ru⁰ sería:



Asimismo, teniendo en cuenta que se partió de un precursor clorado de Ru (RuCl₃), la oxidación de ese compuesto podría conducir también a compuestos de Ru en estado de oxidación trivalente, tal como determinaron Faroldi y colab. [2] mediante XPS, los cuales consumirían 1,5 moles H₂ mol⁻¹ Ru durante el experimento de RTP, para lograr una reducción completa del metal noble.

Con respecto a los consumos de H₂ durante los ensayos de RTP, los resultados obtenidos mediante cuantificación de las áreas correspondientes a los diferentes perfiles de reducción de los catalizadores de Ru(1%)/Al₂O₃ y

Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT(1%) indicaron que:

- a) si se consideraba que antes del RTP el metal noble se encontraba en estado de oxidación trivalente, el Ru lograría reducirse a estado metálico (Ru⁰) en porcentajes que variaban entre 85 y 100% para los distintos catalizadores,
- b) si el metal noble antes del RTP tenía un estado de oxidación tetravalente, la reducción del Ru a estado zerovalente (Ru⁰) alcanzaba porcentajes variables entre 60 y 75%.

Por consiguiente se puede concluir a partir de los resultados de RTP, que luego de un tratamiento de reducción en H₂ a altas temperaturas, una parte mayoritaria del Ru se encontraría en estado metálico y una pequeña fracción del mismo permanecería oxidada. Estos resultados son concordantes con los presentados por otros autores que plantearon que el Ru sobre alúmina presentaba una reducibilidad incompleta luego de tratamientos de reducción a 550°C en H₂ [3].

Los perfiles de RTP de los catalizadores de Ru(1%) soportados sobre alúminas con 5 y 10% de A/AT se observan en la Figura V.2., conjuntamente con los soportados sobre alúmina con 1% de A/AT, que se agregaron para comparación. En general los catalizadores soportados sobre alúminas con mayores concentraciones de A/AT conservaron el pico principal de reducción aproximadamente a 200°C, con algunas variantes. Las muestras soportadas sobre alúminas modificadas con Ba o Na presentaron picos similares a los modificados con 1% de A/AT, mientras que los catalizadores soportados sobre alúminas modificadas con Ca y K mostraron perfiles de reducción más anchos. Finalmente los catalizadores de Ru/Al₂O₃-Ca y Ru/Al₂O₃-Mg (5 y 10%) presentaron un pico principal dividido en dos. La presencia de estos perfiles más anchos y divididos en dos se puede atribuir a que debido a la alta concentración de A/AT existen partículas de Ru más grandes (según los resultados de TEM que se indican al final de este capítulo) sumado a la posible presencia de especies oxidadas presentes en el soporte que se reducirían a mayores temperaturas, ocasionando el desplazamiento de los picos.

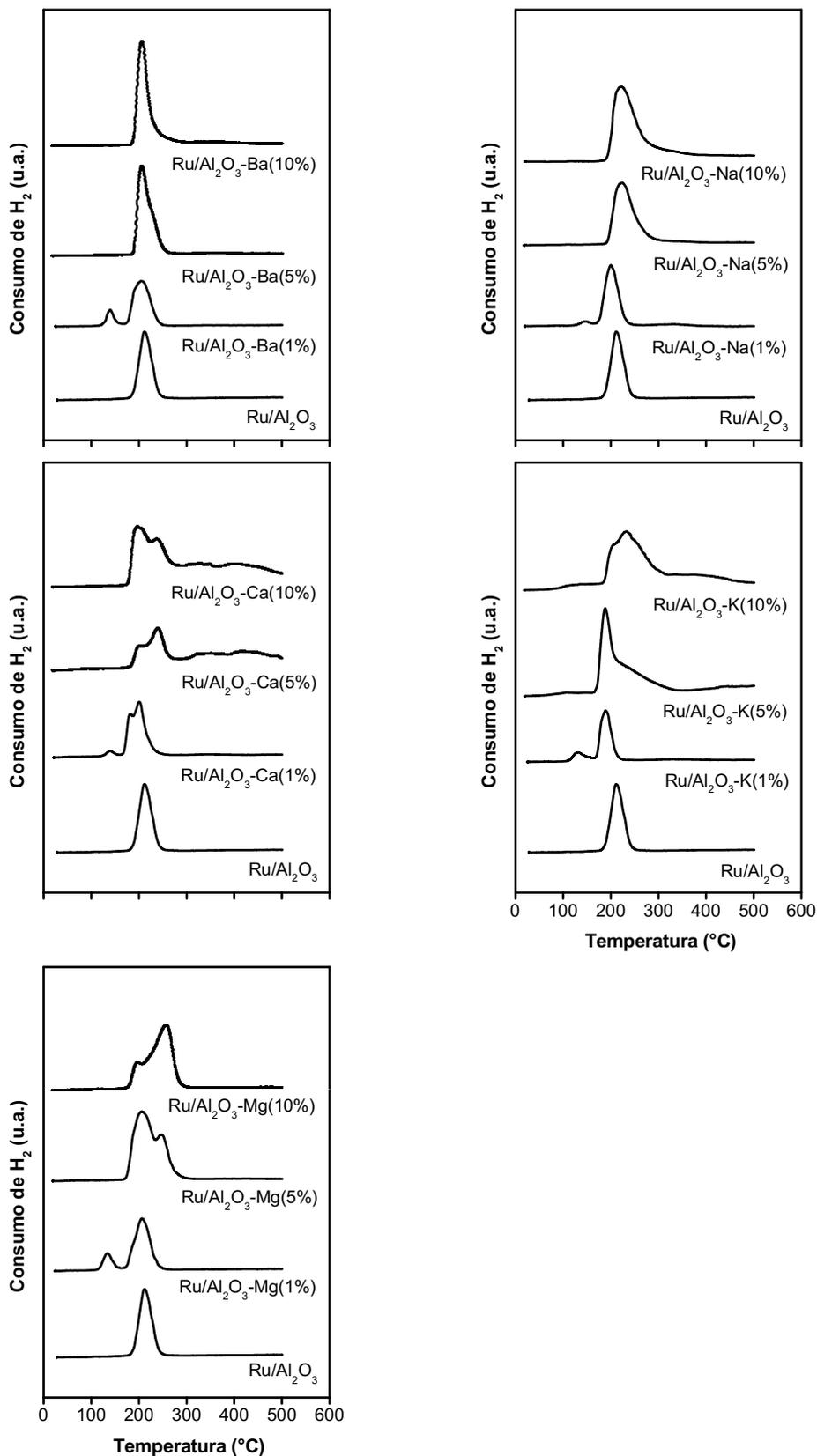


Figura V.2.: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada de catalizadores de Ru(1%) soportados sobre Al_2O_3 modificada con distintos porcentajes de A/AT

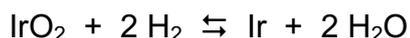
Es importante señalar que en los perfiles de RTP de todos los catalizadores soportados sobre alúminas con altas concentraciones de A o AT, no aparece ninguna señal de reducción a baja temperatura ($\cong 140^{\circ}\text{C}$), tal como sucede en los de los soportados sobre alúminas dopadas con 1% de A/AT.

V.2.2. Catalizadores de iridio

A continuación se presentan los perfiles de RTP de los catalizadores con una carga de 1% de iridio soportados sobre alúmina sola y modificada con 1% de metales alcalinos y alcalinotérreos (Figura V.3.).

Los catalizadores de Ir soportados presentaron un único pico de reducción a diferencia de los de Ru. El catalizador de Ir(1%) sobre alúmina sin dopar presentó un solo pico de reducción con un máximo a 277°C . Dicha temperatura disminuye levemente en los catalizadores cuyos soportes se encuentran modificados con metales alcalinos (aproximadamente 270°C) y es aún algo menor (aproximadamente 260°C) en aquellos cuyos soportes fueron dopados con los metales alcalinotérreos. La modificación del máximo del pico de reducción puede relacionarse con alguna modificación de la naturaleza de la fase metálica por el agregado de los dopantes.

Con respecto al consumo de H_2 y teniendo en cuenta que el Ir se encontraría en estado de oxidación tetravalente luego del tratamiento de oxidación de las muestras en aire y previo a los ensayos de RTP, los resultados indicaron que el Ir se reduce completamente a estado metálico (Ir^0) durante el tratamiento de reducción en todos los catalizadores. La zona principal de reducción está vinculada a la reducción de especies oxidadas de Ir a estado metálico (Ir^0), según la reacción:



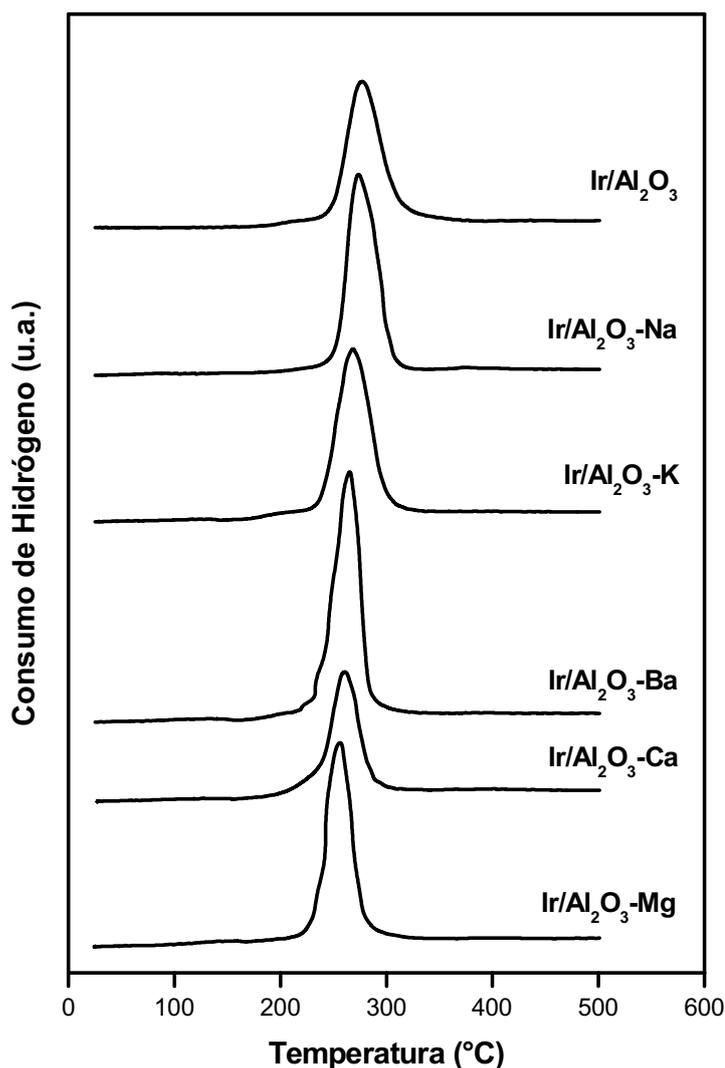


Figura V.3: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada de catalizadores de Ir(1%)/Al₂O₃-A/AT(1%)

M. Rezaei y colab. [4] también encontraron similares perfiles de RTP con un pico único a baja temperatura de reducción (275°C) para un catalizador de Ir soportado en una espinela de Mg.

El agregado de 5 y 10% de metales alcalinos y alcalinotérreos al soporte de los catalizadores de Ir(1%) produjo modificaciones en la fase metálica, obteniéndose picos de reducción menos intensos pero más anchos (Figura V.4.), a excepción del Mg, que mantiene la esbeltez de sus picos.

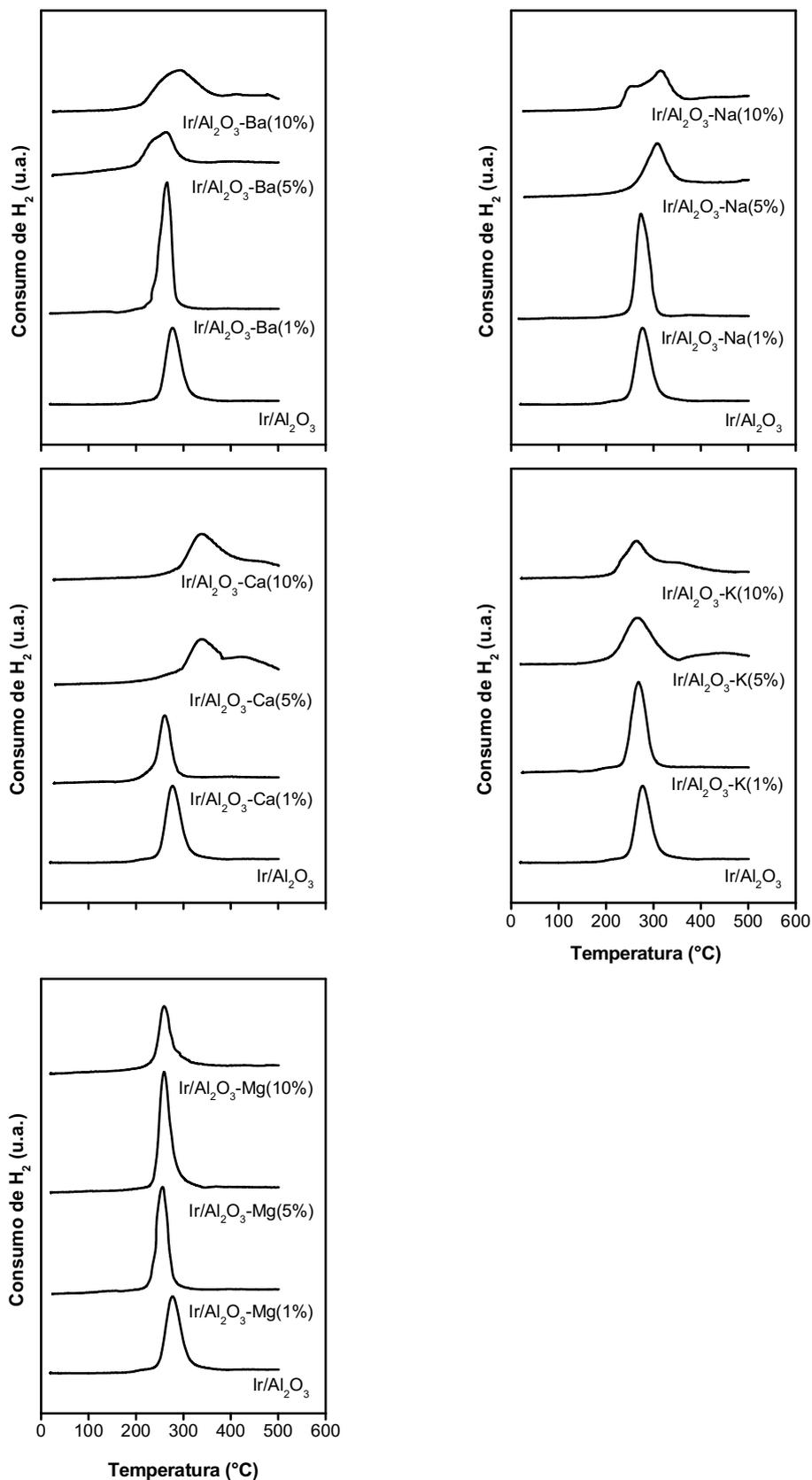


Figura V.4.: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada de catalizadores de Ir(1%) soportados sobre Al₂O₃ modificada con distintos porcentajes de A/AT

Para el caso del Na y del Ca 5 y 10%, los picos de reducción del metal noble aparecen a temperaturas mayores que los correspondientes al 1% y al catalizador sin dopar. Este efecto se podría asociar a una modificación en la interacción Ir-soporte por la adición del Na o del Ca.

A partir de los resultados de RTP se puede concluir que el Ir se reduce completamente a estado metálico, mientras que en el caso del Ru, una pequeña fracción permanecería oxidada. Con respecto a las temperaturas de reducción observadas, éstas son relativamente bajas (menores de 300°C en casi todos los casos), y por ende mucho menores a las utilizadas en los tratamientos de reducción previos a la reacción de reformado seco de gas natural (750°C). En algunos casos, principalmente en catalizadores soportados sobre alúmina con altos contenidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, los perfiles de RTP presentan ensanchamientos y se desplazan levemente a mayores temperaturas debido a posibles modificaciones en la interacción metal noble-soporte modificado con A/AT.

V.3. Espectroscopía Fotelectrónica por Rayos X (XPS)

A fin de determinar la reducibilidad del Ru y del Ir en los diferentes catalizadores soportados sobre alúmina y alúmina modificada con metales alcalinos y alcalinotérreos, se caracterizaron las muestras por medio de XPS. Los cambios de estado de los metales soportados después de la reducción en H₂ a 750°C y antes de la reacción de reformado seco de metano fueron investigados mediante esta técnica. Las muestras se redujeron previamente en H₂ a 750°C durante 5 o 2 h según contengan Ru o Ir, respectivamente.

V.3.1. Catalizadores de rutenio

Para el Ru inicialmente se analizaron las señales de Ru3d. Como se espera de un metal, la mejor tendencia de datos se logra con una línea asimétrica con relación 90% Gaussiana y 10% Lorentziana y con una relación de ancho

medio/altura total de 0,7. El acoplamiento spin-orbital se mantuvo en $4,1 \pm 0,05$ eV [3,5] comprobándose que existe superposición de las señales de Ru3d y C1s, éste último debido a contaminación carbonosa (la mayoría de las muestras presentan C por contaminación o por presencia del mismo en la cámara de análisis). Los espectros de C1s presentan un pico principal de mucha intensidad a 284,4 eV. También muestran picos secundarios aproximadamente a 274 y 287,5 eV, que se pueden atribuir a especies carbonosas asociadas con oxígeno y/o hidrógeno (C adventicio). El carbón adventicio es una delgada capa de material carbonoso que se encuentra sobre la superficie de la mayoría de las muestras expuestas. Aún pequeñas exposiciones a la atmósfera puede producir estos films. Este carbón puede consistir en especies carbonosas (de cadenas relativamente cortas o poliméricas [6]) con pequeñas funcionalidades con oxígeno en simples o dobles enlaces. El alto impacto de los fotoelectrones emitidos a partir del carbón adventicio genera una calibración adicional a tener en cuenta para el correcto uso de los datos [7]. La superposición se produce porque las señales del Ru3d_{5/2} y Ru3d_{3/2} en sus diferentes estados de oxidación (Ru⁰ y Ru oxidado) aparecen con una menor intensidad y en energías de enlace cercanas a las del pico principal del C1s [8].

A modo de ejemplo, se muestran en las Figuras V.5. a V.7. los perfiles de Ru3d de los catalizadores de Ru(1%)/Al₂O₃-Ca(1%), Ru(1%)/Al₂O₃-Na(1%) y Ru/Al₂O₃-K(1%), en donde se aprecia claramente que las señales de muy baja intensidad del Ru3d_{5/2} y Ru3d_{3/2} aparecen superpuestas con las señales intensas del C1s. Por consiguiente la determinación de los estados de oxidación del metal noble mediante la señal del Ru3d no sería confiable para la determinación precisa del estado de oxidación del metal.

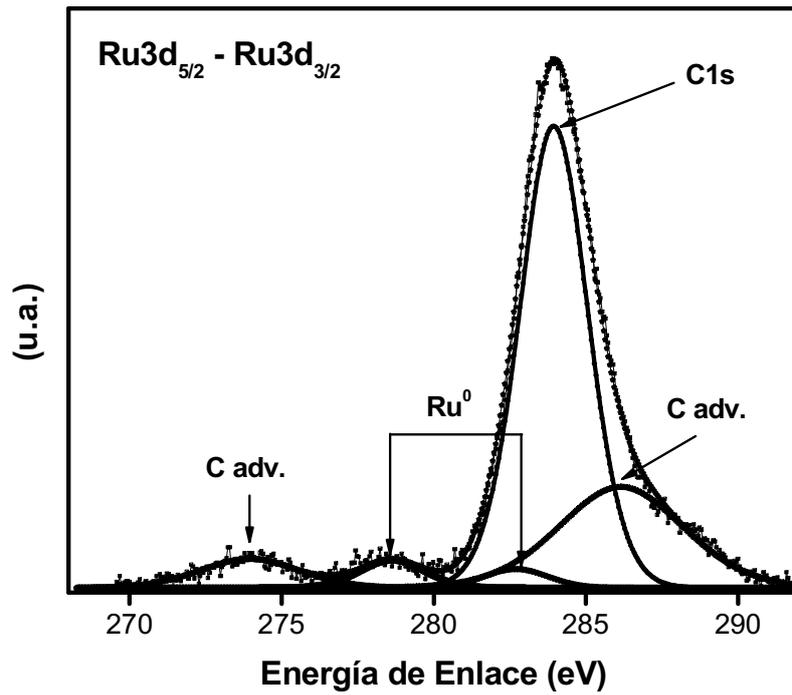


Figura V.5.: Espectro de XPS del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃-Ca(1%)

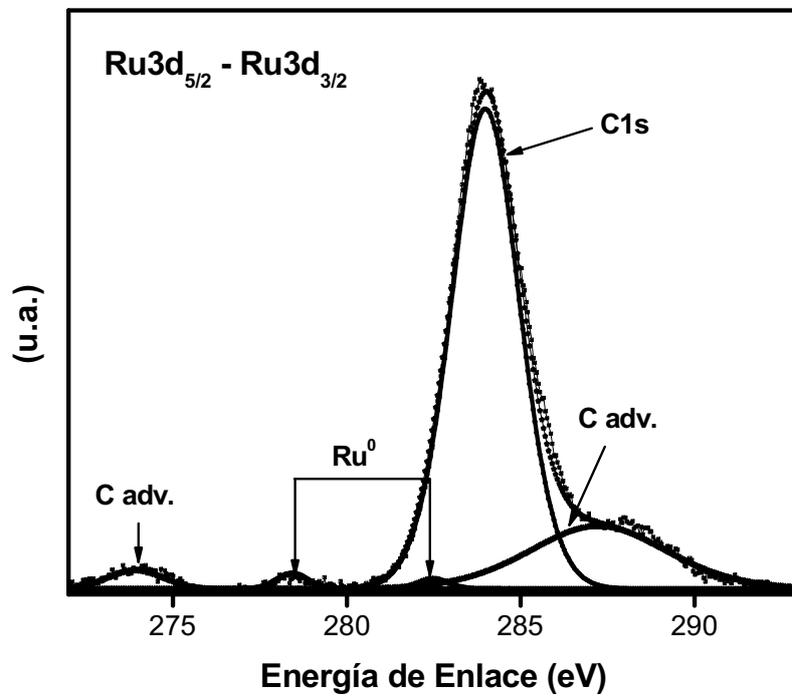


Figura V.6.: Espectro de XPS del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃-Na(1%)

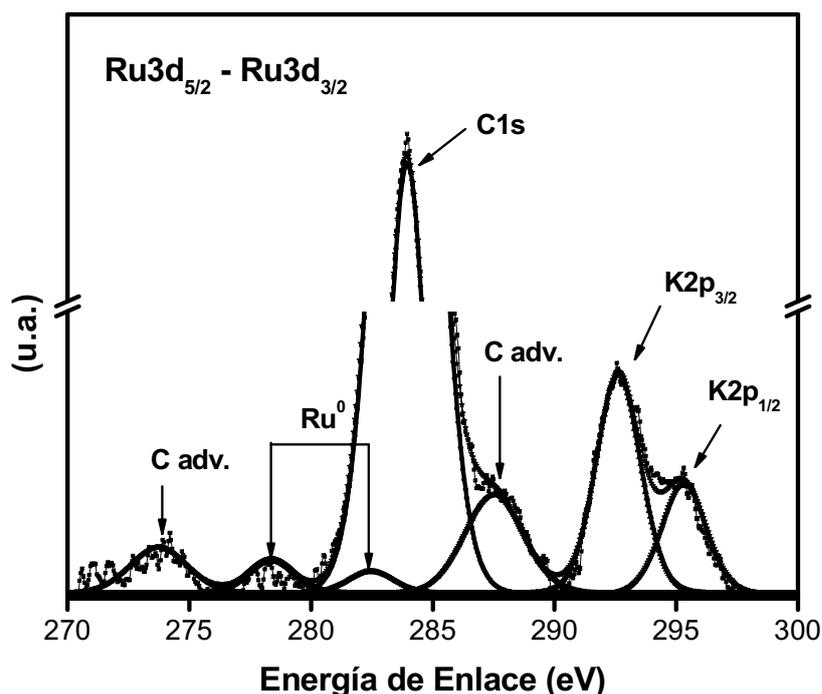


Figura V.7.: Espectro de XPS del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃-K(1%)

Por consiguiente se determinaron las señales del Ru3p_{3/2} en aquellos catalizadores en donde esta señal fue visible a pesar de su baja intensidad. En las Figuras V.8. a V.10. se muestran los espectros de XPS correspondientes a la señal de Ru3p_{3/2} de los catalizadores Ru(1%)/Al₂O₃, Ru(1%)/Al₂O₃-Ca(1%) y Ru(1%)/Al₂O₃-K(1%). Todos los perfiles se pudieron deconvolucionar en dos señales, una que aparece a ≈ 461 eV, correspondiente a Ru metálico y otra a 463,7 - 464,8 eV, atribuible a RuOx [8,9].

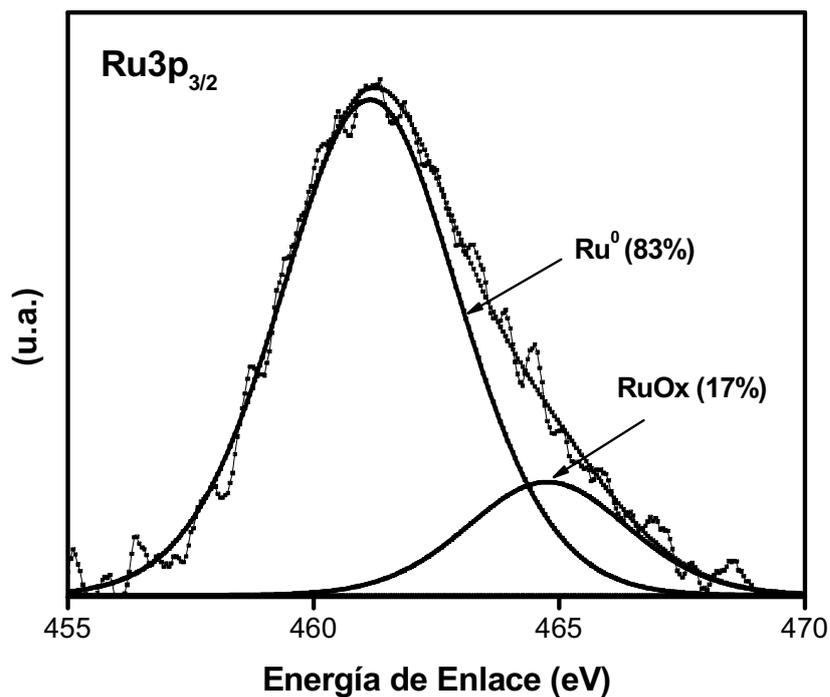


Figura V.8.: Espectro de XPS del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃, indicando el porcentaje de cada especie

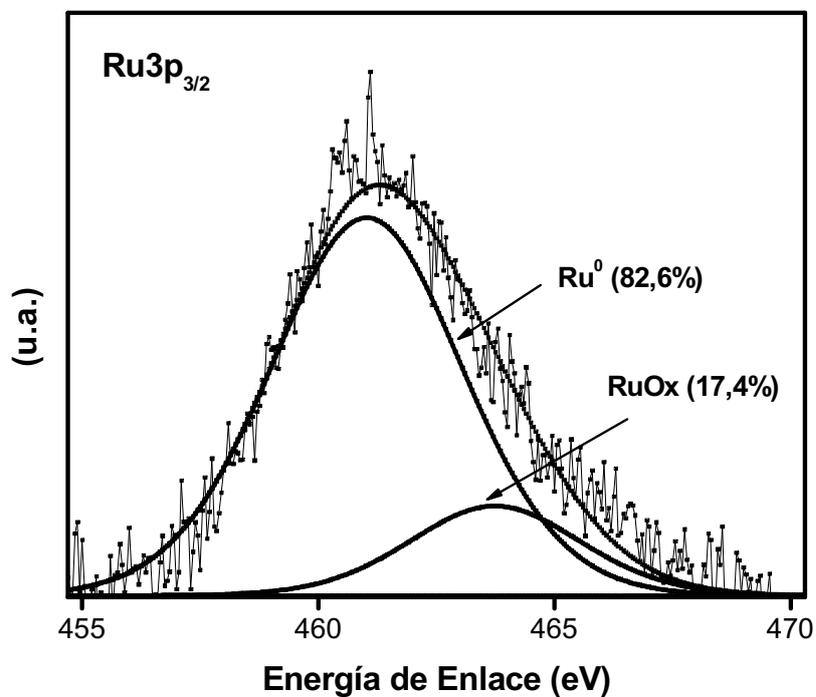


Figura V.9.: Espectro de XPS del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃-Ca(1%), indicando el porcentaje de cada especie

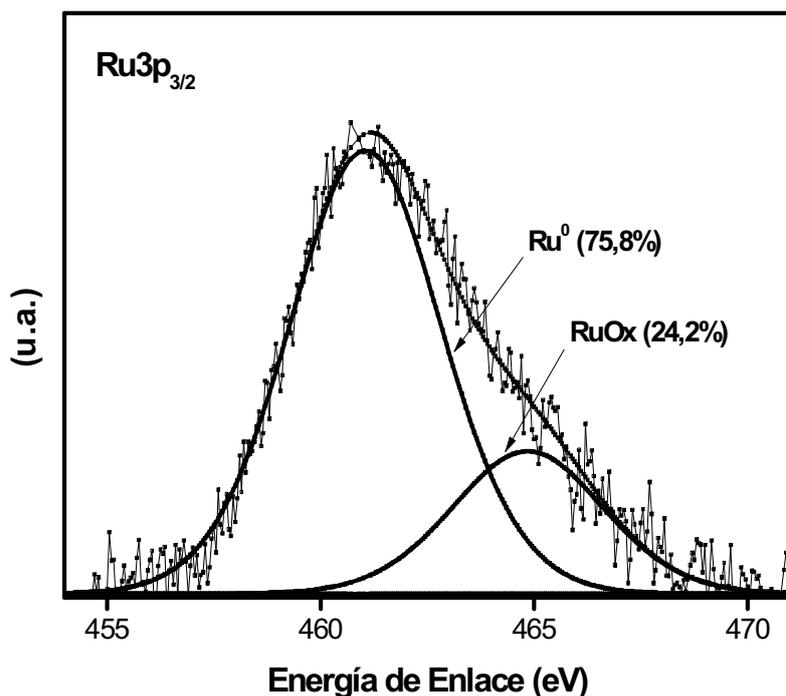


Figura V.10.: Espectro de XPS del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃-K(1%) indicando el porcentaje de cada especie

A partir de la cuantificación de las áreas correspondientes a cada estado de oxidación, pudo determinarse que el Ru se encontraba reducido a estado zerovalente en un 75-85%, mientras que el 15-25% estaba formando especies oxidadas.

Estos resultados son concordantes con los resultados de RTP y además con los encontrados por muchos autores. En ese sentido, Mazzieri y colab. [10] encontraron que para catalizadores de Ru/Al₂O₃ reducidos a 400°C, el contenido de Ru⁰ llegaba a 85% para algunos catalizadores. Por su parte, Elmasides y colab. [3] encontraron que sobre alúmina cerca del 80% del Ru estaba reducido a estado metálico mediante tratamiento con hidrógeno a 550°C, mientras que sobre TiO₂, la reducción es completa. Por su parte, Faroldi y colab. [2] analizaron el comportamiento de catalizadores de Ru/La₂O₃ en la reacción de reformado seco de CH₄ a 550°C y encontraron que luego de la reacción el Ru se encontraba mayoritariamente reducido a estado metálico, pero que había proporciones bajas

de Ru oxidado, tanto en estado trivalente como tetravalente.

En las Figuras V.11. y V.12. se aprecian los espectros de XPS (señal $3p_{3/2}$) correspondientes a los catalizadores de Ru soportados sobre alúmina modificada con 10% de Ca y 10% de K, respectivamente. La deconvolución de ambos espectros se pudo realizar mediante un solo pico correspondiente a Ru^0 a 461,4 - 461,6 eV (ver Tabla V.1.), lo que significa que la reducibilidad del Ru a estado metálico es completa (100%), es decir que el aumento del contenido del metal A/AT (desde 1 a 10%) favoreció la total reducibilidad del metal noble. Los mayores porcentajes de Ru zerovalente conducirían a la formación de nuevos sitios activos, los cuales serían en parte responsables del aumento de las conversiones de metano y CO_2 en la reacción de reformado seco de gas natural para los catalizadores de $Ru(1\%)/Al_2O_3-A/AT(10\%)$.

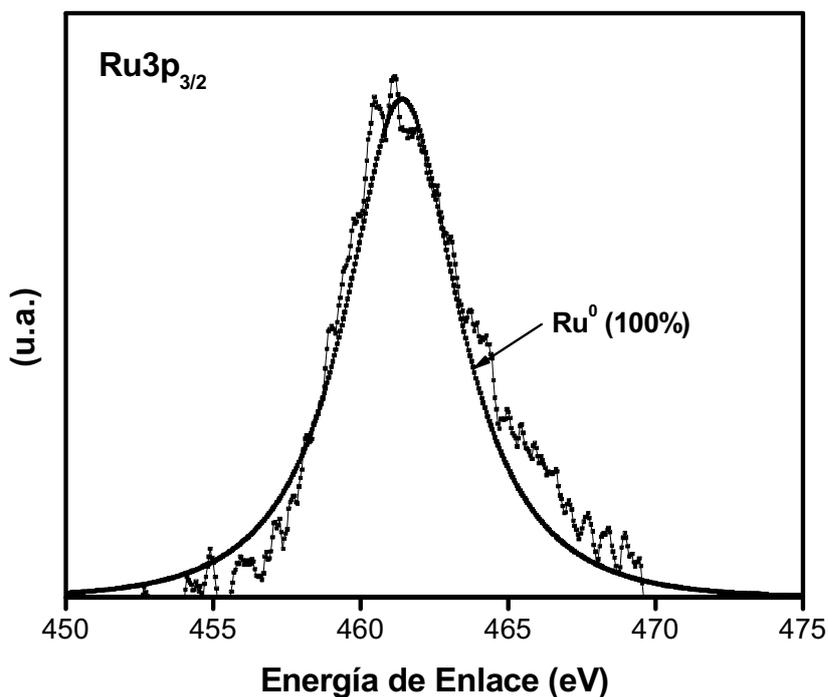


Figura V.11.: Espectro de XPS del catalizador $Ru(1\%)/Al_2O_3-Ca(10\%)$

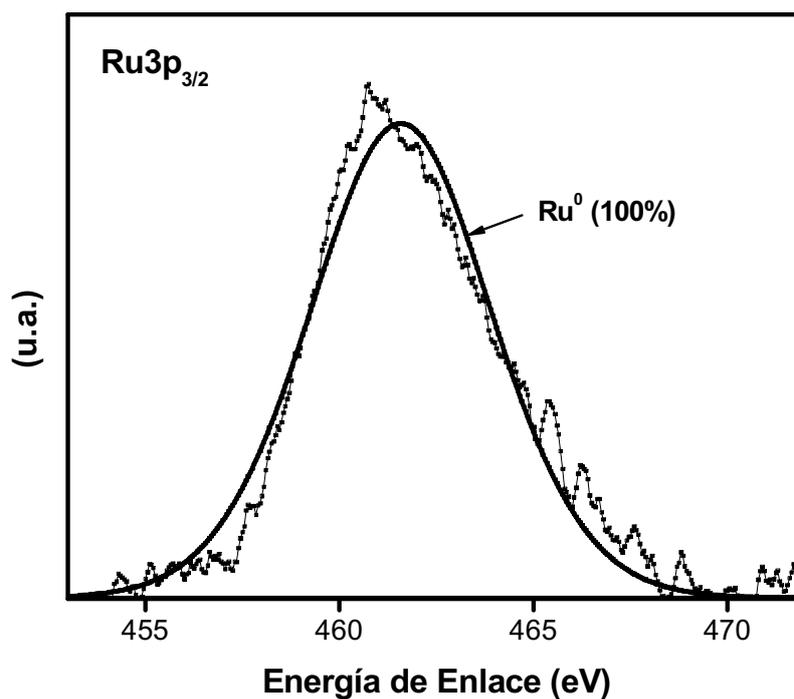


Figura V.12.: Espectro de XPS del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃-K(10%)

En la Tabla V.1. se muestran los valores de las energías de enlace de las señales de Ru_{3p_{3/2}} para todos los catalizadores.

Tabla V.1.: Energías de enlace determinadas mediante la caracterización por XPS para los catalizadores de Ru reducidos 5 h

Catalizador	Energía de Enlace (eV)	
	Ru ⁰ 3p _{3/2}	RuOx 3p _{3/2}
Ru(1%)/Al ₂ O ₃	461,1	464,8
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -Ca(1%)	461,0	463,7
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -K(1%)	461,0	464,8
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -Ca(10%)	461,4	-
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -K(10%)	461,6	-

V.3.2. Catalizadores de iridio

Las Figuras V.13. a V.18. muestran los espectros de XPS correspondientes a la señal del Ir4f_{7/2} y del Ir4f_{5/2} en los diferentes catalizadores de Ir soportados reducidos a 750°C. Cabe destacar que en la zona del Ir4f aparecen también dos señales satélites del Al2p. Estas dos señales satélites del Al2p (provenientes del soporte) están relacionadas con el pico principal de Al2p. El primer satélite está desplazado -9,8 eV del pico principal y su área representa un 6,4% de la de la señal principal del Al2p, mientras que el segundo satélite está desplazado -11,8 eV del pico principal y tiene un área del 3,2% del Al2p [11].

Una vez identificados los dos picos satélites del Al2p, tanto en posición como en intensidad, los perfiles de XPS del Ir4f pudieron deconvolucionarse en todos los casos mediante un solo doblete con una energía de enlace de 60-61 eV para Ir4f_{7/2} y de 63-64 eV para el Ir4f_{5/2}. Dicho doblete corresponde a Ir en estado zerovalente [8] en todos los casos, lo que indica que todo el Ir se encuentra en estado metálico en estos catalizadores luego del tratamiento de reducción con H₂ a 750°C (Figuras V.13. a V.18.).

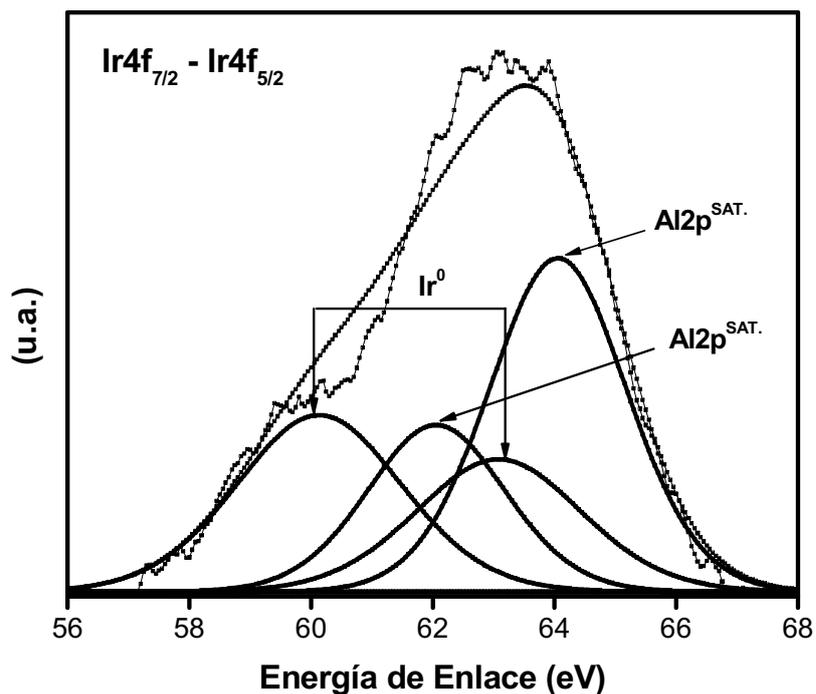


Figura V.13.: Espectro de XPS del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃

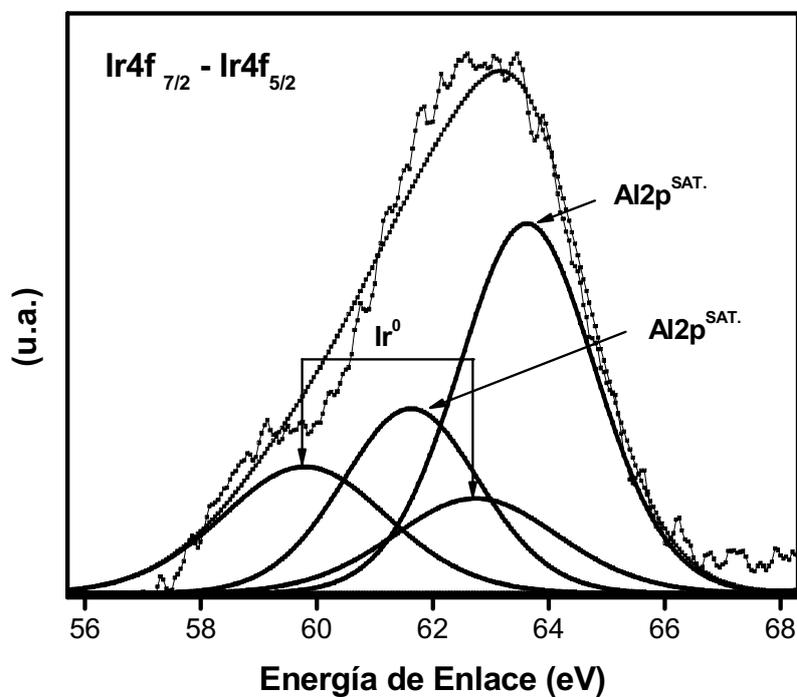


Figura V.14.: Espectro de XPS del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-Ba(1%)

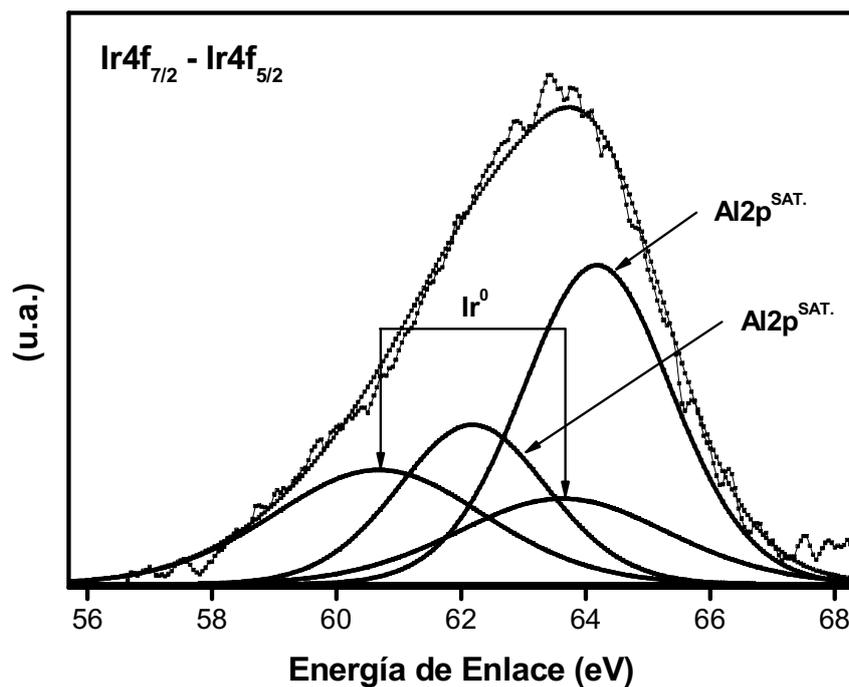


Figura V.15.: Espectro de XPS del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-Ca(1%)

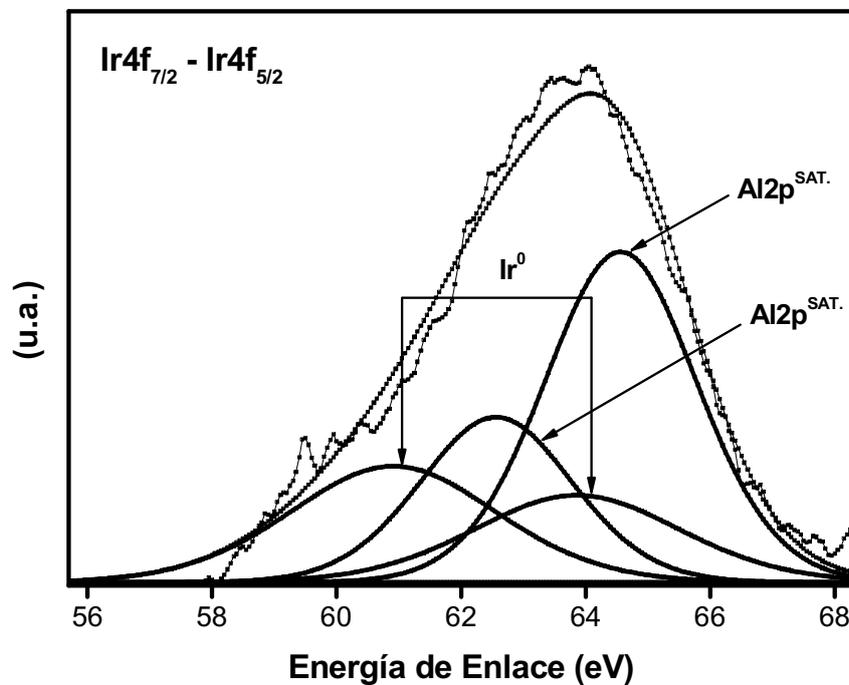


Figura V.16.: Espectro de XPS del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-Mg(1%)

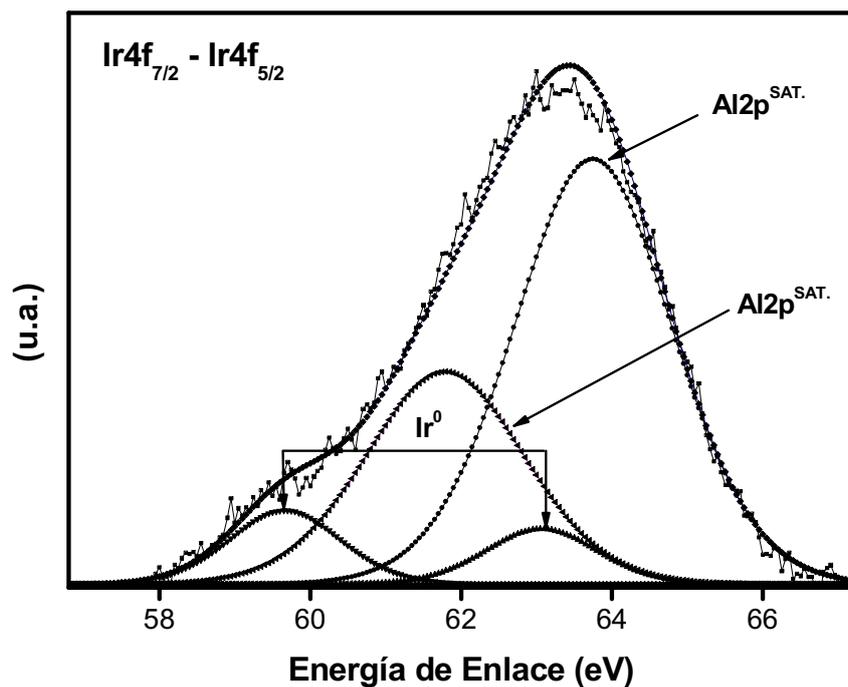


Figura V.17.: Espectro de XPS del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-Na(1%)

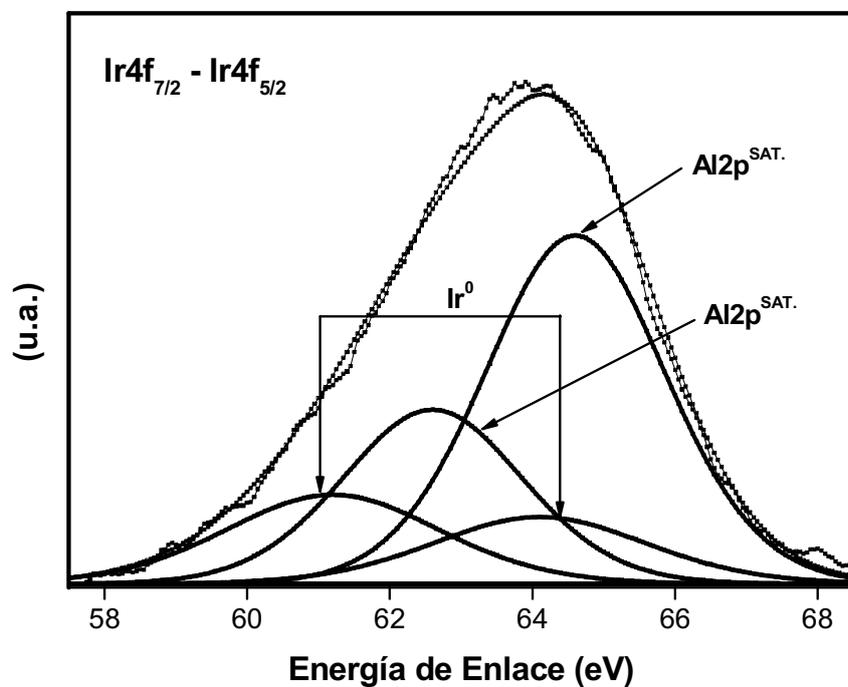


Figura V.18.: Espectro de XPS del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-K(1%)

La caracterización por XPS de los catalizadores de Ir(1%)/Al₂O₃-Ca(10%) e Ir(1%)/Al₂O₃-K(10%) también mostró solo la presencia de Ir en estado metálico en la superficie de los catalizadores, tal como se observa en las Figuras V.19. y V.20.

Luego, en la Tabla V.2. se muestran los valores de las energías de enlace de las señales de Ir4f_{7/2} y de Ir4f_{5/2} para todos los catalizadores. Estos resultados son concordantes con los resultados de consumos de H₂ obtenidos a partir de los perfiles de RTP, los cuales indicaban una reducibilidad total del iridio en todos los catalizadores.

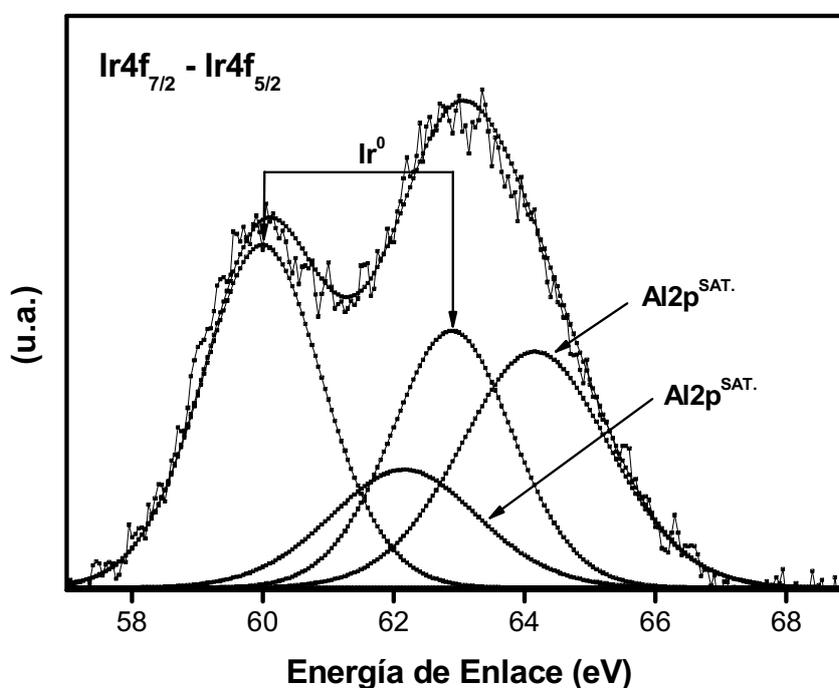


Figura V.19.: Espectro de XPS del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-Ca(10%)

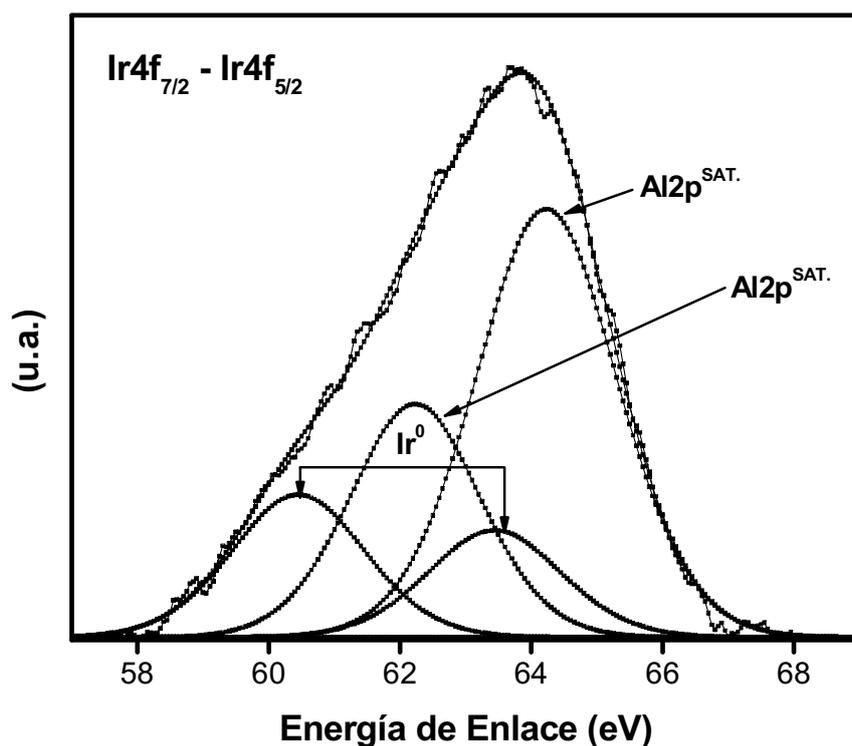


Figura V.20.: Espectro de XPS del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-K(10%)

Tabla V.2.: Energías de enlace determinadas mediante la caracterización por XPS para los catalizadores de Ir reducidos 2 h

Catalizador	Energía de enlace (eV)	
	Ir 4f _{7/2}	Ir 4f _{5/2}
Ir(1%)/Al ₂ O ₃	60,1	63,1
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Ba(1%)	60,0	62,9
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Ca(1%)	60,6	63,7
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Mg(1)	60,8	63,9
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Na(1%)	59,7	63,1
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -K(1%)	60,9	64,1
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Ca(10%)	60,0	62,9
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -K(10%)	60,5	63,4

V.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Por medio de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se evaluó el tamaño de las partículas de los catalizadores de Ru e Ir (1%) soportados sobre alúmina modificada con 1 y 10% A/AT. Los tamaños promedios de dichas partículas, calculados utilizando los modelos de media aritmética (Dln), promedio volumen-área (Dva) y promedio volumen-peso (Dvw), descrito en el Capítulo II, se muestran en las Tablas V.3 a V.6.

Los tamaños medios de las partículas de Ru en los catalizadores de Ru(1%)/Al₂O₃ y Ru(1%)/Al₂O₃ dopados con 1% de metales alcalinos o alcalinotérreos fueron similares (entre 1,5 nm y 1,75 nm). Además presentaron distribuciones de tamaños de partículas muy estrechas y muy similares entre sí, tal cual puede observarse en las Figuras V.21. a V.24. del Anexo que se encuentra al final del capítulo.

Tabla V.3.: Tamaños promedios de partículas metálicas correspondiente a catalizadores de Ru(1%) depositado sobre alúmina dopada con 1% de A/AT

Catalizador	Dln (nm)	Dva(nm)	Dvw(nm)
Ru(1%)/Al ₂ O ₃	1,74	2,03	2,17
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -Mg(1%)	1,59	1,79	1,89
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -Na(1%)	1,52	1,69	1,79
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -K(1%)	1,59	1,80	1,91

La Tabla V.4. muestra los tamaños promedios de partículas metálicas correspondientes a los catalizadores de Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT(10%). Dichos diámetros promedios fueron en todos los casos mucho mayores (3-5 nm) cuando el soporte se dopó con 10% de A/AT que los presentados para los catalizadores

de Ru/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃ con 1% de A/AT. Asimismo puede observarse en las Figuras V.25. a V.29. del Anexo, que las distribuciones de tamaño de partículas de Ru de estos catalizadores fueron mucho más amplias.

Tabla V.4.: Tamaños promedios de partículas metálicas correspondiente a catalizadores de Ru(1%) depositado sobre alúmina dopada con 10% de A/AT

Catalizador	Dln (nm)	Dva(nm)	Dvw(nm)
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -Ba(10%)	5,20	5,54	5,70
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -Ca(10%)	4,70	5,00	5,13
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -Mg(10%)	5,65	6,80	7,50
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -Na(10%)	4,26	4,64	4,83
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -K(10%)	2,78	3,21	3,47

En cambio, para el Ir no se observaron diferencias apreciables del tamaño promedio de las partículas para los diferentes catalizadores de Ir soportados en alúmina dopada con 1% o 10% de metales alcalinos o alcalinotérreos, tal como puede observarse comparando las Tablas V.5. y V.6. De esta manera los tamaños promedios de partículas de Ir se mantuvieron en valores entre 1,2 y 1,5 nm. Asimismo las distribuciones de tamaños de partículas fueron muy estrechas y similares entre sí (ver Figuras V.30. a V.40. del Anexo). Por consiguiente estas diferencias en los tamaños de partículas entre los catalizadores de Ru e Ir a altas concentraciones de metales alcalinos o alcalinotérreos permite afirmar que la interacción entre el soporte dopado con altas cargas de A/AT y el iridio es muy diferente a la existente entre la Al₂O₃-A/AT(10%) y el rutenio.

Tabla V.5.: Tamaños promedios de partículas metálicas correspondiente a catalizadores de Ir(1%) depositado sobre alúmina dopada con 1% de A/AT

Catalizador	Dln (nm)	Dva(nm)	Dvw(nm)
Ir(1%)/Al ₂ O ₃	1,32	1,48	1,56
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Ba(1%)	1,17	1,18	1,19
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Ca(1%)	1,17	1,18	1,20
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Mg(1%)	1,32	1,49	1,57
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Na(1%)	1,28	1,42	1,50
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -K(1%)	1,33	1,48	1,56

Tabla V.6.: Tamaños promedios de partículas metálicas correspondiente a catalizadores de Ir(1%) depositado sobre alúmina dopada con 10% de A/AT

Catalizador	Dln (nm)	Dva(nm)	Dvw(nm)
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Ba(10%)	1,25	1,28	1,30
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Ca(10%)	1,34	1,44	1,50
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Mg(10%)	1,43	1,55	1,63
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Na(10%)	1,51	1,69	1,80
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -K(10%)	1,38	1,63	1,81

De acuerdo a los resultados microscópicos, el Ir se depositaría sobre los soportes en forma de partículas pequeñas y altamente dispersas, y esta distribución de tamaños de partículas no se vería modificada por el aumento de las concentraciones de metales alcalinos o alcalinotérreos desde 1% hasta 10%. Esto se vería reflejado en el excelente comportamiento catalítico de los catalizadores de Ir ensayados en la reacción de reformado seco de metano, tanto para experiencias cortas (Capítulo IV) como para las experiencias realizadas

durante 59 h (experimentos a largos tiempos de reacción), tal como se mostrará en el Capítulo VI.

Con respecto a los resultados microscópicos para los catalizadores de Ru soportados, los catalizadores soportados sobre alúminas dopadas con 1% de metales alcalinos o alcalinotérreos presentaron partículas metálicas pequeñas pero una menor actividad catalítica que los correspondientes catalizadores de Ir. Estas muestras soportadas sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A/AT(1\%)}$ mostraron una reducción incompleta a Ru metálico, según resultados de XPS, y esto podría ser una de las causas de las menores actividades catalíticas en reformado seco de metano. A altas concentraciones de metales alcalinos o alcalinotérreos (10%) agregados a la alúmina, el mejoramiento del comportamiento catalítico resulta más difícil de explicar ya que si bien la reducibilidad del metal llegó al 100% (ver resultados de XPS, Figuras V.11. y V.12.), los tamaños de partícula de Ru aumentaron. Por consiguiente para estos casos, es probable que exista una influencia sobre la performance catalítica de la interacción del Ru con el soporte modificado con altas concentraciones de metales alcalinos o alcalinotérreos.

En el Anexo, al final del capítulo, se pueden observar las distribuciones de tamaños de partículas de los diferentes catalizadores, además de las microfotografías correspondientes.

V.5. Conclusiones

La caracterización de la fase metálica de los catalizadores de Ru e Ir soportados sobre alúminas modificadas con metales alcalinos y alcalinotérreos se realizó utilizando diferentes técnicas.

A partir de los resultados de Reducción a Temperatura Programada (RTP) se puede concluir que las temperaturas de reducción observadas (tanto para los catalizadores de Ru soportados como de Ir soportados) son menores de 300°C en todos los casos, y por ende mucho más bajas que las utilizadas en los tratamientos de reducción previos a la reacción de reformado seco de gas natural

(750°C). A partir de la cuantificación de los consumos de hidrógeno, se observó que el Ir se reduciría completamente a estado metálico, mientras que en el caso del Ru, una pequeña fracción permanecería oxidada.

Por su parte, los resultados obtenidos a partir de la técnica de Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS) fueron concordantes con los resultados de consumos de H₂ obtenidos a partir de los perfiles de RTP, detectándose una reducibilidad total a Ir metálico en los diferentes catalizadores de Ir soportados, mientras que los catalizadores de Ru(1%) soportados se encontraban reducidos a estado zerovalente en un 75-85%, mientras que el 15-25% estaba formando especies oxidadas. Cabe destacar que los catalizadores de Ru soportados sobre las alúminas dopadas con 10% de metales alcalinos o alcalinotérreos mostraban una reducibilidad total a Ru zerovalente.

De acuerdo a los resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), el Ir se encontraba sobre los soportes en forma de partículas pequeñas y altamente dispersas, y esta distribución de tamaños de partículas que es muy estrecha no se vería modificada por el aumento de las concentraciones de metales alcalinos o alcalinotérreos desde 1% hasta 10%. Por su parte los catalizadores de Ru(1%) soportados sobre alúminas modificadas con 1% de A/AT presentaron tamaños de partículas pequeños y distribuciones muy estrechas, mientras que los catalizadores de Ru soportados sobre las alúminas con 10% de A/AT aumentaron sus tamaños de partícula y presentaron una distribución mucho más amplia.

Los catalizadores de Ir soportados sobre alúminas modificadas con 1, 5 o 10% de A/AT presentaron una buena correlación entre las características de la fase metálica (buena interacción metal-soporte modificado, tamaños de partícula pequeños, buena dispersión y reducibilidad completa a estado metálico) y el excelente comportamiento catalítico en la reacción de reformado seco de gas natural.

Por su parte, en los catalizadores de Ru soportados resultó más compleja la correlación entre su fase metálica y el comportamiento catalítico. Para los catalizadores soportados sobre alúminas dopadas con 1% de metales alcalinos o

alcalinotérreos, si bien presentaron partículas metálicas pequeñas, la reducibilidad del metal a Ru^0 sería incompleta, lo cual se traduciría en una menor actividad catalítica en reformado seco de metano que la que presentan los correspondientes catalizadores de Ir. A altas concentraciones de metales alcalinos o alcalinotérreos (10%) agregados a la alúmina, si bien la reducibilidad del metal llegó al 100%, como muestran los resultados de XPS, los tamaños de partícula de Ru aumentaron. Por consiguiente para estos casos, es probable que exista una influencia importante sobre la performance catalítica de la interacción del metal con el soporte modificado con altas concentraciones de metales alcalinos o alcalinotérreos.

V.6. Anexo

V.6.1. Histogramas y microfotografías obtenidas por TEM

V.6.1.1. Catalizadores de Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT(1%)

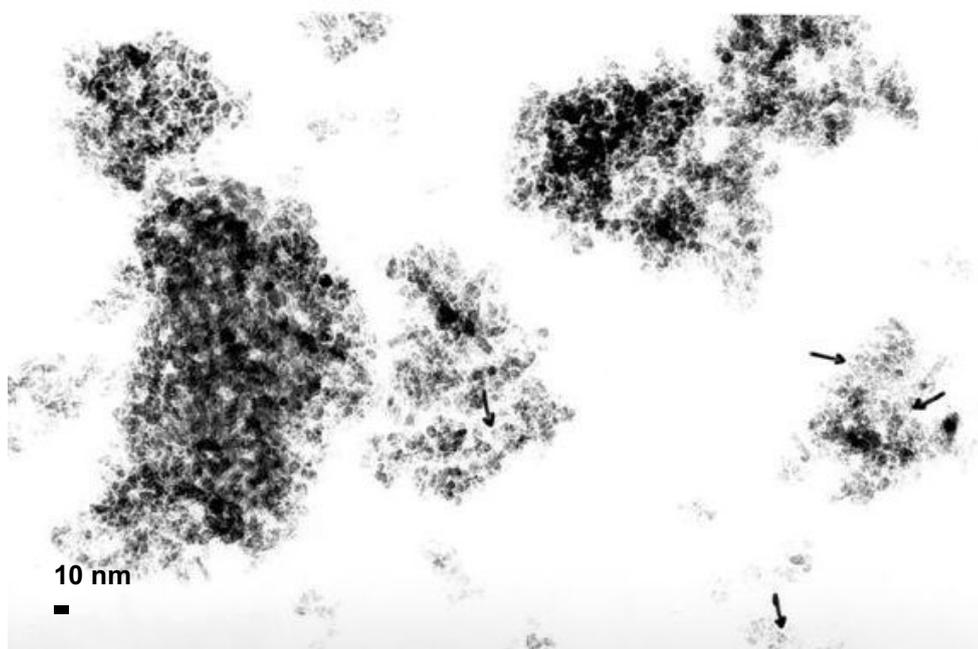
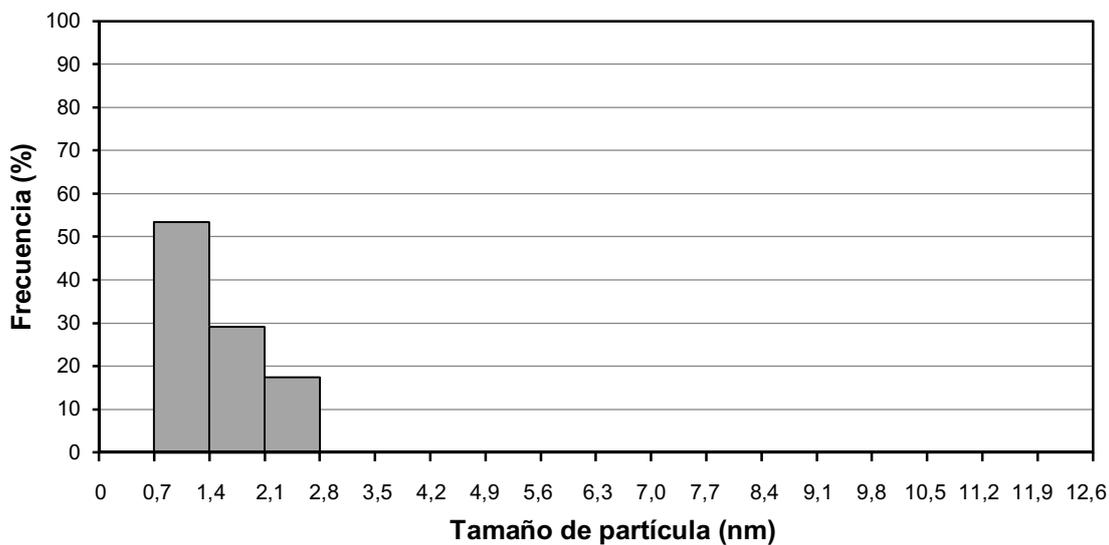


Figura V.21.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃

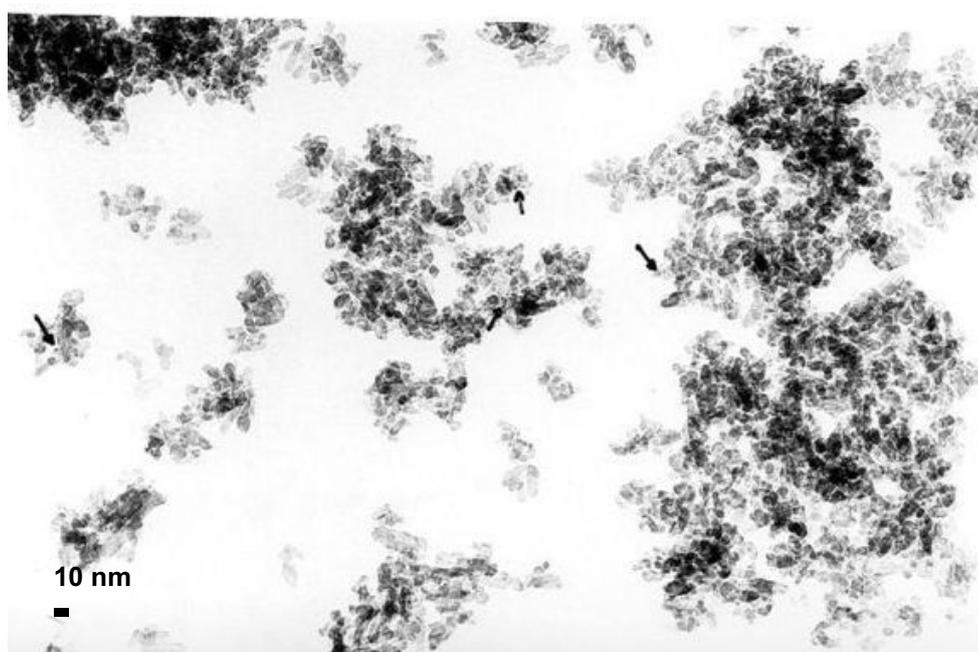
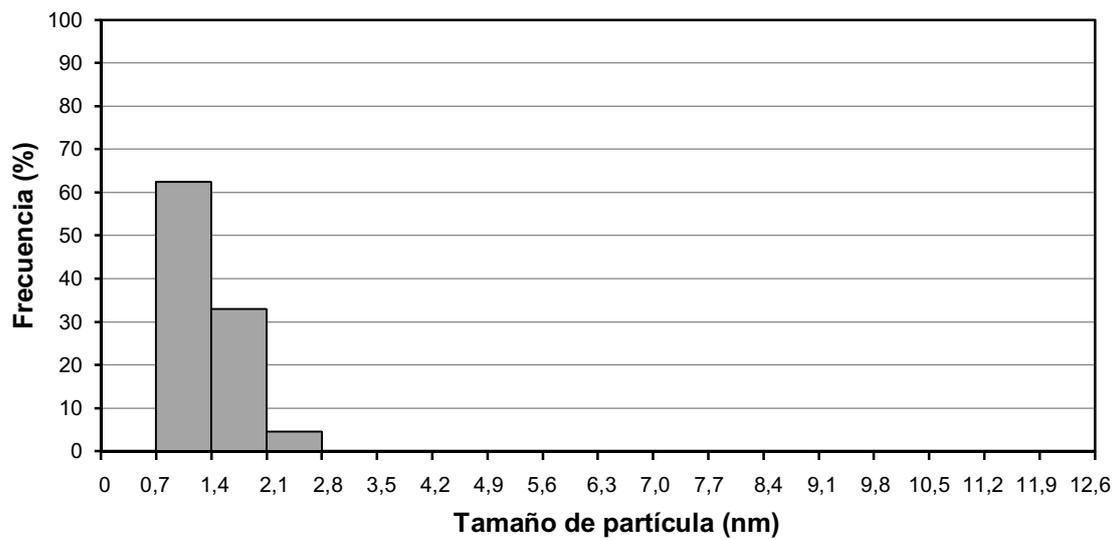


Figura V.22.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃-Mg(1%)

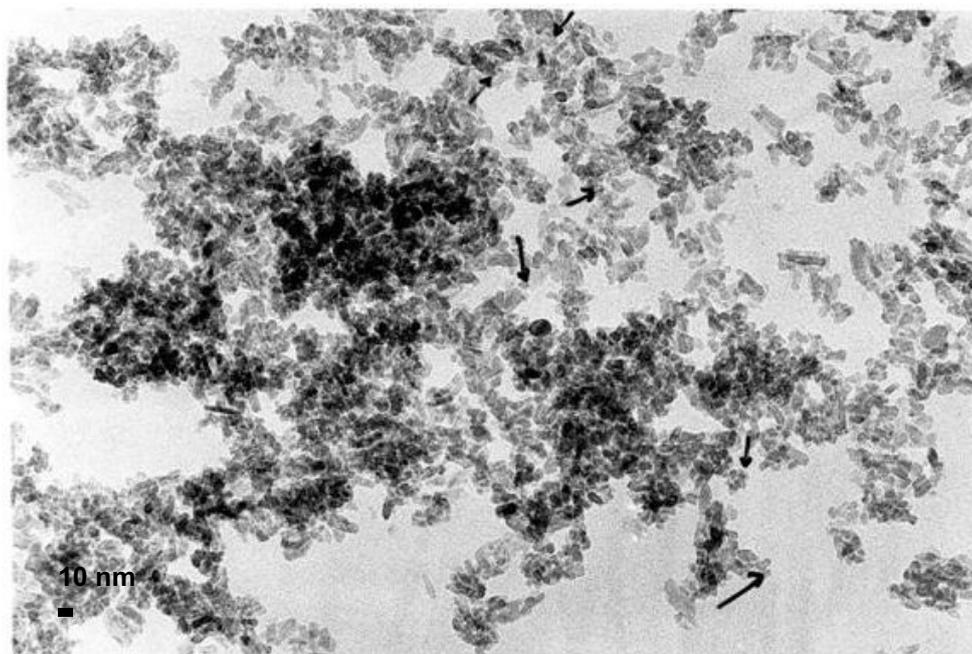
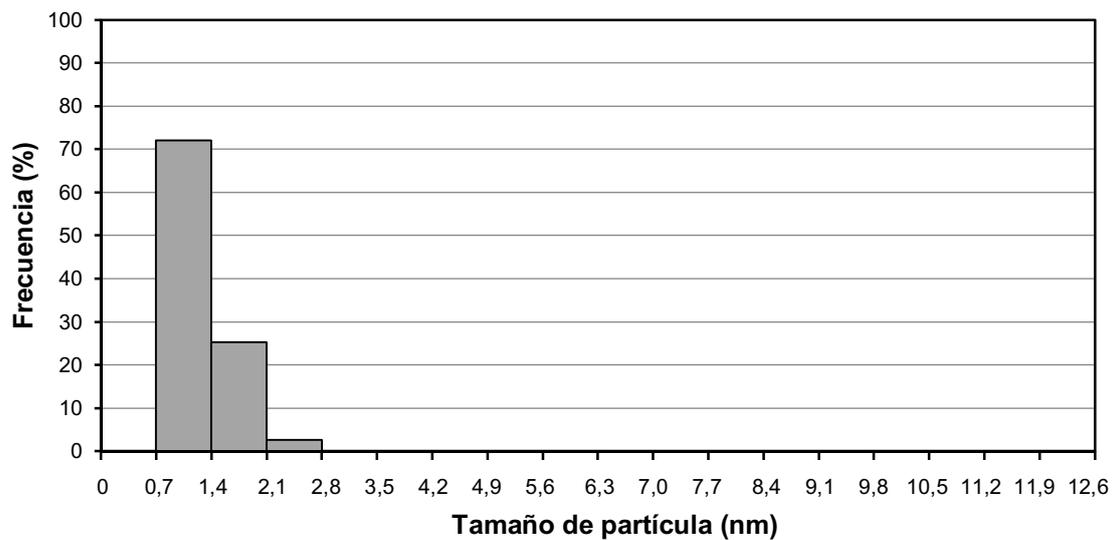


Figura V.23.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃-Na(1%)

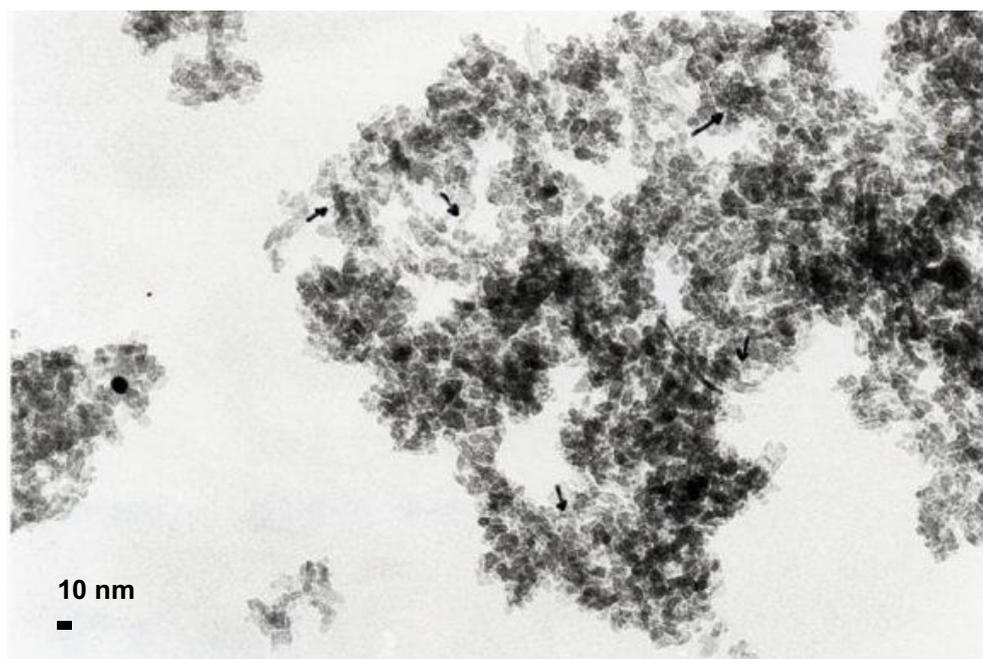
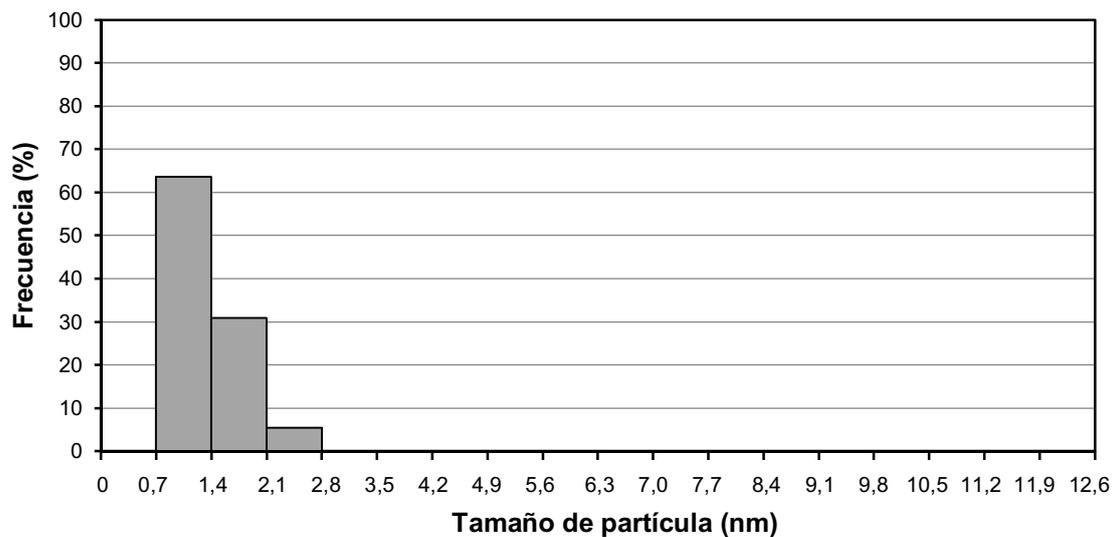


Figura V.24.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃-K(1%)

V.6.1.2. Catalizadores de Ru(1%)/Al₂O₃-A/AT(10%)

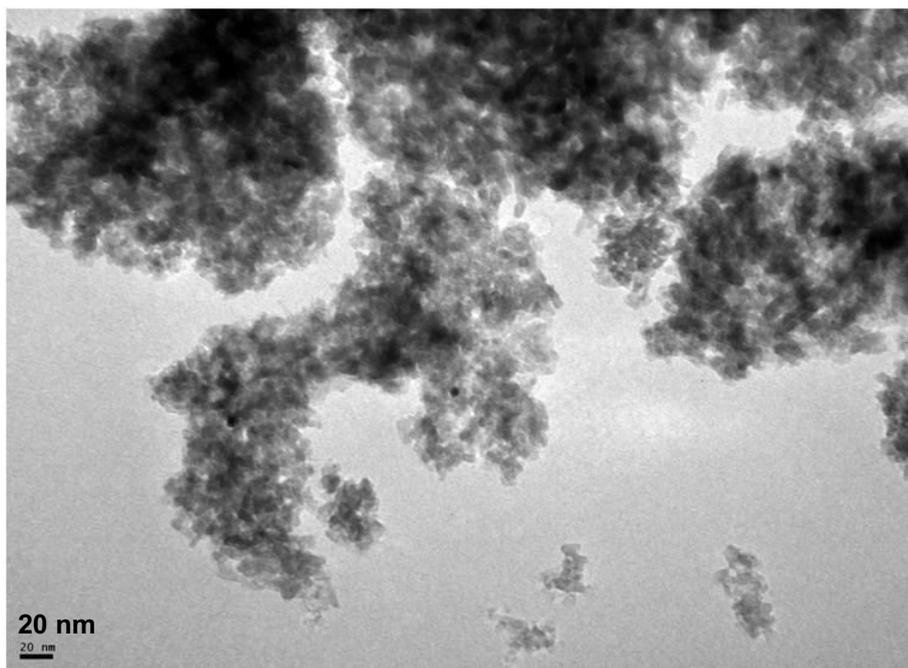
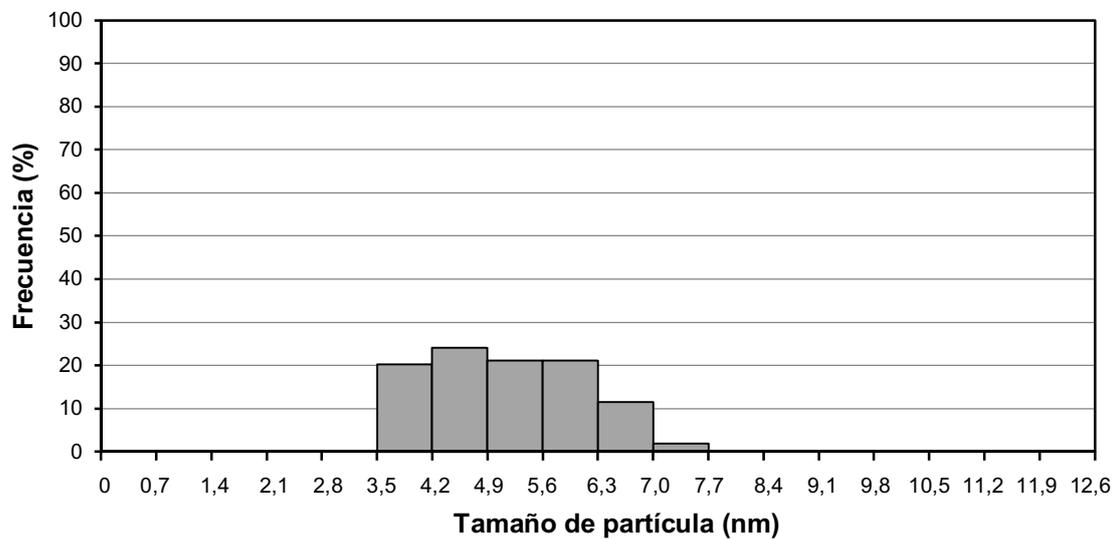


Figura V.25.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃ Ba(10%)

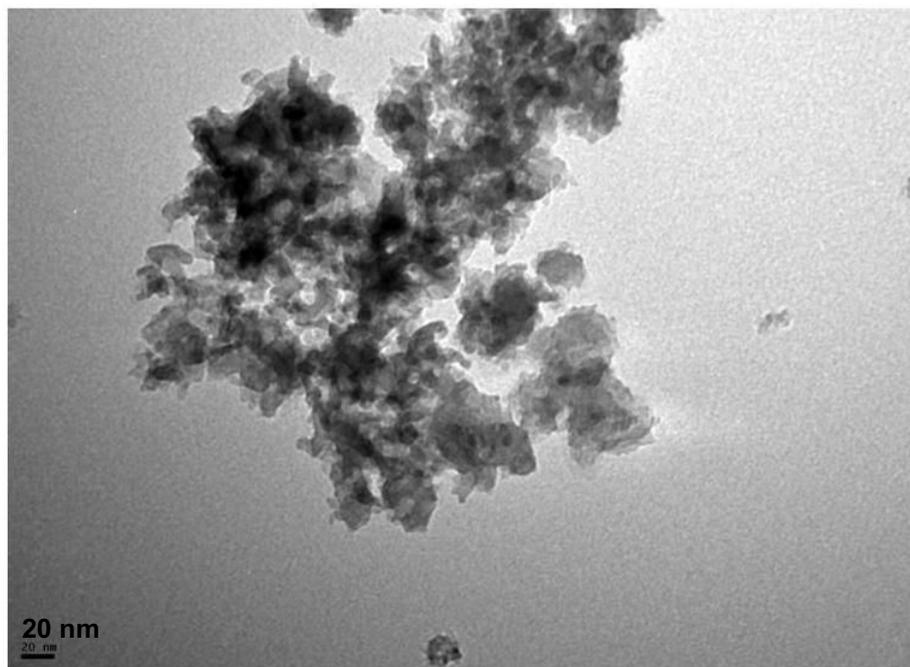
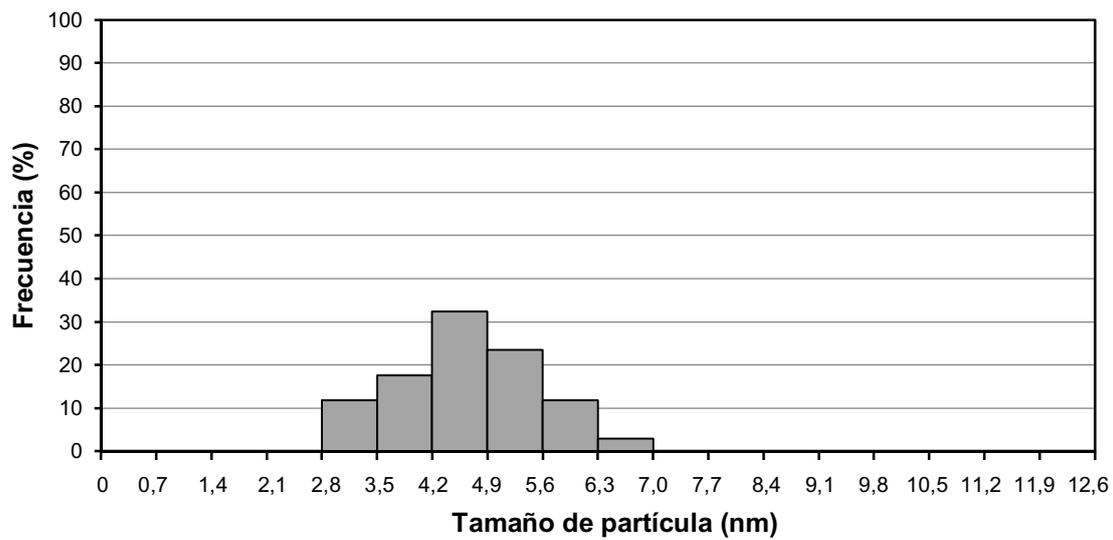


Figura V.26.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃ Ca(10%)

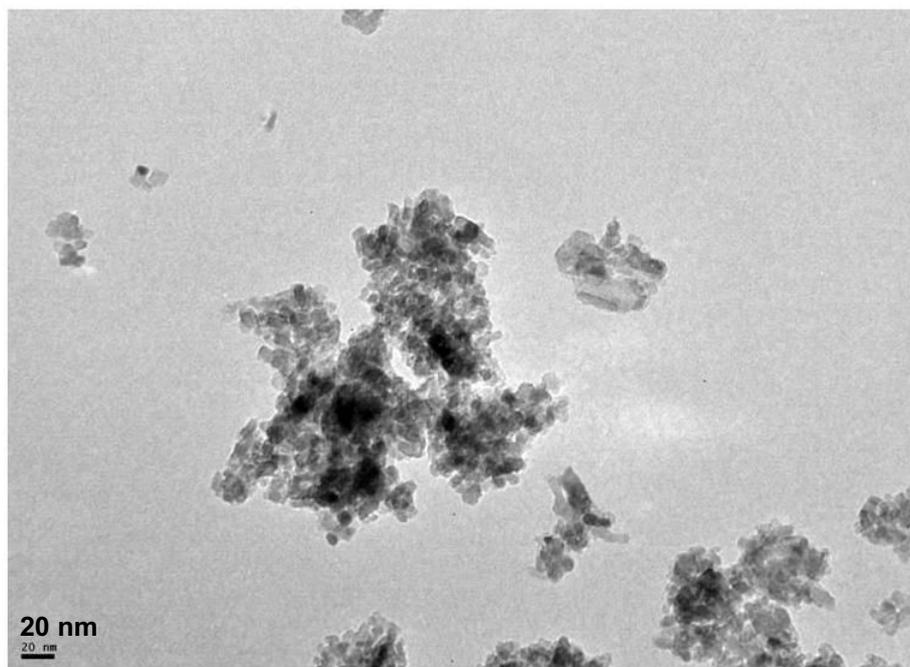
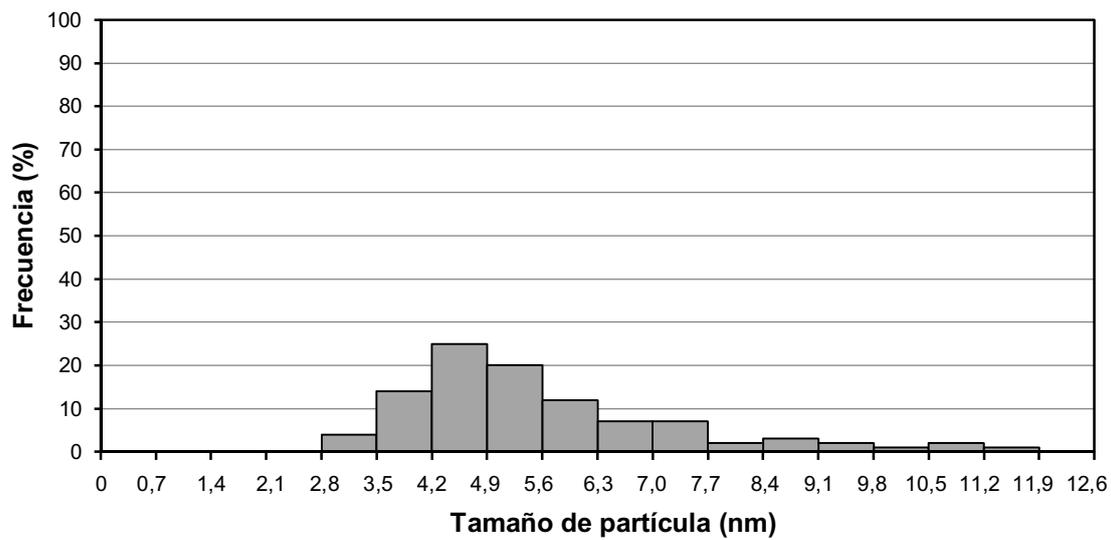


Figura V.27.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃ Mg(10%)

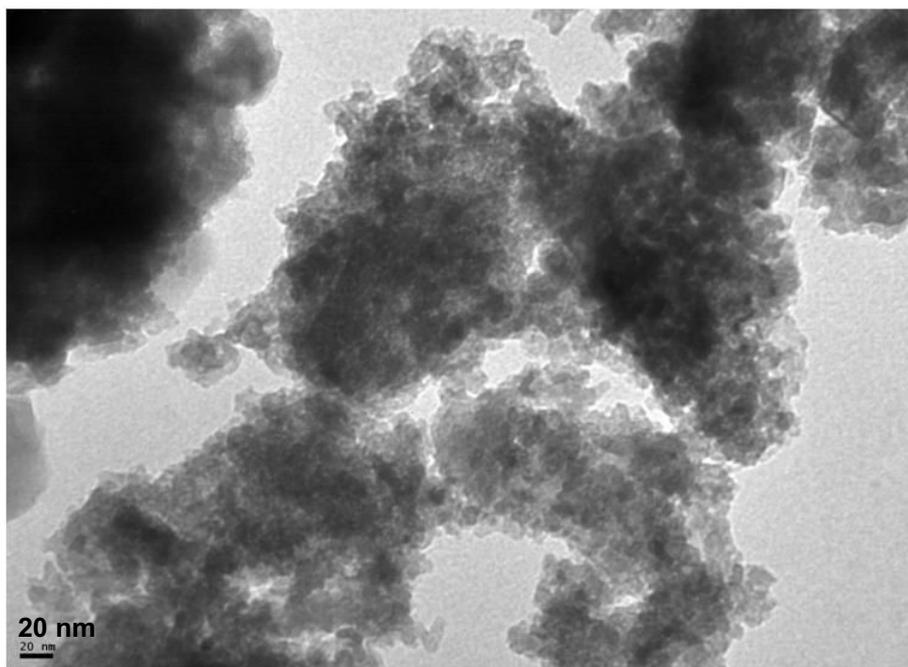
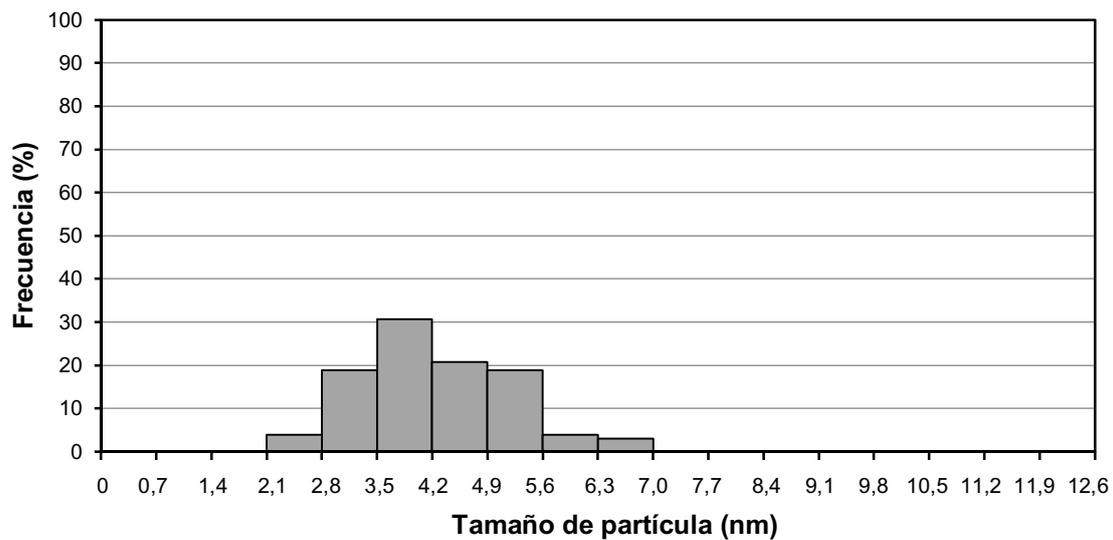


Figura V.28.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃ Na(10%)

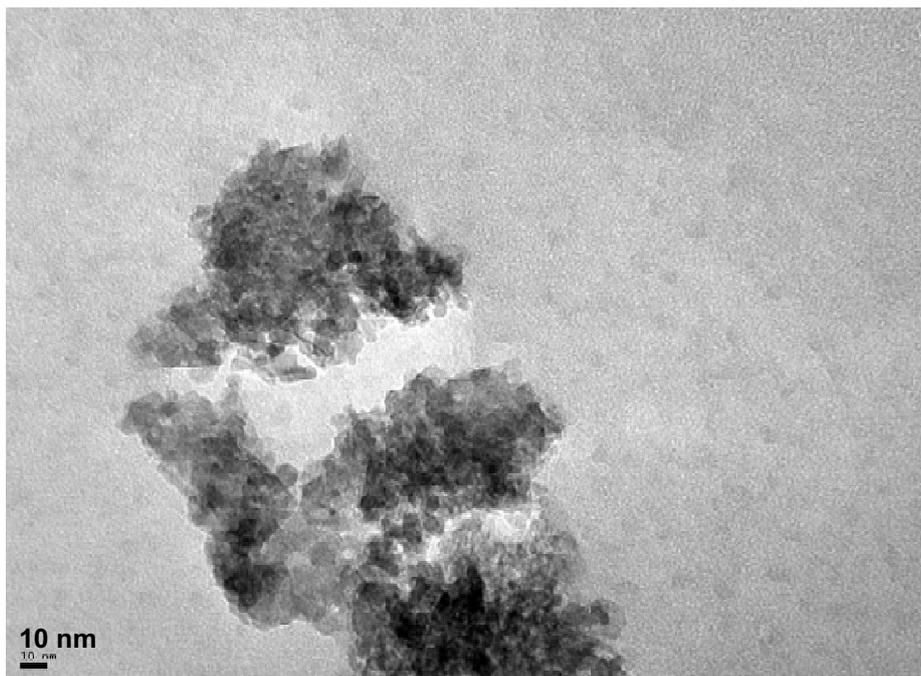
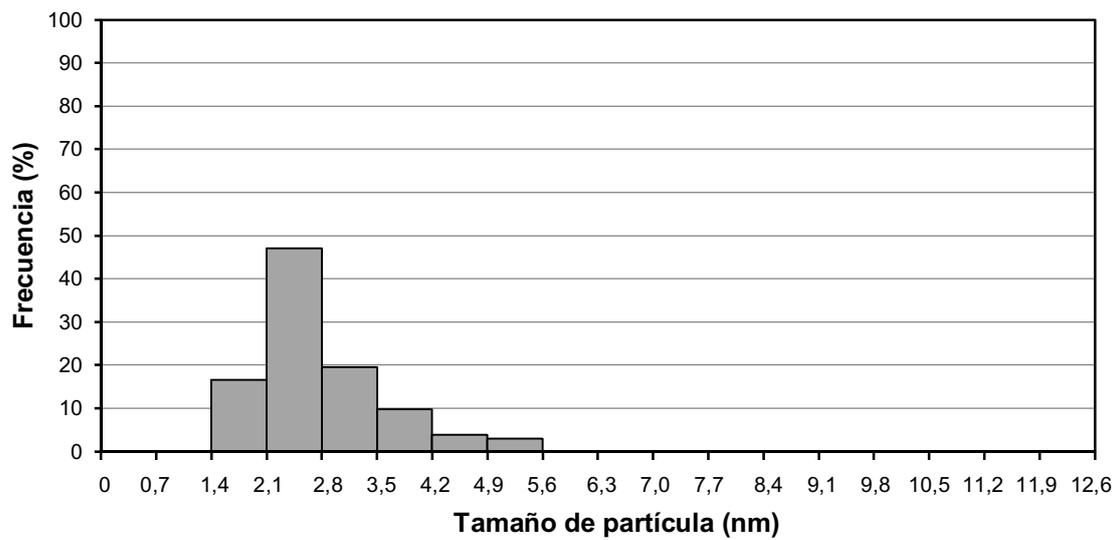


Figura V.29.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ru(1%)/Al₂O₃ K(10%)

V.6.1.3. Catalizadores de Ir(1%)/Al₂O₃-A/AT(1%)

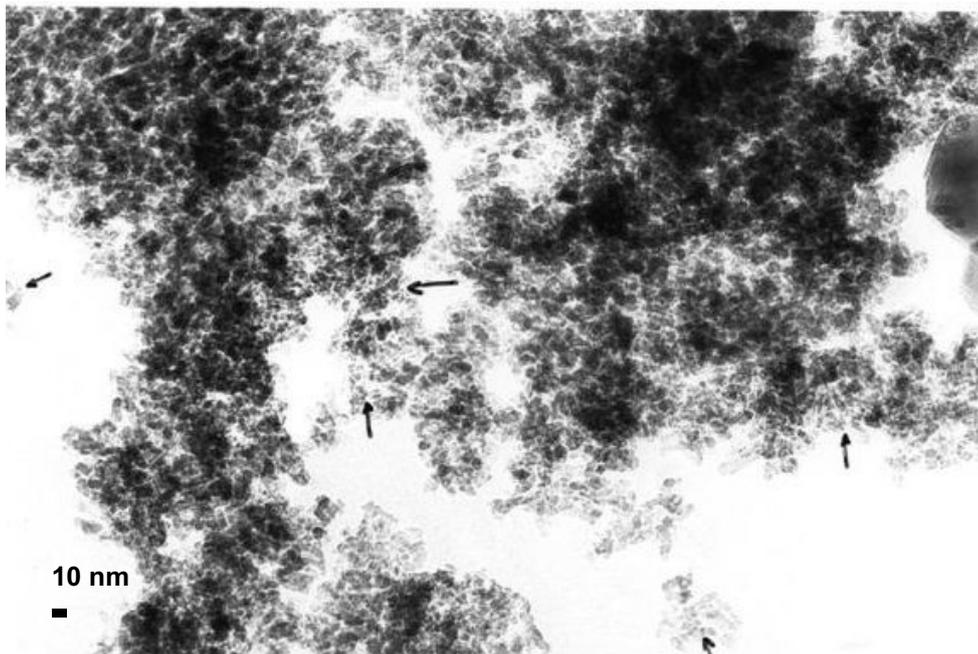
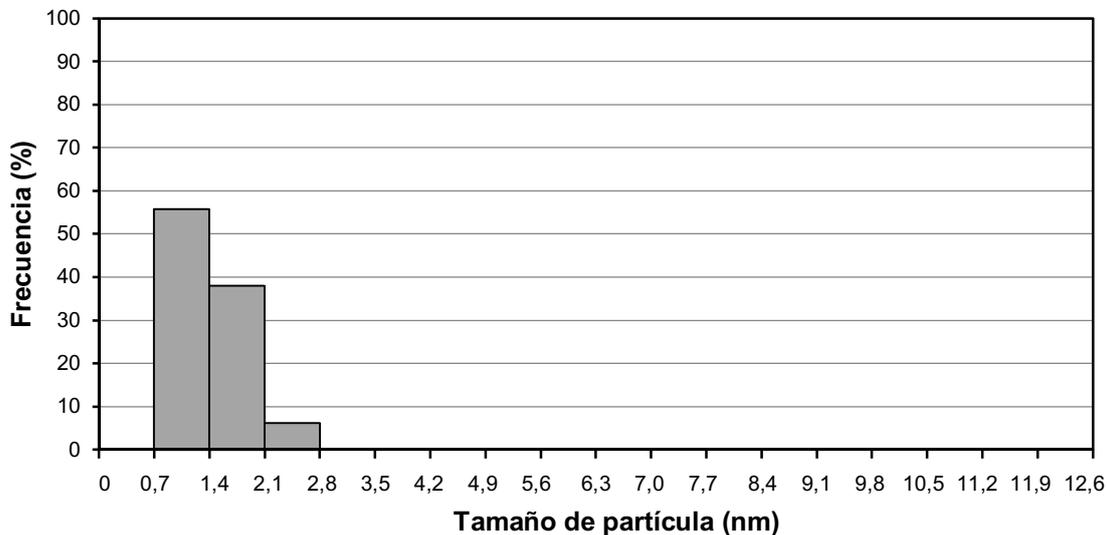


Figura V.30.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃

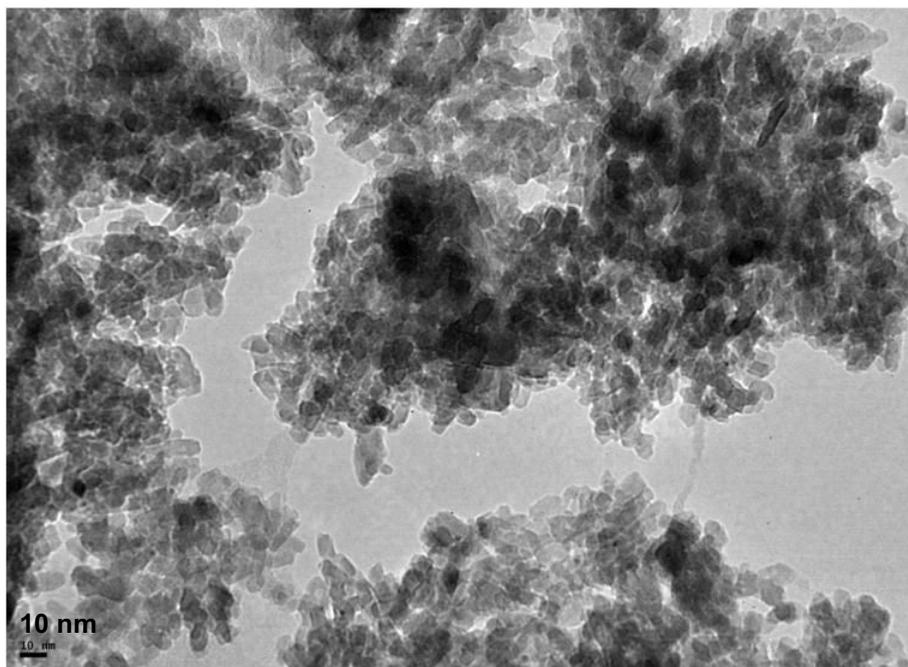
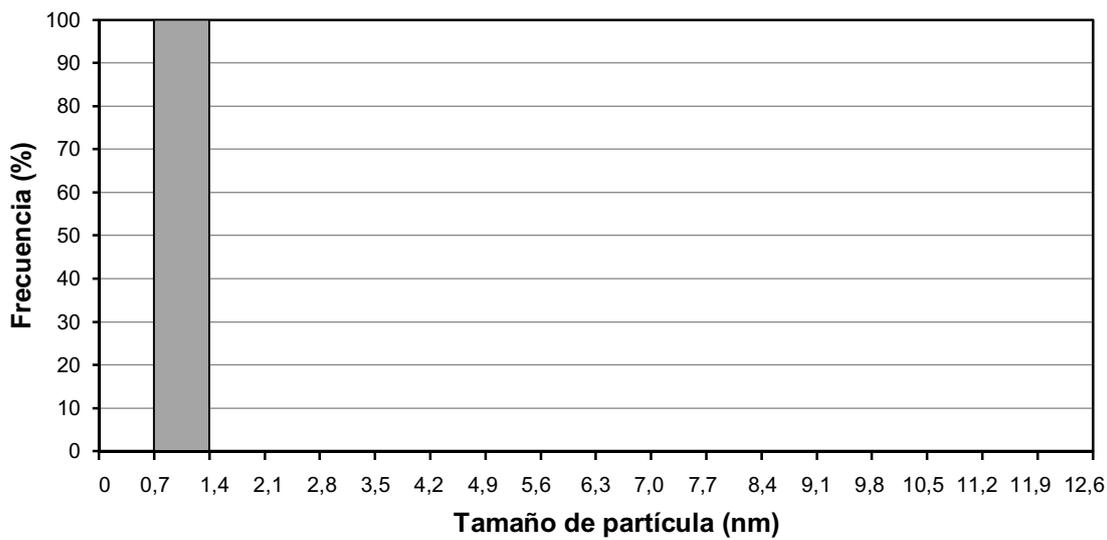


Figura V.31.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-Ba(1%)

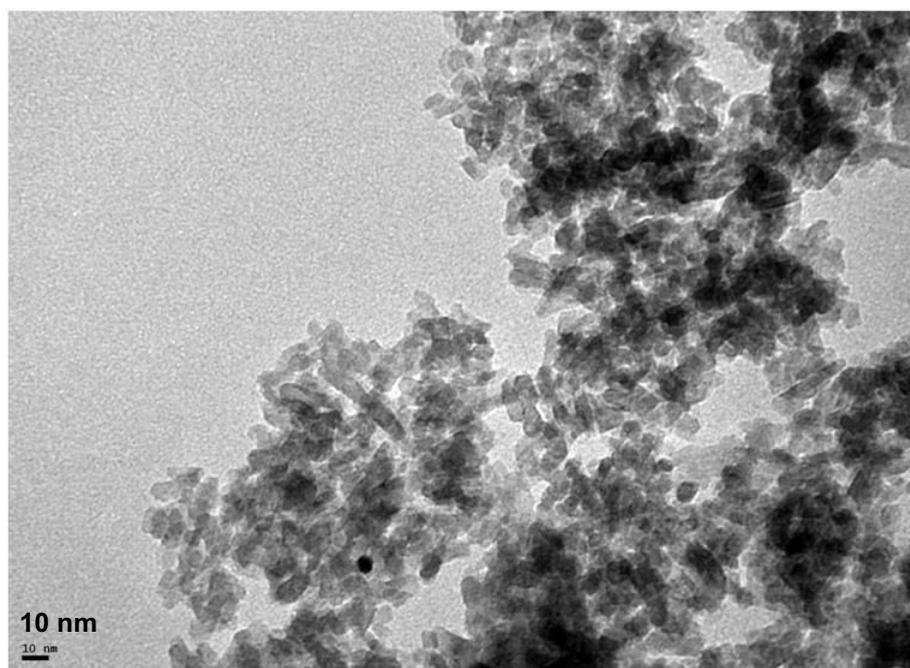
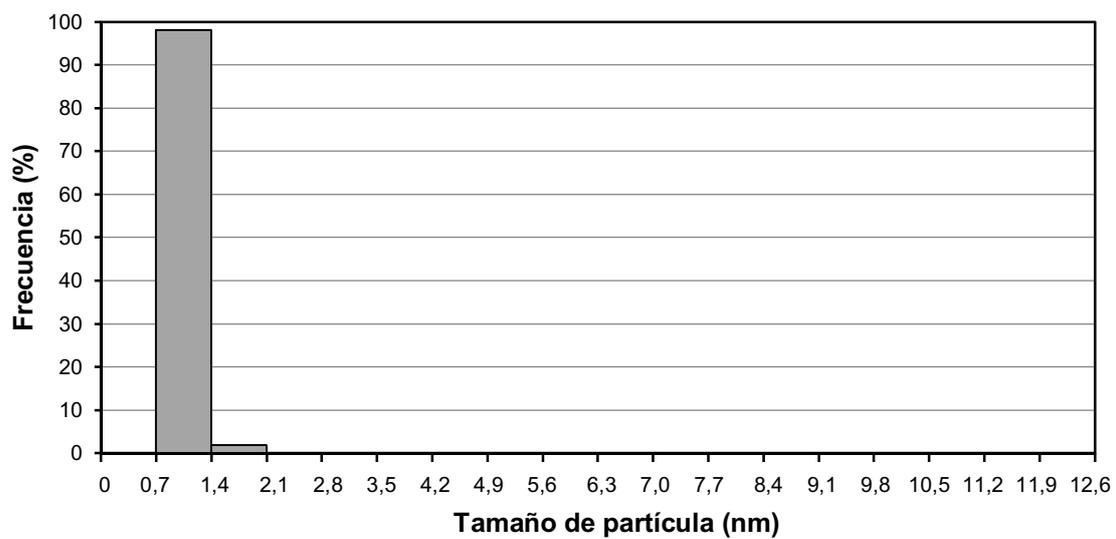


Figura V.32.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-Ca(1%)

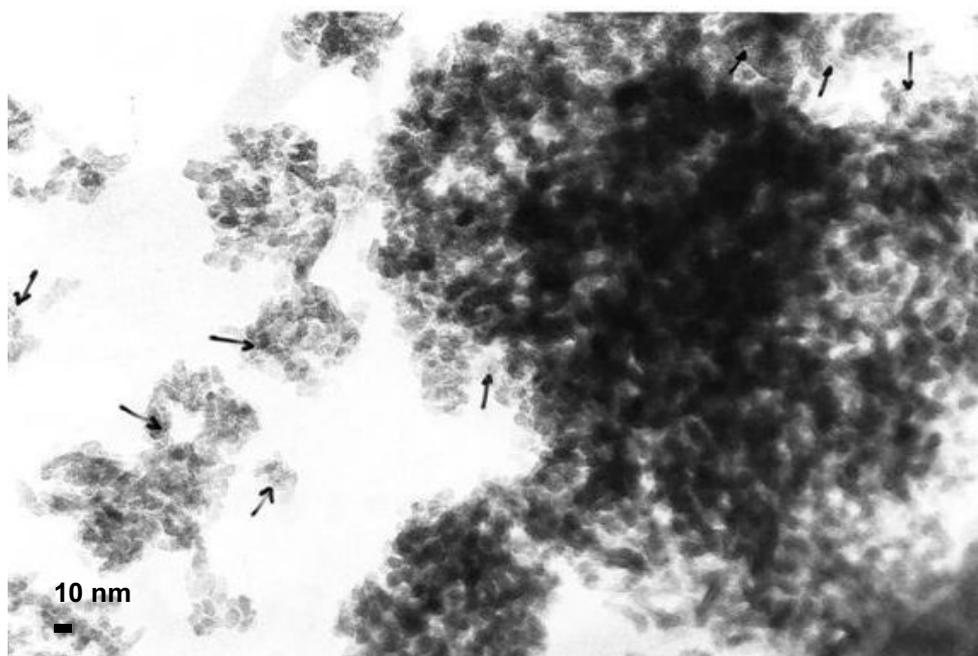
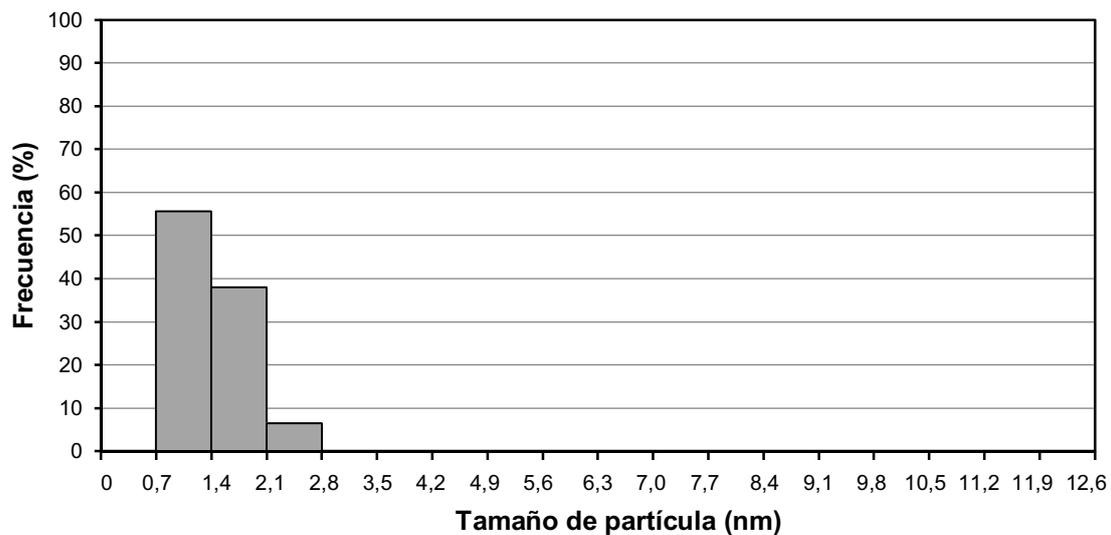


Figura V.33.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-Mg(1%)

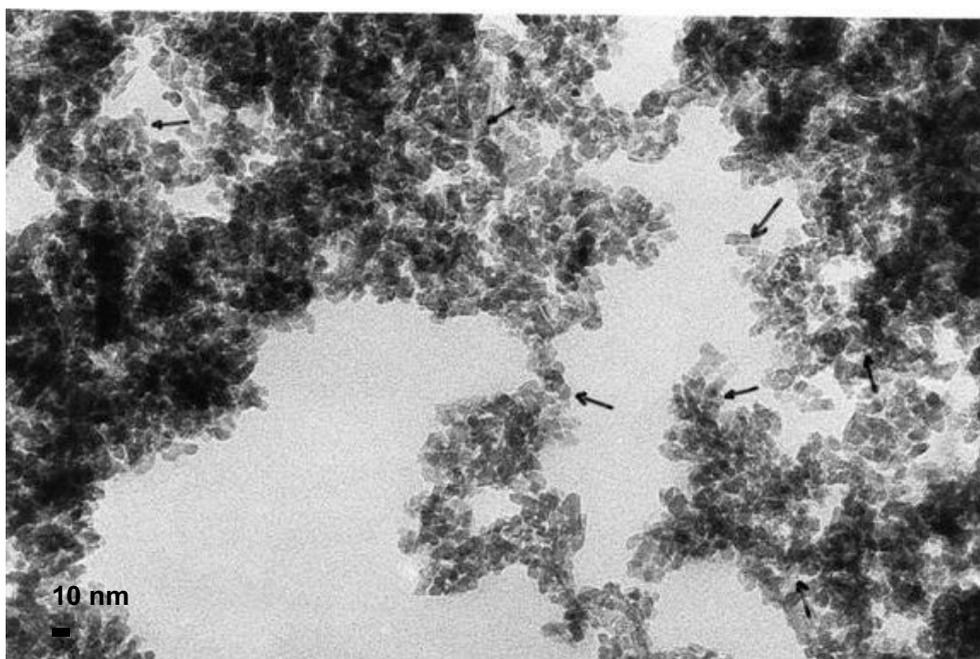
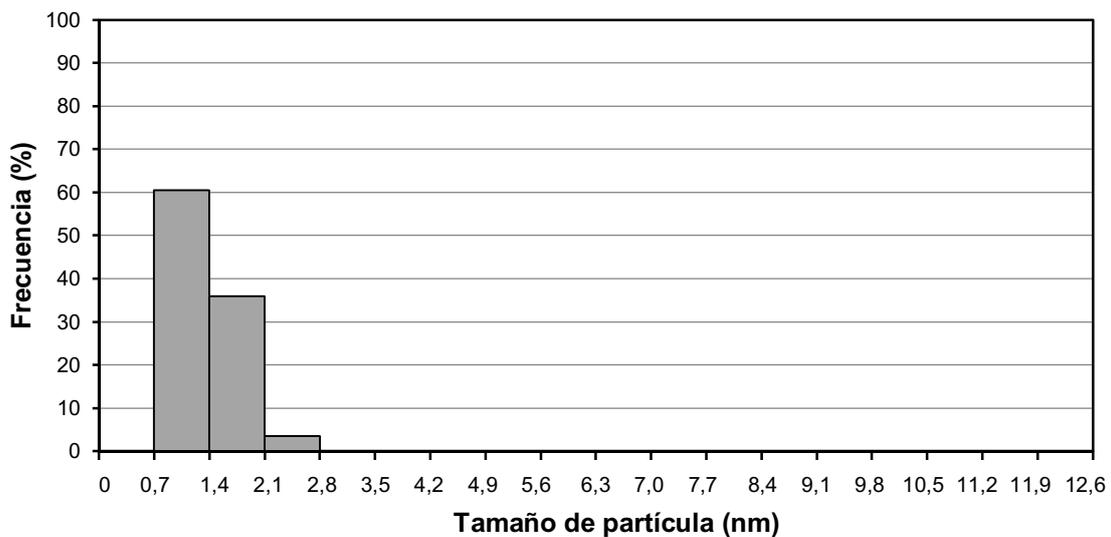


Figura V.34.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-Na(1%)

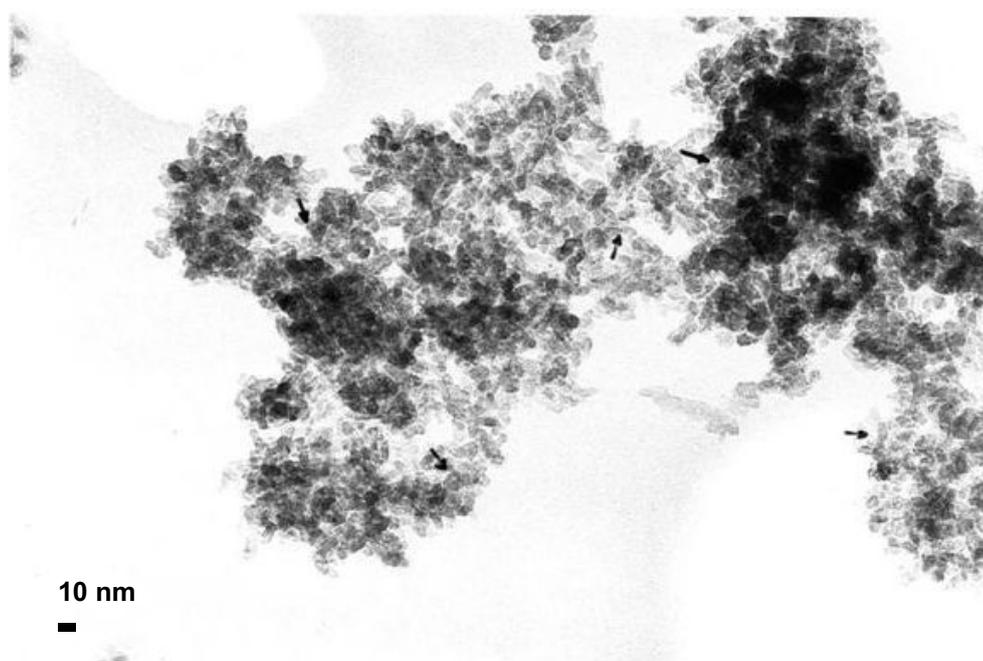
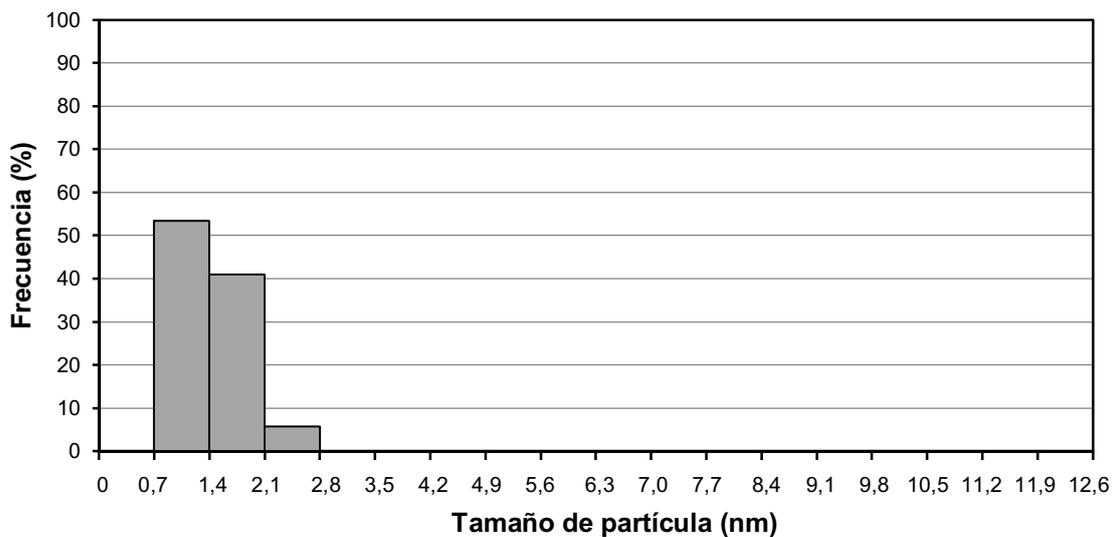


Figura V.35.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-K(1%)

V.6.1.4. Catalizadores de Ir(1%)/Al₂O₃-A/AT(10%)

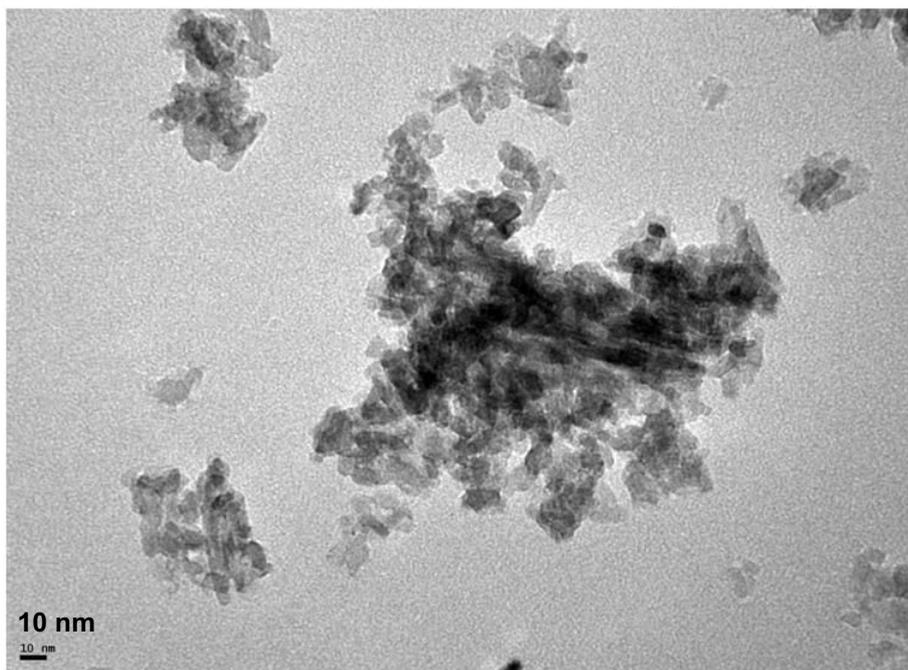
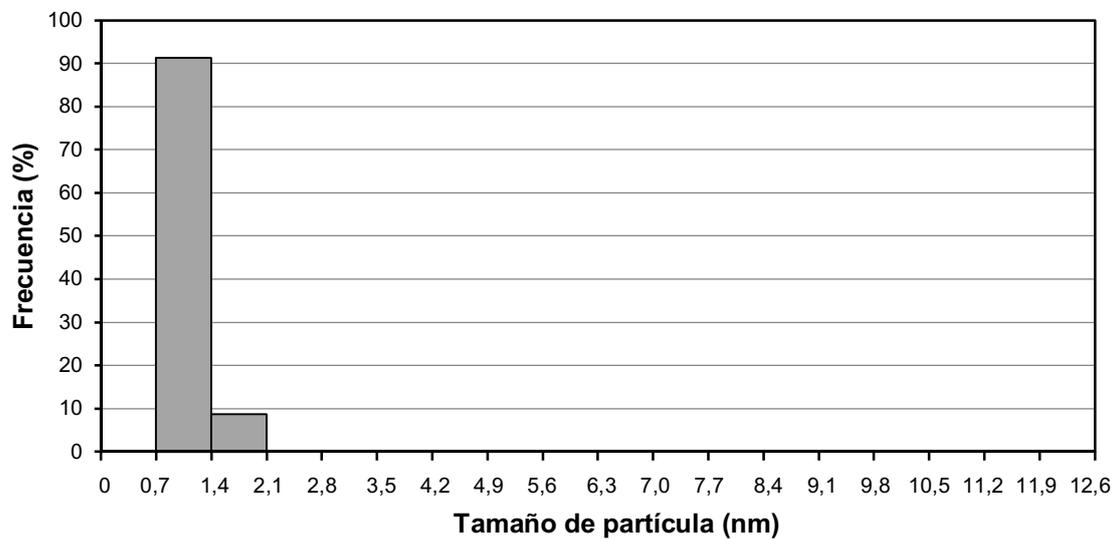


Figura V.36.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-Ba(10%)

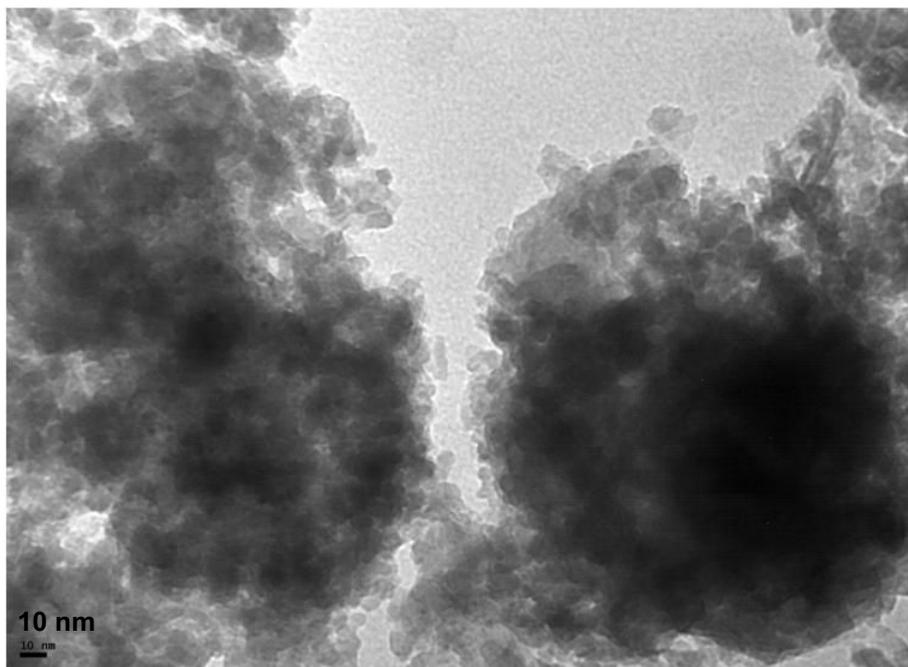
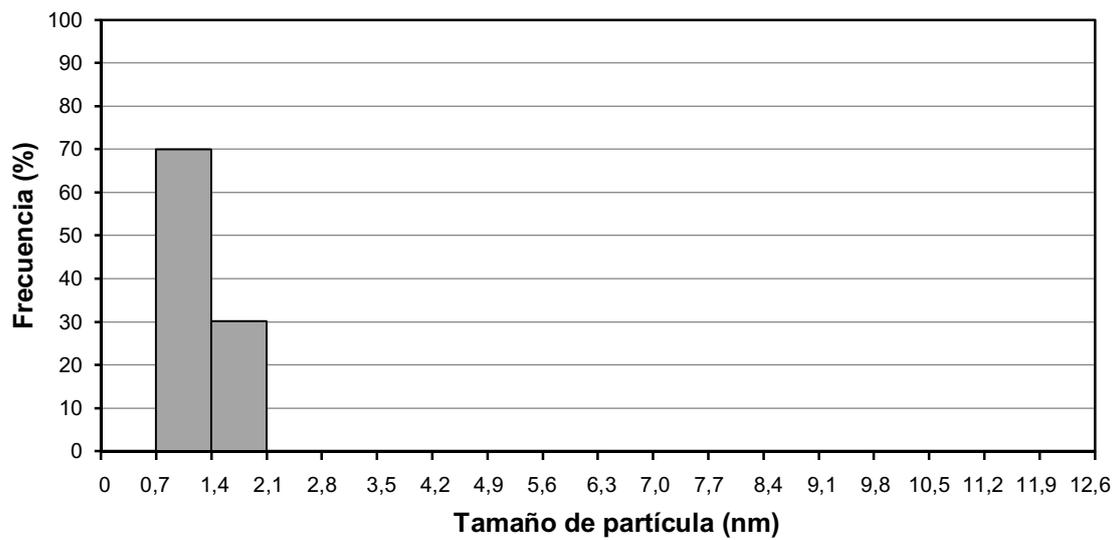


Figura V.37.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-Ca(10%)

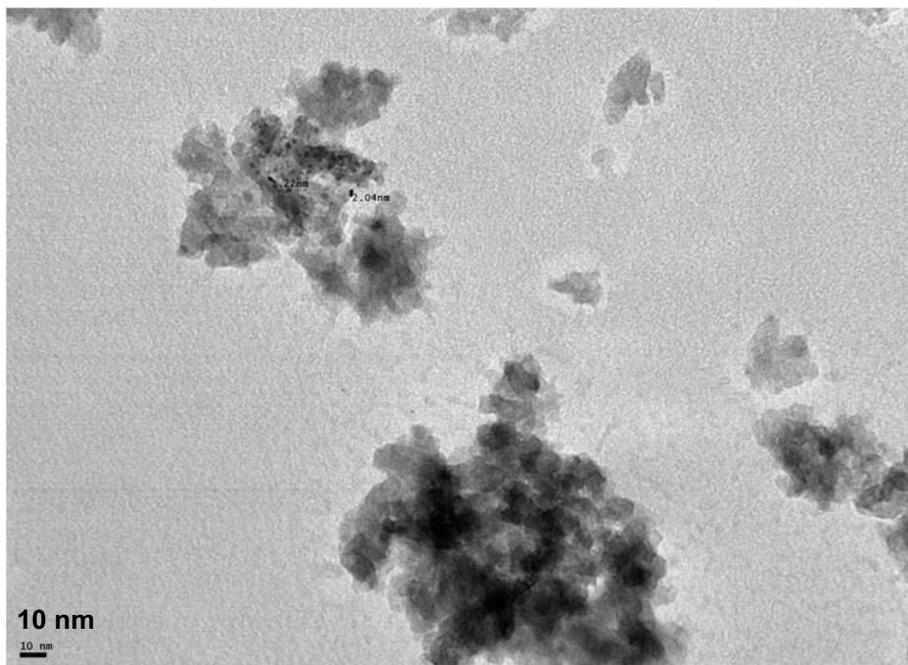
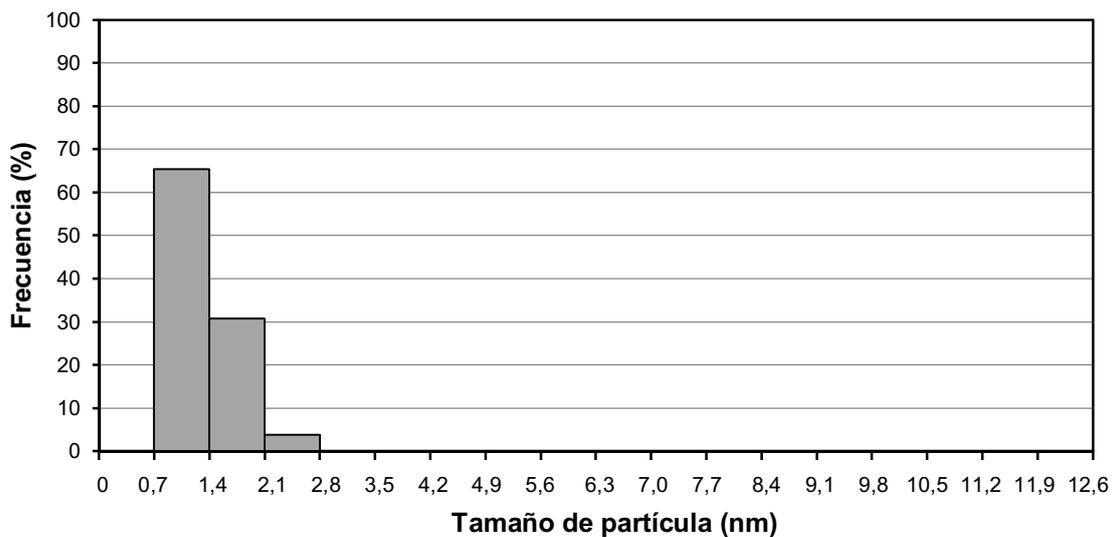


Figura V.38.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-Mg(10%)

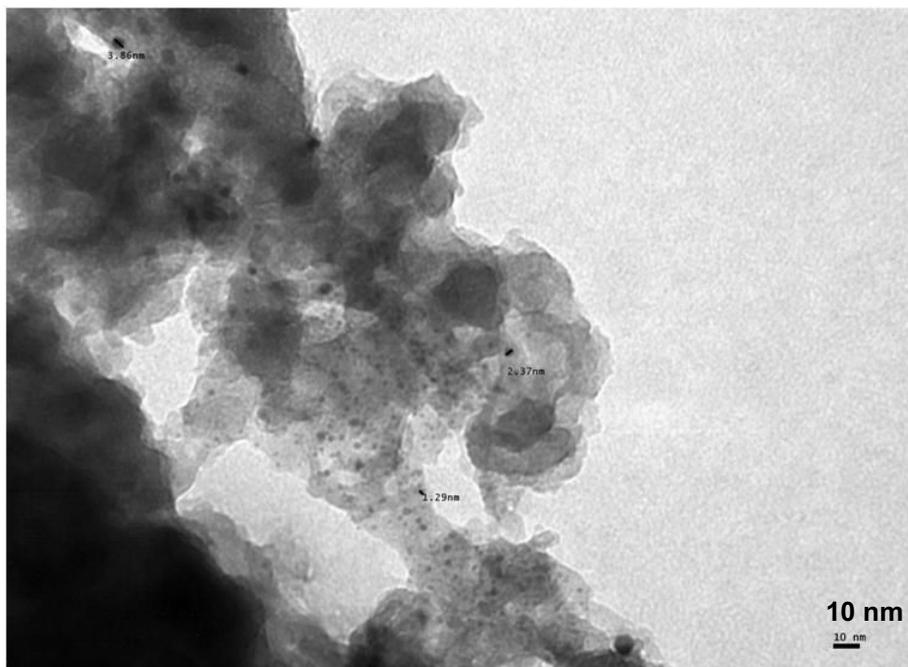
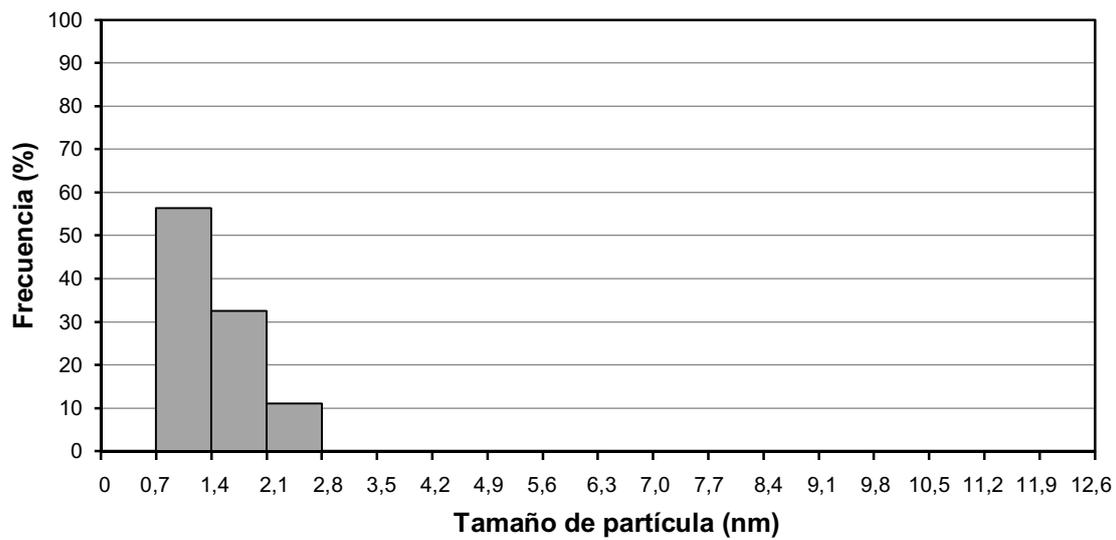


Figura V.39.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-Na(10%)

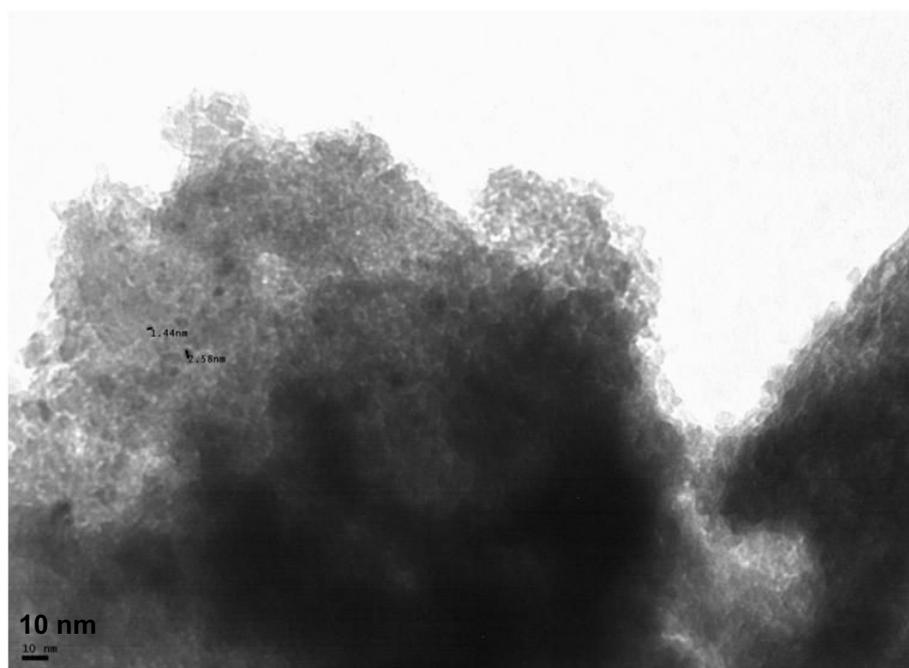
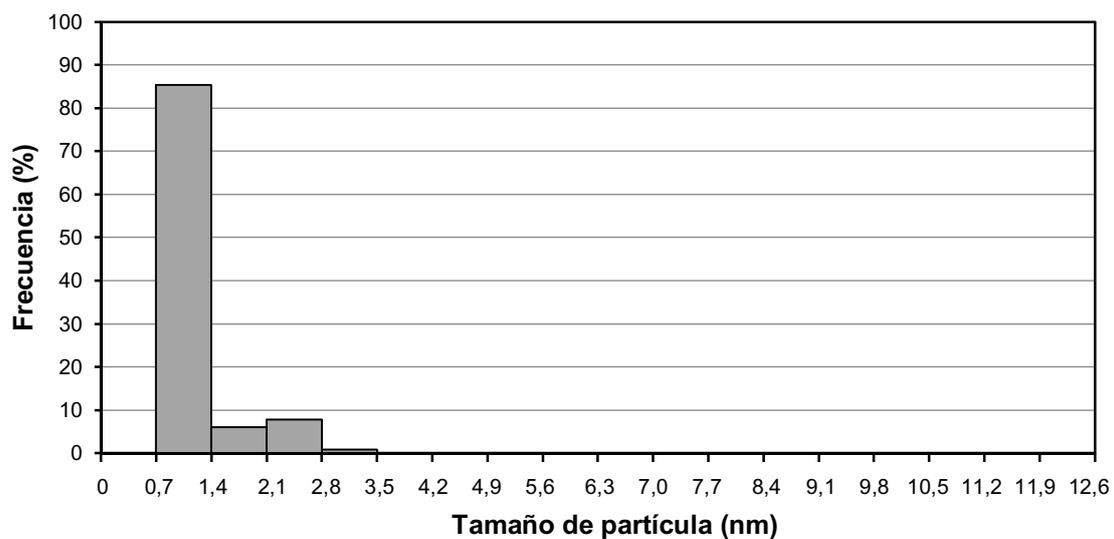


Figura V.40.: Distribución de tamaño de partículas y microfotografía del catalizador Ir(1%)/Al₂O₃-K(10%)

V.7. Bibliografía

- [1] G. Yan, T. Wu, W. Weng, H. Toghiani, R. Toghiani, H. Wan, C. Pittman, J. Catal., 226 (2004) 247–259.
- [2] B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Appl.Catal. 319 (2007) 38-46.
- [3] C. Elmasides, D.I. Kondarides, W. Grünert, X.E. Verykios J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 5227–5239.
- [4] M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, Zi-Feng Yan, J. Natural Gas Chem. 15 (2006) 327-334.
- [5] D. Rochefort, P. Dabo, D. Guay, P.M.A. Sherwood, “XPS investigations of thermally prepared RuO₂ electrodes in reductive conditions”. Electrochem. Acta 48 (2003) 4245-4252.
- [6] T.L. Barr, S. Seal, J. Vac. Sci. Technol. A 13(3) (1995) 1239.
- [7] Jacquemin, M., Genet, M.J., Gaigneaux, E.M., Debecker, D.P., ChemPhysChem 14(5) (2013) 3618-3626.
- [8] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database: <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [9] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg. “Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy”. Perkin-Elmer Corporation (1979).
- [10] V. Mazzieri, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P.C. L’Argentiere, N.S. Figoli, Applied Surface Science 210 (2003) 222–230.
- [11] “Practical Surface Analysis”, Second Edition, Volume 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Edited by D. Briggs and M.P.Seah, Section 3.4, 1990.

Capítulo VI

***ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LOS
CATALIZADORES***

VI.1. Introducción

En capítulos anteriores se estudió el comportamiento de las diversas formulaciones catalíticas en la reacción de reformado de CH_4 con CO_2 en experimentos de corta duración a los fines de analizar el comportamiento catalítico en cuanto a actividad y selectividad (relación molar H_2/CO) se refiere. Sin embargo un estudio completo del comportamiento catalítico debe abarcar además un análisis de la estabilidad de los catalizadores referido a dos aspectos: desactivación por depósitos carbonosos y posibles modificaciones que puedan sufrir la fase metálica y los centros activos durante el transcurso de su uso.

En cuanto a la desactivación por depósito carbonoso, la bibliografía indica que muchas formulaciones catalíticas tienen la desventaja de la pérdida de actividad por la deposición de depósito carbonoso, como ocurre con los catalizadores basados en Ni [1-6].

En cuanto al segundo aspecto hay que resaltar que las modificaciones estructurales que eventualmente puedan sufrir la fase metálica y los centros activos pueden condicionar la vida útil del catalizador. En este sentido existen varios trabajos que investigan sobre el fenómeno de sinterización de catalizadores metálicos soportados para procesos de reformado seco de metano [7-9].

Es por ello que en este capítulo se estudiará la estabilidad de las formulaciones catalíticas basadas en Ir y Ru haciendo uso de experimentos de reacción de muy larga duración, al cabo de los cuales se analizarán los depósitos carbonosos que puedan formarse y se estudiarán las posibles modificaciones que pueda sufrir la fase metálica. En cuanto a la fase soporte, los estudios ya realizados permiten inferir que la misma es muy estable y no sufrirá modificaciones esperables durante el transcurso de la reacción.

Las muestras que se utilizaron para la realización de los experimentos que se llevaron a cabo a largos tiempos de reacción se mencionan a continuación:

- ✓ **Ru(1%)/Al₂O₃**
- ✓ **Ru(1%)/Al₂O₃-K(10%)**
- ✓ **Ir(1%)/Al₂O₃**
- ✓ **Ir(1%)/Al₂O₃-Mg(10%)**

La elección de estas muestras se basó en los resultados previos ya que las mismas aparecían como más promisorias en los ensayos en reacción de corta duración.

VI.2. Evaluación de los catalizadores en reformado seco de metano a largos tiempos de reacción

Se ensayaron los catalizadores de Ru e Ir antes detallados durante algo más de 59 h en la reacción de reformado seco de metano, a fin de observar la variación de la actividad catalítica a través del tiempo (conversiones de metano y CO₂) y de su selectividad (relación molar H₂/CO). Se trabajó con las mismas condiciones de reacción (T=750°C), previa reducción en una corriente de H₂ a una temperatura igual a la de reacción (750°C) durante 5 h para los catalizadores basados en Ru y 2 h para los de Ir según las siguientes condiciones de operación:

Condiciones de operación
Presión: 1 atm
Temperatura de reducción: 750°C
Tiempo de reducción: Ru: 5 h – Ir: 2 h
Temperatura de reacción: 750°C
Tiempo de reacción: 3555 min
Caudal de alimentación CH ₄ : 10 mL min ⁻¹
Caudal de alimentación CO ₂ : 10 mL min ⁻¹
Masa de catalizador: 50 mg

Las especificaciones de los gases utilizados se detallan a continuación:

Especificaciones de los gases
Hidrógeno (H ₂): marca INDURA, grado 5.0
Helio (He): marca INDURA, grado 5.0
Metano (CH ₄): marca INDURA, grado 4.0
Dióxido de carbono (CO ₂): marca INDURA, grado 4.0

Las evoluciones de la conversión de CH₄, la conversión de CO₂ y la relación molar H₂/CO de los catalizadores elegidos a lo largo de los 3555 min de reacción se pueden observar en las Figuras VI.1. a VI.4.

Para el catalizador de Ru(1%)/Al₂O₃ (Figura VI.1.), se puede observar que inicialmente las conversiones de ambos reactivos son bajas, pero luego de un tiempo de activación de algunas horas, alcanzan valores de conversión más altos que se mantienen estables hasta el final de la reacción. En ningún momento se detecta pérdida de actividad. Lo mismo sucede con los valores de la relación molar H₂/CO producidos a lo largo de la reacción, los cuales comienzan en 0,4 y terminan estables en valores superiores a 0,5.

Los catalizadores de Ru(1%)/Al₂O₃-K(10%) (Figura VI.2.) y de Ir(1%)/Al₂O₃ (Figura VI.3.) muestran también un breve período de activación en los valores de actividad comparado con el que presenta el catalizador de Ru(1%)/Al₂O₃, alcanzando luego valores estables de conversión de ambos reactivos.

Por otro lado, el catalizador de Ir(1%)/Al₂O₃-Mg(10%) (Figura VI.4.) es el único que no presenta un tiempo de activación, ya que a lo largo del tiempo de reacción las conversiones de metano y de CO₂ fueron constantes. Con respecto a la relación molar H₂/CO, inicialmente se parte de un valor de 0,8 y cae levemente a un valor de 0,75, el cual se mantiene prácticamente constante a lo largo de todo el tiempo de reacción.

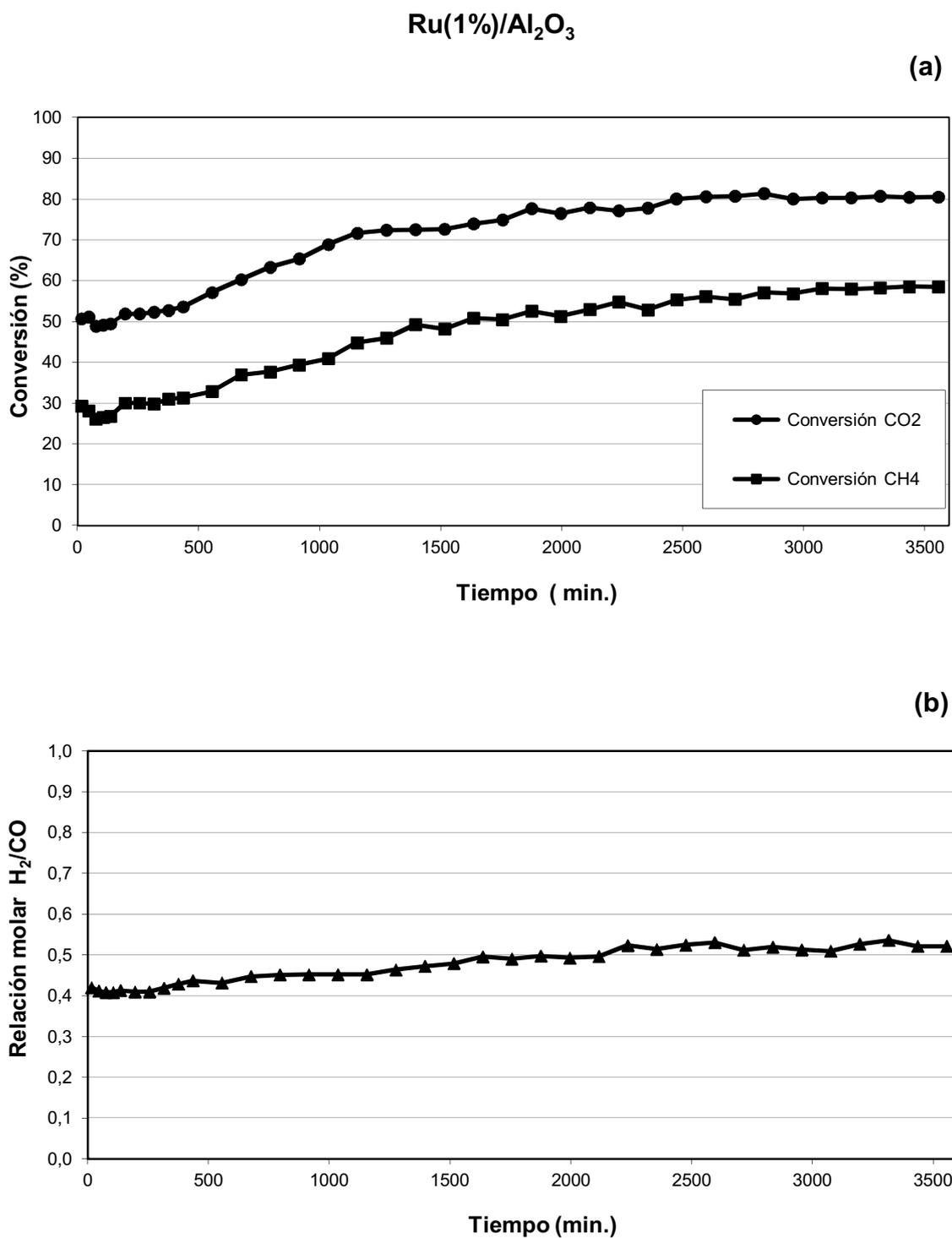


Figura VI.1.: Conversión de CO₂, Conversión de CH₄ (a) y Relación molar H₂/CO (b) vs Tiempo para Ru(1%)/Al₂O₃ ensayado 59 h en la reacción de reformado seco de metano

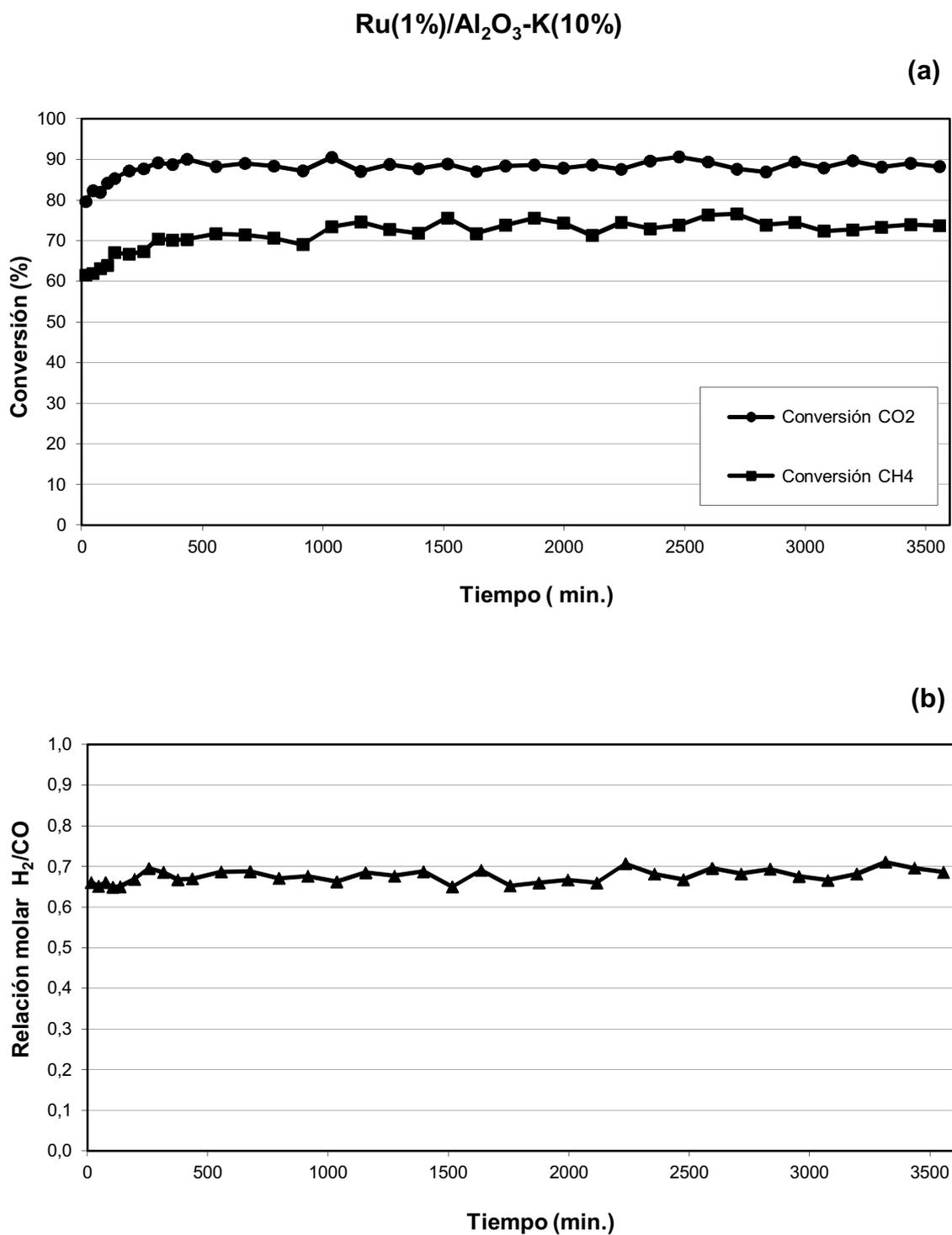


Figura VI.2.: Conversión de CO₂, Conversión de CH₄ (a) y Relación molar H₂/CO (b) vs Tiempo para Ru(1%)/Al₂O₃-K(10%) ensayado 59 h en la reacción de reformado seco de metano

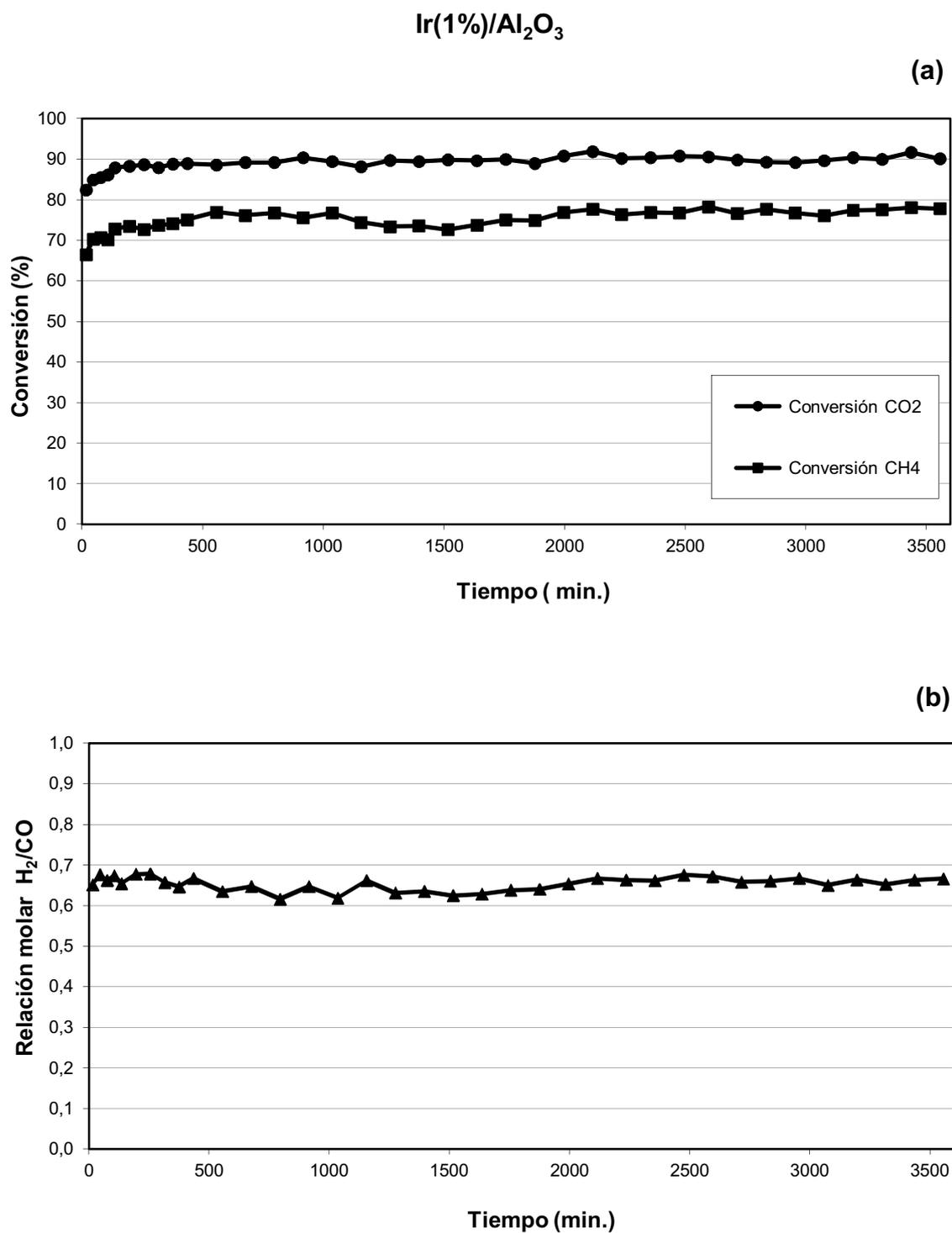


Figura VI.3.: Conversión de CO₂, Conversión de CH₄ (a) y Relación molar H₂/CO (b) vs Tiempo para Ir(1%)/Al₂O₃ ensayado 59 h en la reacción de reformado seco de metano

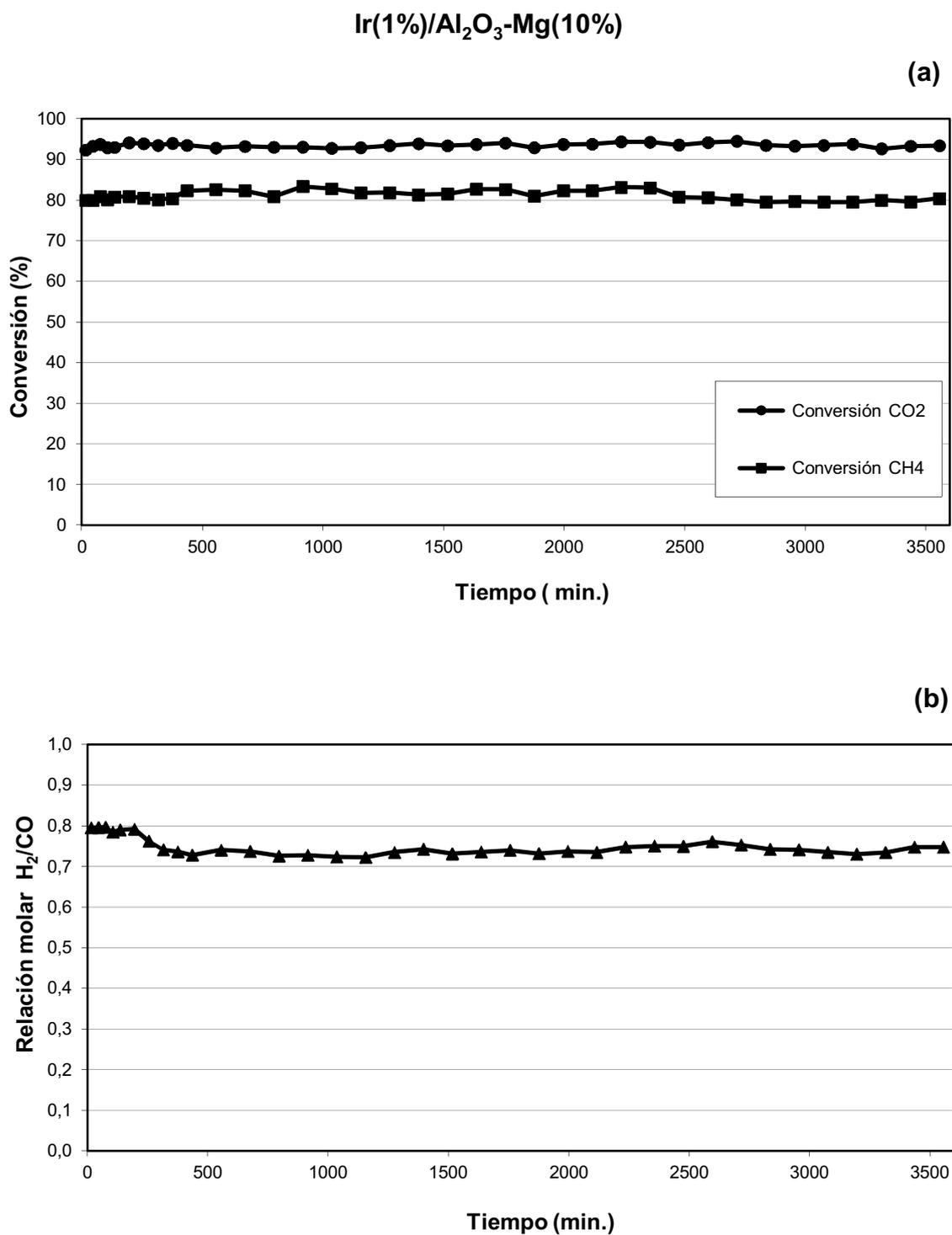


Figura VI.4.: Conversión de CO₂, Conversión de CH₄ (a) y Relación molar H₂/CO (b) vs Tiempo para Ir(1%)/Al₂O₃-Mg(10%) ensayado 59 h en la reacción de reformado seco de metano

Cabe consignar que los cuatro catalizadores ensayados presentan una estabilidad catalítica muy importante, ya que en ningún momento se detecta una caída en la actividad catalítica de ambos reactivos.

En conclusión, si bien los cuatro catalizadores son muy estables, se debe destacar que algunos catalizadores logran sus actividades máximas luego de un período de activación, mientras que otros presentan actividades similares desde el inicio y hasta el final de la reacción. A fin de hacer estudios comparativos, en la Figura VI.5. se representan los valores promedios alcanzados en la zona estable de las conversiones de CH₄ y de CO₂, y de la relación molar H₂/CO durante prolongados tiempos de reacción, para los cuatro catalizadores.

La secuencia de conversiones promedios de metano y de CO₂, y de relaciones molares H₂/CO promedios obtenidas sigue el siguiente orden:



A partir de la Figura VI.5. se puede observar que el catalizador de Ir 1% sobre alúmina sin dopar tiene conversiones y relación molar H₂/CO claramente mayores que los de Ru (sobre alúmina sin dopar). Esto ya se había apreciado en los resultados de los experimentos a cortos tiempos de reacción (ver Capítulo IV). Comparando los dos catalizadores de Ru, el comportamiento catalítico mejora considerablemente cuando se utilizan catalizadores de Ru soportado sobre alúmina promovida con 10% de K, manteniendo también su estabilidad con el tiempo. Por su parte, se deduce de la comparación de los dos catalizadores de Ir que al promover la alúmina con 10% de Mg, se obtiene un catalizador a base de Ir (1%) con la mejor performance catalítica, donde la conversión de CO₂ alcanza un valor del 93,5%, la conversión de CH₄ asciende a 81,2% y la relación molar H₂/CO también aumenta hasta 0,75. Por su parte el catalizador de Ru(1%)/Al₂O₃ presenta el peor comportamiento catalítico de los cuatro catalizadores, tal como ya se había apreciado en los experimentos de reacciones de corta duración. Este catalizador de Ru sobre alúmina no dopada no solo presenta menores conversiones sino también una menor relación molar H₂/CO. Esto significa que en

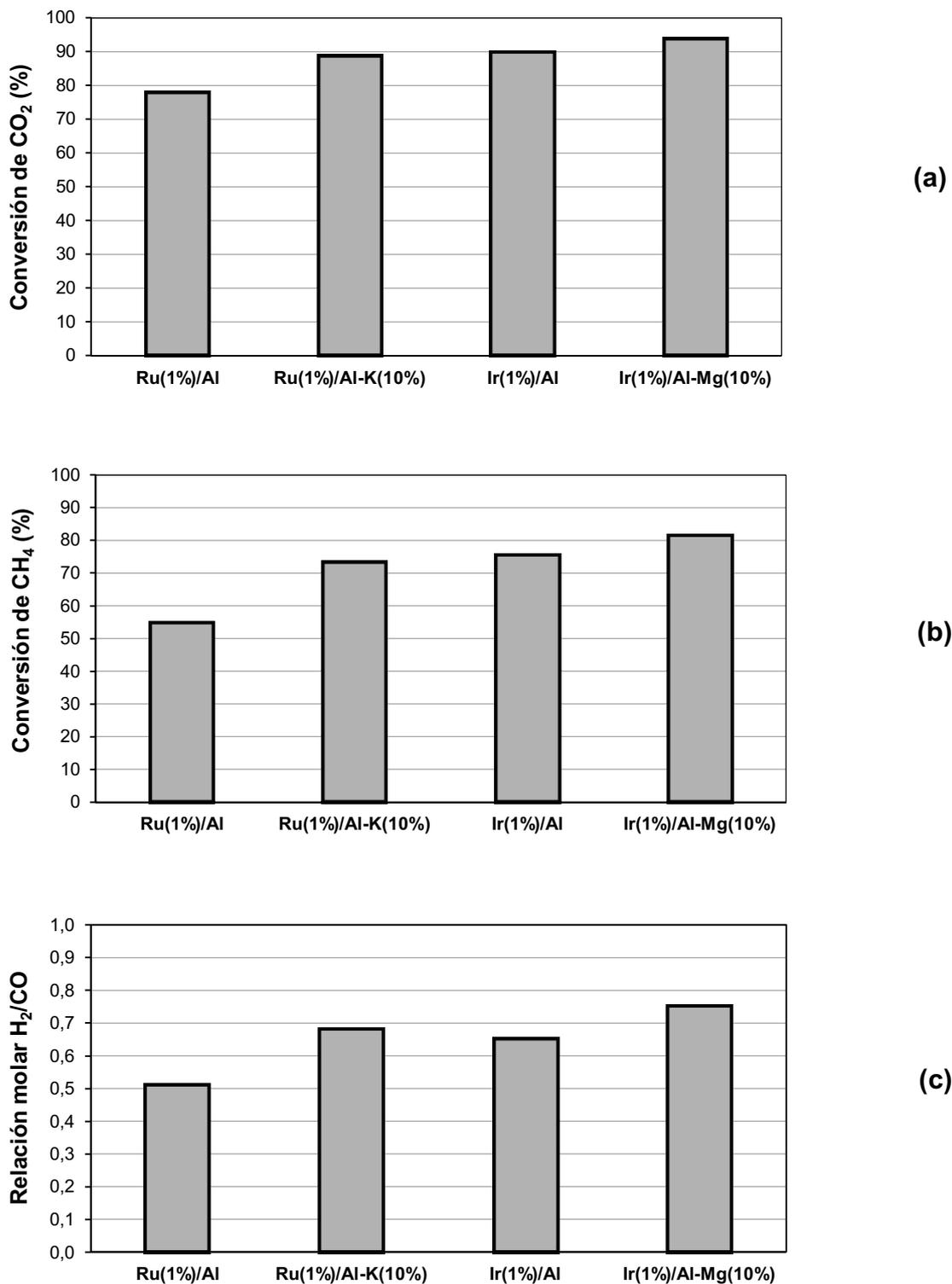


Figura VI.5.: Conversión promedio de CO₂ (a), Conversión promedio de CH₄ (b) y Relación molar promedio de H₂/CO (c) de los diferentes catalizadores ensayados.

Tiempo de reacción: 59 h. Temperatura de reacción: 750° C. Al: Al₂O₃

este catalizador, la reacción de water gas-shift inversa ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) se ve favorecida, con la consiguiente disminución de la relación molar H_2/CO .

Un aspecto muy relevante es que todos los catalizadores ensayados en los experimentos de largos tiempos de reacción presentaron una muy buena estabilidad catalítica durante las 59 h de reacción. Cabe señalar que la desactivación catalítica en estos catalizadores dependería en principio de dos factores: la deposición de depósitos carbonosos y la resistencia a la sinterización de las fases activas [9].

Respecto a la formación de depósitos carbonosos, las muestras que se ensayaron en los experimentos a largo tiempo de reacción fueron analizadas por Oxidación a Temperatura Programada (OTP). Con referencia a la posible sinterización de las fases metálicas durante los ensayos de larga duración, la misma fue investigada por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La OTP permite realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los depósitos carbonosos sobre los catalizadores, ya sea el depositado sobre el metal como aquel depositado sobre el soporte, como ya se explicó en el Capítulo II. La deposición de carbón sobre los sitios activos del catalizador es una de las principales causas de desactivación de los catalizadores. El contenido de carbón que se obtuvo de esta técnica para los catalizadores usados en la reacción fue despreciable ($< 0,1\%$), por lo que se puede afirmar que estos catalizadores fueron resistentes a la desactivación por depósito carbonoso durante el tiempo prolongado de reacción a altas temperaturas.

Por otro lado, por medio de la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión se determinó la distribución de tamaños de las partículas metálicas, y además el tamaño medio de dichas partículas. A continuación en las Figuras VI.6. y VI.7. se presentan los histogramas y las microfotografías, de las cuatro muestras usadas en los experimentos de reacción de larga duración.

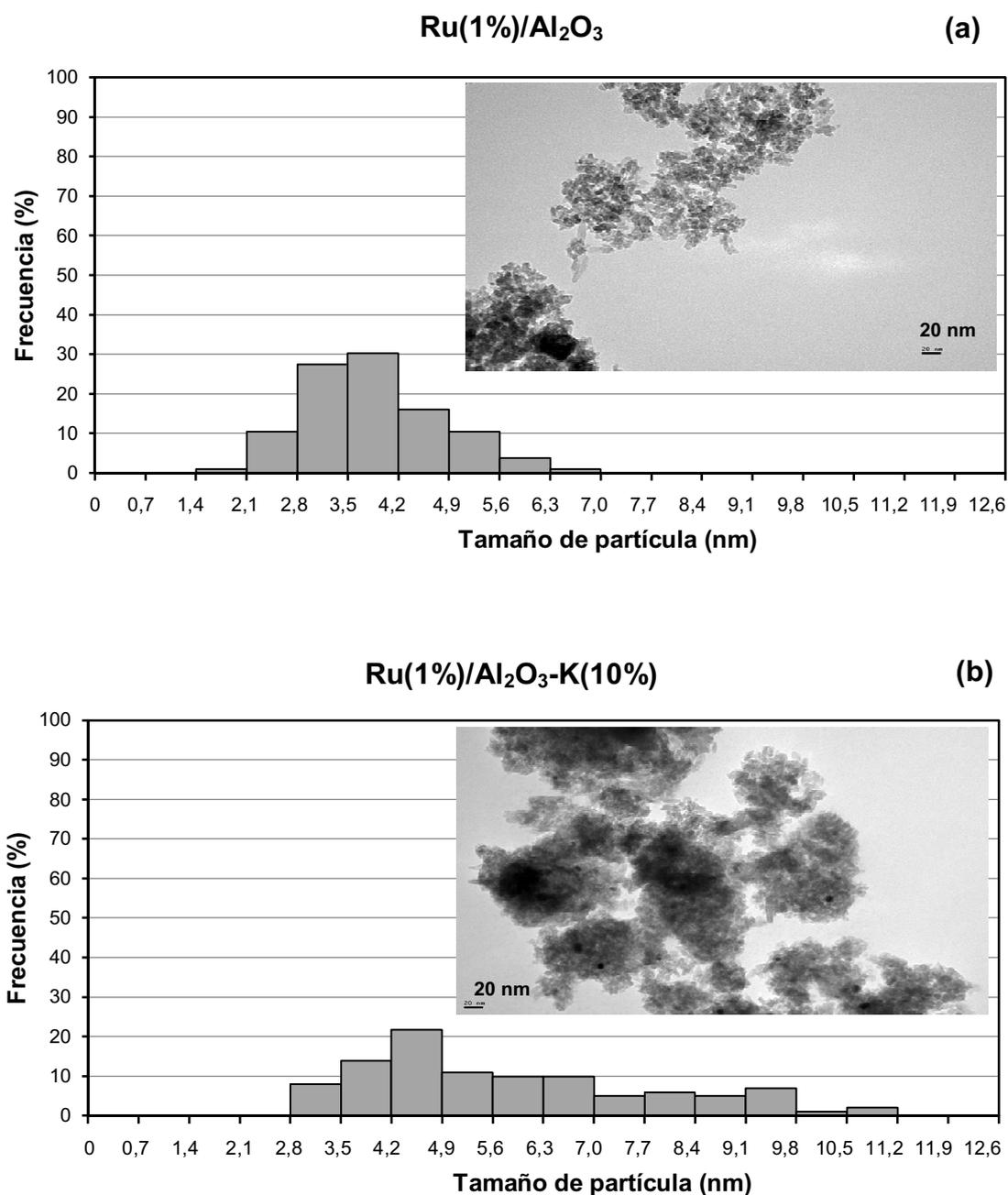


Figura VI.6.: Distribución de tamaños de partículas y microfotografías para catalizadores de Ru(1%)/Al₂O₃ **(a)** y Ru(1%)/Al₂O₃-K(10%) **(b)** ensayados durante 59 h en la reacción de reformado seco de metano

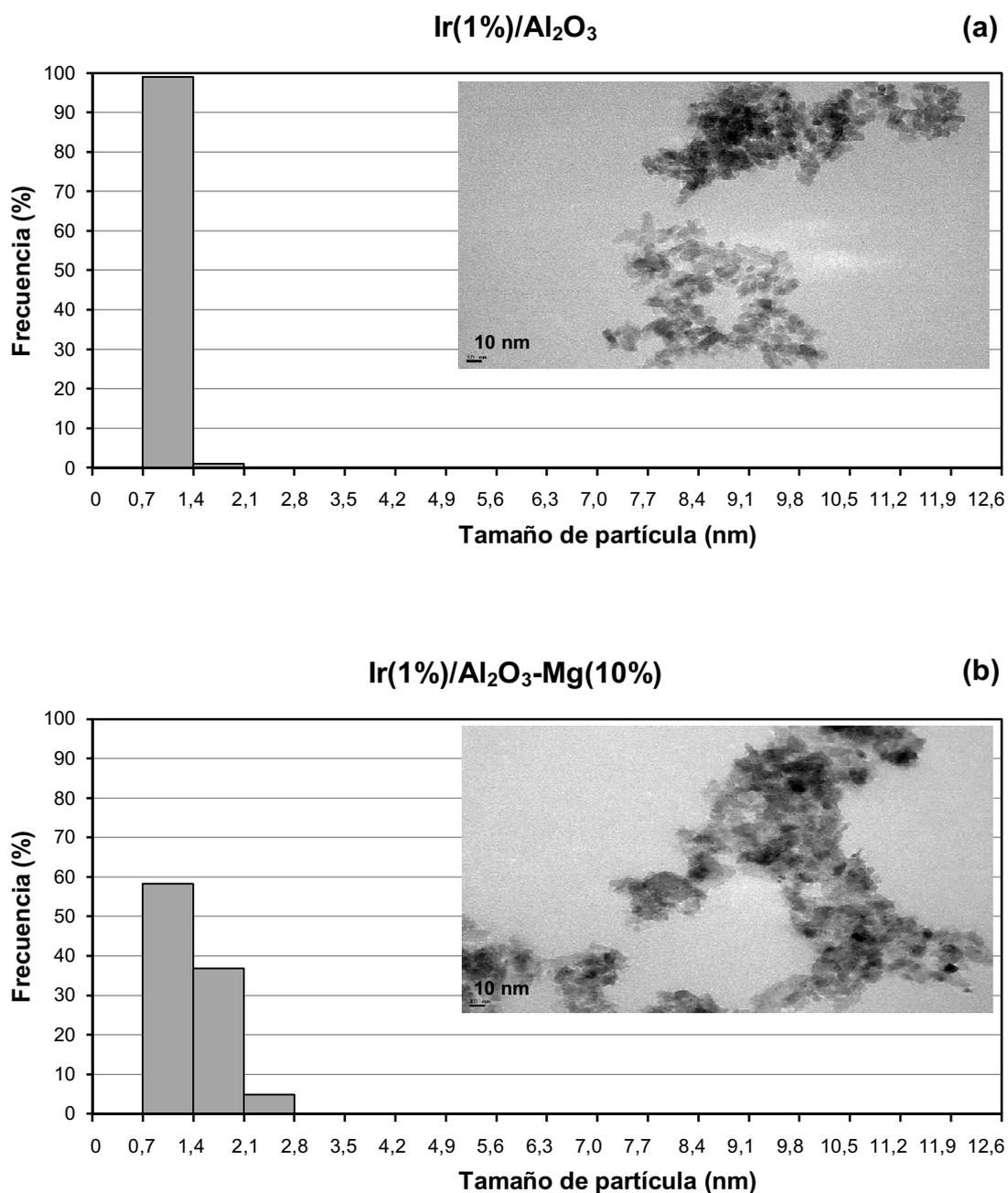


Figura VI.7.: Distribución de tamaños de partículas y microfotografías para catalizadores de Ir(1%)/Al₂O₃ **(a)** e Ir(1%)/Al₂O₃-Mg(10%) **(b)**, ensayados durante 59 h en la reacción de reformado seco de metano

En la Tabla VI.1. se muestran los resultados de tamaños medios de partículas metálicas tanto para los catalizadores basados en Ru como Ir, frescos y usados en reacción durante 59 h. En dicha tabla aparecen los valores de los tamaños de partícula metálica determinados por la media aritmética (DIn), el promedio volumen área (Dva) y el promedio volumen peso (Dvw). Cabe destacar que los histogramas y las microfotografías de las muestras frescas, antes de ser usadas en la reacción, ya fueron presentados en el Capítulo V.

Tabla VI.1.: Tamaños medios de partículas tanto para los catalizadores basados en Ru como Ir, frescos y usados durante 59 h. Temperatura de reacción 750°C.

Catalizadores	Muestra fresca			Muestra usada		
	DIn (nm)	Dva (nm)	Dvw (nm)	DIn (nm)	Dva (nm)	Dvw (nm)
Ru(1%)/Al ₂ O ₃	1,74	2,03	2,17	3,90	4,30	4,60
Ru(1%)/Al ₂ O ₃ -K(10%)	2,78	3,21	3,47	5,80	7,20	7,80
Ir(1%)/Al ₂ O ₃	1,32	1,48	1,56	1,20	1,20	1,20
Ir(1%)/Al ₂ O ₃ -Mg(10%)	1,43	1,55	1,63	1,40	1,60	1,60

Comparando las muestras frescas, antes de ser usadas en reacción, puede observarse que los valores de tamaños de partícula obtenidos por la media aritmética (DIn) son algo mayores para los catalizadores frescos de Ru (sin dopar y dopada con K) que para las correspondientes muestras frescas de Ir (tanto para las sin dopar como para las dopadas con Mg). Cuando se compara a las muestras frescas con los catalizadores usados (luego de las experimentos de 59 h de reacción de reformado seco de metano a 750°C), se observa que las muestras usadas de Ir no han modificado su tamaño de partícula promedio después de la reacción, mientras que los de Ru (usados) han aumentado su tamaño respecto al del correspondiente catalizador fresco. En ese sentido los tamaños medios de partículas de los catalizadores usados de Ru(1%)/Al₂O₃ y Ru(1%)/Al₂O₃-K(10%)

aumentaron 2,2 veces y 2,1 veces, respectivamente, respecto a los de los catalizadores sin usar.

Estos resultados claramente indican que los catalizadores de Ir presentan una alta resistencia a la sinterización, cosa que no ocurre con los catalizadores de Ru, cuyas partículas metálicas registran un importante crecimiento durante el largo tiempo de reacción a altas temperaturas. Todos estos resultados indicarían que la fase metálica del catalizador de Ir mantiene su estabilidad ya que no deposita carbón ni sufre procesos de sinterización. Por el contrario, la fase metálica de Ru es resistente a la formación de coque, pero sufre un importante proceso de sinterización de las partículas metálicas durante la reacción a largos tiempos y a altas temperaturas, lo cual producirá a mayores tiempos de reacción una segura desactivación del catalizador, afectando su estabilidad catalítica.

VI.3. Estudio comparativo con catalizadores de Pt

A los fines comparativos con respecto a la estabilidad catalítica durante largos tiempos de reacción a 750°C, se eligió un catalizador de Pt/Al₂O₃, el cual ha sido muy estudiado en esta reacción [10-13]. El contenido de Pt fue de 1%, similar al usado para los catalizadores de Ir y Ru.

Dicho catalizador fue evaluado en las mismas condiciones utilizadas para los experimentos de reformado seco de metano a 750°C durante un tiempo de reacción de 59 h. Puede observarse en las Figuras VI.8.(a) y VI.8.(b) que si bien las conversiones iniciales de CH₄ como de CO₂ son altas (72 y 91%, respectivamente), al cabo de un determinado tiempo se aprecia una importante pérdida de actividad del catalizador, disminuyendo las conversiones de ambos reactivos a valores de 20 y 37%, respectivamente. También se pudo observar que la reacción RWGS se vio favorecida sobre este catalizador de Pt(1%)/Al₂O₃ a altos tiempos de reacción, ya que la relación molar H₂/CO de este catalizador disminuyó a partir de 1500 min hasta alcanzar valores bajos, cercanos a 0,4. Una importante pérdida de actividad (coincidente con formación de coque) de un

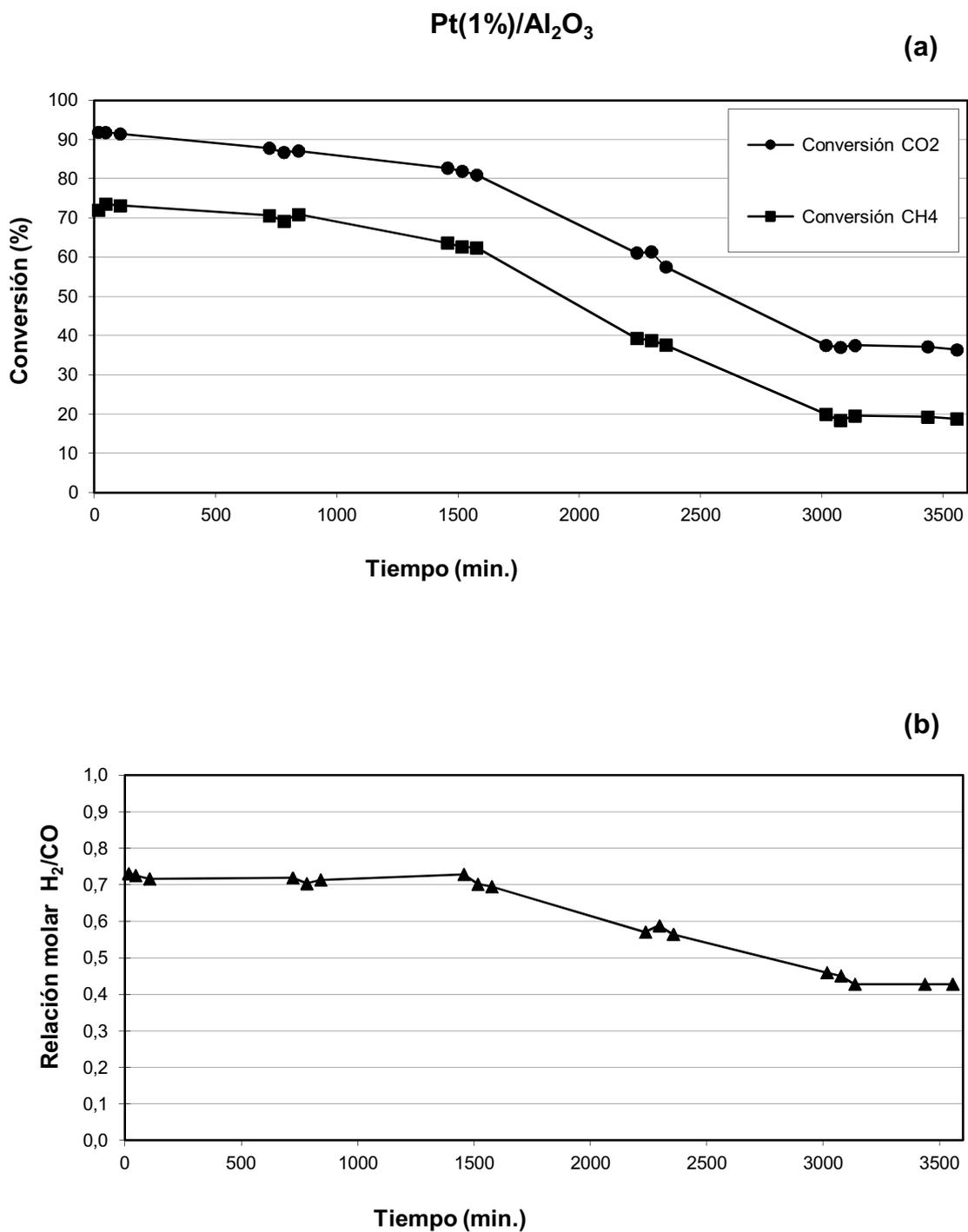


Figura VI.8.: Conversión de CO₂ y Conversión de CH₄ (a) y Relación molar H₂/CO (b) vs Tiempo para Pt (1%)/Al₂O₃ ensayado 59 h en la reacción de reformado seco de metano

catalizador de Pt(0,5%)/Al₂O₃ también fue observada por J.H. Bitter y colab. [14] para ensayos de larga duración en reformado seco de metano a altas temperaturas.

El catalizador de Pt(1%)/Al₂O₃ usado fue caracterizado mediante experimentos de oxidación a temperatura programada, determinándose el contenido de coque en el mismo, que fue igual a 0,3%, lo cual indica que la formación de depósito carbonoso era una de las causas de desactivación de este catalizador de platino.

A partir de esta comparación se puede apreciar el buen comportamiento catalítico, tanto en actividad, relación molar H₂/CO producida como en estabilidad catalítica de los catalizadores de Ru/Al₂O₃-A/AT y principalmente de los catalizadores de Ir/Al₂O₃-A/AT evaluados en esta Tesis.

VI.4. Estudio de las causas del bajo coqueo de los catalizadores de Ru e Ir soportados en la reacción de reformado seco a largos tiempos

El ensuciamiento es la deposición física o mecánica de especies carbonosas sobre la superficie del catalizador que produce pérdida de actividad debido al bloqueo de sitios activos y/o poros. Los casos más característicos de ensuciamiento comprenden los mecanismos de deposición de carbón y coque aunque estos procesos involucran también la quimisorción de diferentes tipos de carbonos o hidrocarburos condensados que pueden actuar como venenos de catalizadores.

Las reacciones de formación de carbón en estos procesos de reformado son el craqueo de metano (1) y la reacción de Boudouard (2):



La primera es una reacción endotérmica y termodinámicamente favorecida a altas temperaturas y bajas presiones, mientras que la segunda es exotérmica y termodinámicamente favorecida a bajas T.

Teniendo en cuenta las condiciones de reacción utilizadas en los experimentos de reacción de reformado seco (altas temperatura y baja presión), la formación de carbón debería provenir principalmente de la reacción de descomposición de metano. L. Schulz y colab. [15] demostraron que en el caso de Pt, el coque se formó principalmente a partir del CH₄. A fin de determinar si esto sucedía también con otros metales nobles, se realizó un experimento de descomposición de CH₄ (sin CO₂) sobre el catalizador de Ir(1%)/Al₂O₃-K(1%), utilizando el mismo equipo de reformado con solo el pasaje del gas metano a 750°C. Luego de la reacción, se observó un cambio pronunciado en la coloración del catalizador, desde el blanco de la alúmina hasta un negro intenso, lo cual evidenciaba claramente la presencia de un importante depósito carbonoso sobre el catalizador. Analizado el contenido de carbón por un experimento de Oxidación a Temperatura Programada (OTP), se determinó una concentración de 0,7%. Asimismo, tanto el catalizador coqueado como el mismo catalizador fresco, es decir antes del experimento de descomposición de metano, fueron caracterizados por XPS (Figura VI.9.).

La señal del Ir4f del catalizador usado (Figura VI.9.(b)) presenta una muy baja intensidad comparada con la que se observa en el catalizador fresco (Figura VI.9.(a)). Esto indica claramente que la descomposición de metano se llevó a cabo sobre el metal noble y que hay un bloqueo de los sitios de Ir por el carbón o por precursores de C producidos durante la descomposición.

Visualmente este experimento fue totalmente diferente a los de reacción de reformado seco (con CH₄ y CO₂) realizados a los diferentes catalizadores de Ir y de Ru soportados a largos tiempos de reacción, ya que en estos últimos casos, los catalizadores usados no presentaron ningún cambio de coloración durante la reacción a altas temperaturas, y en ningún caso fue detectada formación de coque en los mismos.

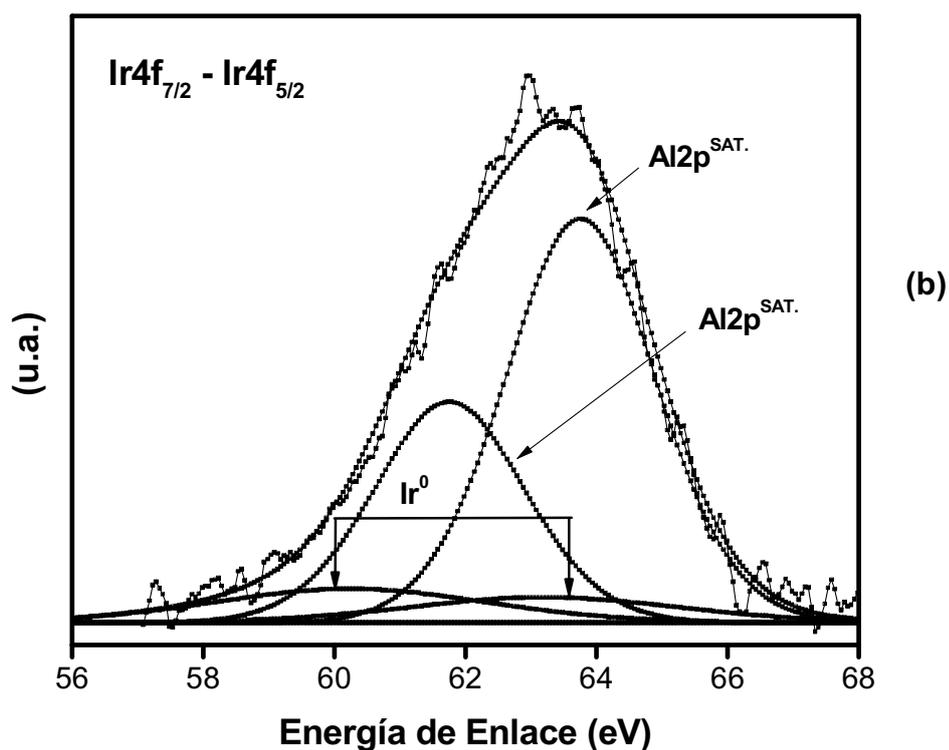
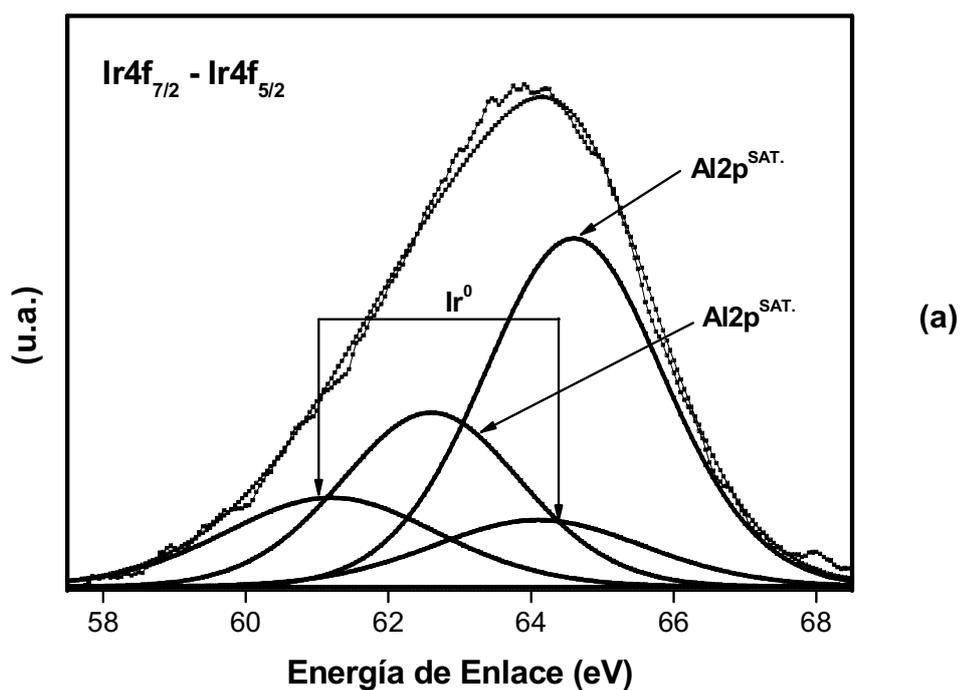


Figura VI.9.: Espectros de XPS del Ir4f correspondientes al catalizador de Ir(1%)/Al₂O₃-K(1%) antes (a) y después de pasarle CH₄ (sin CO₂) (b) a 750°C

Por consiguiente la presencia del CO_2 sería muy necesaria para favorecer la limpieza del carbón formado en los catalizadores por descomposición del metano. Una hipótesis sobre el posible mecanismo de limpieza fue planteada por diferentes autores [4,5] e implica la participación de dos etapas de reacción independientes. De acuerdo a esto, la descomposición del metano tendría lugar sobre el metal, resultando en la producción de H_2 y la formación de depósitos carbonosos. El rol del soporte sería adsorber el CO_2 y facilitar su disociación en la interfase metal-soporte. En este caso la disociación del CO_2 conduciría a la formación de CO y O adsorbido, el cual puede luego combinarse con el C depositado sobre el metal y formar CO adicional que se desprende.

Un estudio de la disociación de CO_2 se llevó a cabo en el mismo equipo continuo de reformado seco de metano sometiendo las muestras al pasaje de CO_2 (sin CH_4) a 750°C durante 30 min. Las muestras fueron previamente reducidas en una corriente de H_2 durante 2 h a 750°C . Las muestras estudiadas fueron catalizadores de Ir y Ru soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}(10\%)$. Se tomaron muestras de los gases a la salida del reactor, determinándose en ambos casos la presencia de CO formado.

Por consiguiente, en estos catalizadores de Ir y de Ru soportados sobre alúminas dopadas, existiría un mecanismo continuo de limpieza del carbón que se va formando por la descomposición del metano, lo cual permitiría que el catalizador permanezca libre de coque durante los experimentos a 750°C y a largos tiempos de reacción (59 h).

VI.5. Conclusiones

- 1) A fin de determinar la estabilidad catalítica, se ensayaron algunos catalizadores de Ru e Ir soportados durante algo más de 59 h en la reacción de reformado seco de metano, a fin de observar la variación de la actividad catalítica a través del tiempo (conversiones de metano y CO_2) y de su selectividad (relación molar H_2/CO). Se trabajó con las mismas condiciones de reacción ($T=750^\circ\text{C}$), previa reducción en una corriente de H_2 a una

temperatura igual a la de reacción (750 °C) durante 5 h para los catalizadores basados en Ru y 2 h para los de Ir.

- 2) El catalizador de Ir 1% sobre alúmina sin dopar presentó conversiones y relación molar H_2/CO claramente mayores que los de Ru 1% (sobre alúmina sin dopar). El comportamiento catalítico de los catalizadores de Ru mejoró considerablemente cuando se utilizaron catalizadores de Ru soportados sobre alúmina promovida con 10% de K, manteniendo también su estabilidad con el tiempo. Al promover la alúmina con 10% de Mg, se obtuvo un catalizador a base de Ir(1%) con la mejor performance catalítica, donde la conversión de CO_2 alcanzó un valor del 93,5%, la conversión de CH_4 ascendió a 81,2% y la relación molar H_2/CO también aumentó hasta 0,75. Por su parte el catalizador de Ru(1%)/ Al_2O_3 presentó el peor comportamiento catalítico de los cuatro catalizadores, tal como ya se había apreciado en los experimentos de reacciones de corta duración.
- 3) Los resultados claramente indicaron que los catalizadores de Ir presentaron una alta resistencia a la sinterización, cosa que no ocurrió con los catalizadores de Ru, cuyas partículas metálicas registraron un importante crecimiento durante el largo tiempo de reacción a altas temperaturas. Todos estos resultados indicarían que la fase metálica del catalizador de Ir mantiene su estabilidad ya que no deposita carbón ni sufre procesos de sinterización. Por el contrario, la fase metálica de Ru es resistente a la formación de coque, pero sufre un importante proceso de sinterización de las partículas metálicas durante la reacción a largos tiempos y a altas temperaturas, lo cual producirá a mayores tiempos de reacción una segura desactivación del catalizador, afectando su estabilidad catalítica.
- 4) En estos catalizadores de Ir y de Ru soportados sobre alúminas dopadas, existiría un mecanismo continuo de limpieza del carbón que se va formando por la descomposición del metano. Este mecanismo permitiría que el catalizador permanezca libre de coque durante dichos experimentos.

VI.6. Bibliografía

- [1] Z. Zhang, X.E. Verykios, S.M. Mac Donald and S. Affrossman, *J. Phys. Chem.* 100(2) (1996) 744.
- [2] F. Pompeo, N.N. Nichio, O.A. Ferretti and D. Resasco, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1399-1405.
- [3] S. Wang and G.Q. Lu, *Appl. Catal. A: General*, 169 (1998) 271.
- [4] S.M. Stagg, E. Romeo, C. Padró and D.E. Resasco, *J. Catal.* 178 (1998) 137-145.
- [5] J.H. Bitter, K. Seshan and J.A. Lercher, *J. Catal.* 171 (1997) 279-286.
- [6] A.N.J. van Keulen, K. Seshan, J.H.B.J. Hoebink and J.R.H. Ross, *J. Catal.* 166 (1997) 306.
- [7] J. Sehested, A. Carlsson, T.V.W. Janssens, P.L. Hansen, A.K. Datye, *J. Catal.* 197 (2001) 200–209.
- [8] J. Sehested, J.A.P. Gelten, S. Helveg, *Appl. Catal. A: General*, 309 (2006) 237-246.
- [9] D. Mei, V.-A. Glezakou, V. Lebarbier, L. Kovarik, H. Wan, K.O. Albrecht, M. Gerber, R. Rousseau, R.A. Dagle, *J. Catal.* 316 (2014) 11-23.
- [10] M.M.V.M. Souza, D.A.G. Aranda, M. Schmal, *J. Catal.* 204 (2001) 498.
- [11] Nagaoka, K., Seshan, K.-I., Aika, J.A., Lercher, J., *J. Catal.* 197 (2001) 34-42.
- [12] S.M. Stagg-Williams, F.B. Noronha, G. Fendley, D.E. Resasco, *J. Catal.* 194 (2000) 240.
- [13] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *J. Catal.* 173 (1998) 157.
- [14] J.H. Bitter, K. Seshan and J.A. Lercher, *J. Catal.* 183 (1999) 336–343.
- [15] L. Schulz, Y. Lou, A. Jentys, J.A. Lercher, K. Herrera Delgado, L. Kahle, O. Deutschmann, *New Technologies and Alternative Feedstocks in Petrochemistry and Refining*, DGMK Conference. October 2013, Dresden, Germany.

Capítulo VII

CONCLUSIONES FINALES

VII.1. Conclusiones finales

El objetivo de esta Tesis fue preparar, caracterizar y evaluar formulaciones catalíticas apropiadas para la reacción de reformado de metano con CO_2 para la obtención de gas de síntesis. El trabajo se enfocó en la obtención de materiales catalíticos con elevada actividad, selectividad y estabilidad, con una mínima desactivación por deposición de carbón y una prolongada vida útil. Por ello se diseñaron catalizadores de metales nobles, Ru e Ir, soportados sobre óxidos, tales como Al_2O_3 , pura y modificada con el uso de promotores, como los metales alcalinos: Na y K y los metales alcalinotérreos: Ba, Ca y Mg.

En primer lugar se caracterizaron los diferentes soportes de alúmina modificada con metales alcalinos y alcalinotérreos. En general, para los soportes de alúmina dopados con Ca, Ba, Na y K, después del tratamiento de calcinación a 800°C , se mantuvo la estructura de la gamma alúmina, con la presencia adicional de trazas de diferentes compuestos (óxidos, aluminatos, carbonatos). En el soporte de alúmina modificado con Mg se produjo una modificación de fase transformándose principalmente en una estructura de aluminato de Mg (MgAl_2O_4).

El agregado de 1% de metales A/AT no modificó sustancialmente las propiedades texturales del soporte, pero cuando dicho contenido se aumentó a 5 y 10%, la superficie específica disminuyó drásticamente para los metales alcalinos y levemente para los metales alcalinotérreos.

Por otro lado, el agregado de cantidades mayores al 1% de metales alcalinos o alcalinotérreos a la alúmina promovió la formación de centros básicos en el soporte, los cuales aumentaron considerablemente con el incremento del porcentaje de dichos metales. Con respecto a la función ácida del soporte, los metales alcalinotérreos (Ba, Ca y Mg) inhibieron parcialmente la acidez de la alúmina aumentando dicha inhibición con el contenido de metal, mientras que los alcalinos como, el Na y el K envenenaron totalmente los sitios ácidos de la γ - Al_2O_3 , incluso a bajas cargas (1%).

Con respecto al comportamiento catalítico en la reacción de reformado seco de metano, todos los catalizadores de Ir(1%) soportados sobre alúmina modificada con metales alcalinos y alcalinotérreos (1%) han demostrado una mejor performance que los catalizadores de Ru(1%) sobre dichos soportes.

En condiciones alejadas del equilibrio termodinámico, en los catalizadores de Ru soportados, la presencia de promotores basados en metales alcalinos (Na y K) agregados a la alúmina fue más beneficiosa. En cambio, para los catalizadores de Ir, fue un poco más beneficiosa la presencia de los metales alcalinotérreos como promotores.

Los catalizadores preparados sobre soportes dopados con concentraciones de 1% Na o K, que mostraron características algo más básicas que la alúmina sin dopar, y sin nada de acidez, presentaron un muy buen comportamiento catalítico en la reacción de reformado seco. Esto indicaría que hay una influencia de la acidez-basicidad del soporte sobre la interacción metal-soporte, lo cual incidiría en la performance catalítica.

La disminución del contenido de metal noble a 0,5% (tanto de Ru como de Ir) no fue adecuada para lograr buenas actividades catalíticas en el reformado de metano con CO₂.

Por último, cuando se aumentó la carga de A/AT hasta concentraciones de 5 y 10%, todos los catalizadores de Ru(1%) presentaron mayores conversiones de CO₂ y de CH₄ respecto a los catalizadores con 1% de A/AT. Los valores de la relación molar H₂/CO fueron en todos los casos mayores para los catalizadores tratados con mayor dopaje de A/AT. En este grupo de catalizadores el **Ru(1%)/Al₂O₃-K(10%)** fue el de mayor actividad.

En cambio los catalizadores de Ir(1%) con un dopaje de 5% de metal alcalino lograron una buena performance, superando a los dopados con 1%. Cuando se incrementó el contenido de A/AT al 10% se observó que las actividades aumentaron levemente. Además, se observó un importante incremento de la relación molar H₂/CO cuando la carga de A/AT se incrementó del 1 al 5%, no variando en forma significativa para incrementos del 5 al 10% de A/AT. Para este grupo de catalizadores de Ir, el que tuvo mejor performance fue el

Ir(1%)/Al₂O₃-Mg(10%), superando al Ru(1%)/Al₂O₃-K(10%). Estos resultados se pudieron relacionar con la densidad de centros básicos de cada soporte, en el sentido que un exceso de basicidad en el soporte, como tienen la Al₂O₃-Na(10%) y la Al₂O₃-K(10%) no sería tan conveniente en los catalizadores de Ir para este tipo de reacciones de reformado de metano con CO₂.

Con respecto a la caracterización de la fase metálica de los catalizadores de Ru e Ir soportados sobre alúminas modificadas con metales alcalinos y alcalinotérreos se utilizaron diferentes técnicas.

A partir de los resultados de Reducción a Temperatura Programada (RTP) se pudo concluir que las temperaturas de reducción observadas (tanto para los catalizadores de Ru soportados como de Ir soportados) fueron menores de 300°C en casi todos los casos, y por ende mucho más bajas que las utilizadas en los tratamientos de reducción previos a la reacción de reformado seco de gas natural (750°C). A partir de la cuantificación de los consumos de hidrógeno, se observó que el Ir se reduciría completamente a estado metálico, mientras que en el caso del Ru, una pequeña fracción permanecería oxidada.

Por su parte, los resultados obtenidos a partir de la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) fueron concordantes con los resultados de consumos de H₂ obtenidos a partir de los perfiles de RTP, detectándose una reducibilidad total a Ir metálico en los diferentes catalizadores de Ir soportados, mientras que los catalizadores de Ru(1%) soportados se encontraban reducidos a estado zerovalente en un 75-85%, mientras que el 15-25% estaban formando especies oxidadas. Cabe destacar que los catalizadores de Ru soportados sobre las alúminas dopadas con 10% de metales alcalinos o alcalinotérreos mostraban una reducibilidad total a Ru zerovalente. Esto justificaría en parte el aumento la actividad catalítica de los catalizadores de Ru con altas cargas de metales alcalinos o alcalinotérreos con respecto a los correspondientes de Ru/Al₂O₃-A/AT(1%).

De acuerdo a los resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), el Ir se encontraba sobre los soportes en forma de partículas pequeñas y altamente dispersas, y esta distribución de tamaños de partículas que era muy

estrecha no se vería modificada por el aumento de las concentraciones de metales alcalinos o alcalinotérreos desde 1% hasta 10%. Por su parte los catalizadores de Ru(1%) soportados sobre alúminas modificadas con 1% de A/AT presentaron tamaños de partículas pequeños y distribuciones muy estrechas, mientras que los catalizadores de Ru soportados sobre las alúminas con 10% de A/AT aumentaron sus tamaños de partícula y presentaron una distribución mucho más amplia.

Para los catalizadores de Ir soportados sobre alúminas modificadas con 1, 5 o 10% de A/AT existió una buena correlación entre las características de la fase metálica (buena interacción metal-soporte modificado, tamaños de partícula pequeños, buena dispersión y reducibilidad completa a estado metálico) y el excelente comportamiento catalítico en la reacción de reformado seco de gas natural.

Por su parte, para los catalizadores de Ru soportados resultó más compleja esta correlación. Los catalizadores soportados sobre alúminas dopadas con 1% de metales alcalinos o alcalinotérreos, si bien presentaron partículas metálicas pequeñas, la reducibilidad del metal a Ru⁰ sería incompleta, lo cual se traduciría en una menor actividad catalítica en reformado seco de metano que la que presentaron los correspondientes catalizadores de Ir. A altas concentraciones de metales alcalinos o alcalinotérreos (10%) agregados a la alúmina, si bien la reducibilidad del metal llegó al 100%, tal como mostraron los resultados de XPS, los tamaños de partícula de Ru aumentaron. Por consiguiente para estos casos, es probable que exista una influencia importante de la interacción del metal con el soporte modificado con altas concentraciones de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobre la performance catalítica.

Finalmente se seleccionaron algunos catalizadores promisorios de Ru e Ir soportados, los cuales fueron evaluados en experimentos de reacción largos (durante 59 horas) en reformado seco de metano a 750°C a fin de determinar su estabilidad catalítica, siendo además caracterizados por Microscopía Electrónica de Transmisión y por experimentos de Oxidación a Temperatura Programada, para determinación de coque.

Los diferentes catalizadores ensayados presentaron una estabilidad catalítica muy importante, ya que en ningún momento se detectó una caída en la actividad de ambos reactivos. El catalizador de Ir 1% sobre alúmina sin dopar presentó conversiones y relaciones molares H_2/CO claramente mayores que las de Ru (sobre alúmina sin dopar). El comportamiento catalítico de los catalizadores de Ru mejoró considerablemente cuando se utilizó un catalizador de Ru soportados sobre alúmina promovida con 10% de K, manteniendo también su estabilidad con el tiempo. Al promover la alúmina con 10% de Mg, se obtuvo un catalizador a base de Ir (1%) con la mejor performance catalítica, donde la conversión de CO_2 alcanzó un valor del 93,5%, la conversión de CH_4 ascendió a 81,2% y la relación molar H_2/CO también aumentó hasta 0,75. Por su parte el catalizador de $Ru(1\%)/Al_2O_3$ presentó el peor comportamiento catalítico de los cuatro catalizadores, tal como ya se había apreciado en los experimentos de reacciones de corta duración.

Los resultados microscópicos indicaron claramente que los catalizadores de Ir presentaban una alta resistencia a la sinterización, cosa que no ocurría con los catalizadores de Ru, cuyas partículas metálicas registraron un importante crecimiento durante el largo tiempo de reacción a altas temperaturas. Todos estos resultados indicarían que la fase metálica del catalizador de Ir mantiene su estabilidad ya que no deposita carbón ni sufre procesos de sinterización. Por el contrario, la fase metálica de Ru es resistente a la formación de coque, pero sufre un importante proceso de sinterización de las partículas metálicas durante la reacción a largos tiempos y a altas temperaturas, lo cual producirá a mayores tiempos de reacción una segura desactivación del catalizador, afectando su estabilidad catalítica.

En estos catalizadores de Ir y de Ru soportados sobre alúminas dopadas, existiría un mecanismo continuo de limpieza del carbón que se va formando por la descomposición del metano. Este mecanismo permitiría que el catalizador permanezca libre de coque durante los experimentos a 750°C a largos tiempos de reacción (59 h).

VII.2. Futuras líneas de investigación en el tema

Tal como se ha mencionado, el reformado seco de metano es una reacción altamente endotérmica y por lo tanto requiere cantidades significativas de energía para la total conversión de reactivos. Se necesitan alcanzar altas temperaturas (800-1000°C) para lograr conversiones cercanas al equilibrio. Por su parte, la oxidación parcial catalítica opera a bajas temperaturas y con menores tiempos de contacto. Además la relación molar $H_2/CO \approx 2$ es muy adecuada para alimentar procesos como la síntesis de hidrocarburos por la reacción de Fischer-Tropsch. Sin embargo dicha oxidación parcial presenta algunas limitaciones:

- Dificultad para controlar la temperatura de reacción debido a puntos calientes en el lecho catalítico.
- El catalizador debe ser química y mecánicamente estable a altas velocidades espaciales por hora y a altas temperatura de operación.

A fin de reducir las altas demandas energéticas del reformado seco de metano que son consecuencia de su gran endotermicidad, en los últimos años se ha investigado la utilización de un sistema mixto, denominado también **Reformado Autotérmico con CO_2 (CO_2 -ATR)**, el cual acopla la *Oxidación Parcial (POX) con el Reformado Seco de Metano (CO_2 -R)*, proceso que ha generado interés desde que fue propuesto por Ashcroft y colaboradores en 1991 (A.T.Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Nature* 352 (1991) 225-226). Este sistema es capaz de integrar el proceso endotérmico del reformado seco de metano con el exotérmico de oxidación parcial de metano. El CO_2 -ATR es en principio un proceso autotérmico en el cual, toda la conversión del hidrocarburo es llevada a cabo en un reactor. Se lo considera un proceso viable además para la generación de hidrógeno para la alimentación de celdas de combustible.

Sus ventajas son:

- Se lleva a cabo en unidades pequeñas y a temperaturas de operación más bajas, con encendido más fácil, lo que permite contar con una más

amplia selección de materiales.

- Se controla mejor la transferencia de calor evitando los puntos calientes que podían ocurrir en la oxidación parcial catalítica y de este modo aumenta la seguridad.
- La conversión en la etapa de reformado seco de metano aumenta por el agregado de oxígeno.
- Se ha observado que la conversión de CH_4 en el reformado combinado es mayor que las obtenidas en reformado seco y en oxidación parcial.
- Disminuye la formación de coque.
- Pueden modificarse las selectividades a “syngas” de cada proceso de manera de adecuarlas a las relaciones molares H_2/CO necesarias según la utilización final del mismo, por ejemplo para la obtención de diversos productos de síntesis de Fischer-Tropsch.
- Posee una mayor eficiencia energética comparada con el reformado de vapor (SR) o el reformado por oxidación parcial (POX).
- Se logra alta velocidad espacial horaria de gas (al menos un orden de magnitud respecto al SR).

El desafío del proceso combinado consiste en desarrollar catalizadores activos y estables. En lo que respecta a la selectividad, deberían ser resistentes a la desactivación en la reacción de reformado seco o en la oxidación parcial. Los metales nobles tienen buena actividad porque son más activos y menos proclives a formar carbón en ambas reacciones.

En este sentido un plan de trabajo futuro consistiría en poner en marcha procesos autotérmicos en forma experimental de dos maneras diferentes. Una de ellas consistiría en utilizar un reactor de cuarzo de lecho fijo para el catalizador con flujo continuo de los reactivos, a presión atmosférica, como se ha trabajado en la reacción de reformado seco, pero incorporando además O_2 a la alimentación con una determinada relación de alimentación de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ y utilizando una temperatura de reacción de 750°C . Previo a la reacción, los catalizadores se reducirían en una corriente de H_2 puro a la misma temperatura que la reacción (750°C). Otra modificación en el diseño original sería la instalación de una “trampa fría” entre la salida del reactor y la entrada del cromatógrafo para eliminar agua en

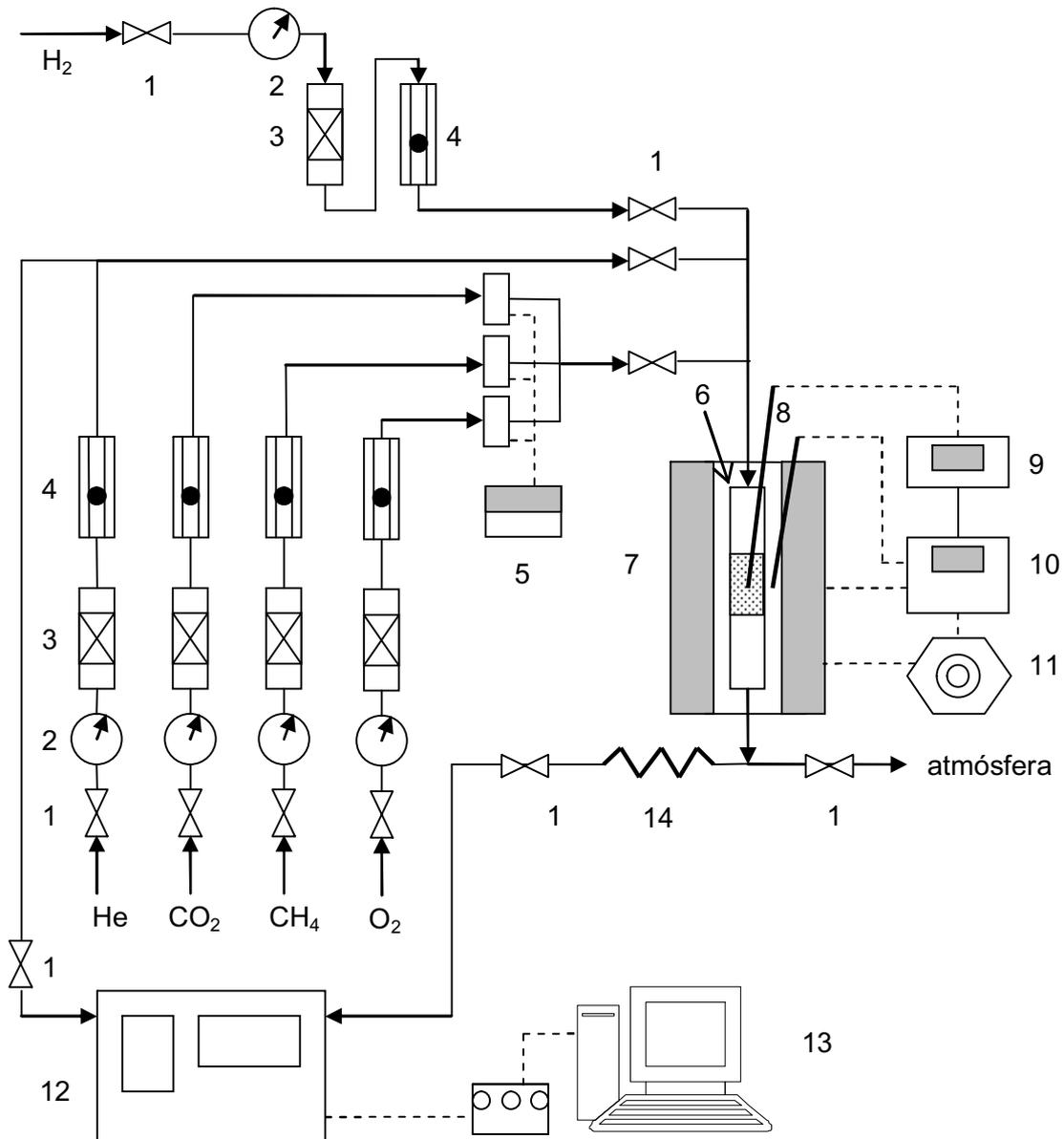
dicha corriente de gas. Los productos serían analizados de la misma manera en el cromatógrafo de gas equipado con TCD.

El nuevo esquema de reacción sería una modificación del que se utilizó en la Tesis para reformado seco de metano, y sería el correspondiente a la Figura VII.1.

En este sistema se estudiarán las relaciones adecuadas de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$, para que el sistema térmico, la actividad y la relación molar H_2/CO obtenidas sean las apropiadas.

Otra ruta para disminuir los problemas planteados del reformado seco de metano y oxidación parcial de metano, sería el desarrollo de un reactor autotérmico, que consistiría en un dispositivo anular, capaz de integrar el proceso endotérmico de reformado seco con el exotérmico de oxidación parcial, donde se llevarían a cabo las dos reacciones por separado, una en cada ánulo, utilizando el mismo catalizador y cantidades adecuadas de masa para lograr la termo-neutralidad del sistema, o al menos, para minimizar el aporte energético. Se estudiarían las diferentes formas de intercambiar calor mediante un sistema en co-corriente o en contra-corriente, determinando cuál de ellos es el más eficiente, como se indica en la Figura VII.2.

La adopción de un reactor anular con un sistema de aislación para asegurar que todo el calor generado por la oxidación parcial sea utilizado por el reformado seco sería lo más adecuado. Además, se deberán ajustar los caudales de alimentación correspondientes para que las condiciones de reacción sean óptimas, es decir obtener altas conversiones de los reactivos, elevada producción de gas de síntesis y mínima deposición de carbón. Una de las principales ventajas de este sistema es que se pueden obtener dos relaciones molares H_2/CO distintas, provenientes de cada reacción.



Referencias:

- | | |
|--|--|
| 1: Válvula de cierre | 8: Termocupla |
| 2: Manómetro | 9: Termómetro |
| 3: Desecador | 10: Controlador de temperatura |
| 4: Rotámetro | 11: Varivolt |
| 5: Sistema de Controlador de flujo
másico (CO ₂ , CH ₄ y O ₂) | 12: Cromatógrafo gaseoso-TCD |
| 6: Reactor | 13: Interfase y PC (adquisición
de datos) |
| 7: Horno eléctrico | 14: Trampa fría |

Figura VII.1.: Proyecto para futuro equipo de reformado autotérmico con CO₂

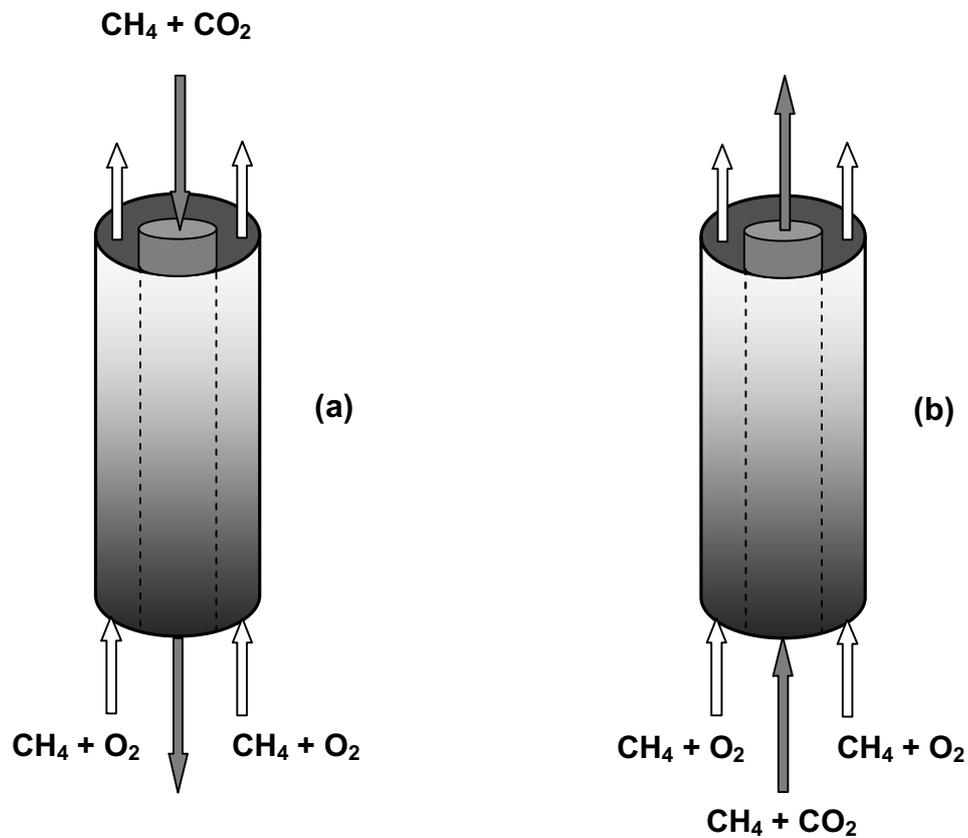


Figura VII.2.: Esquema de un reactor anular en contra-corriente **(a)** y en co-corriente **(b)**

Continuando con la línea de investigación de esta Tesis, y en base a lo expuesto en este capítulo, se postulará el desarrollo de ambos sistemas autotérmicos tomando como punto de partida los sistemas catalíticos de mejor performance obtenidos en la presente Tesis.

