

UNIVERSIDAD: **UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

NÚCLEO DISCIPLINARIO: **CIENCIA E INGENIERIA DE LOS MATERIALES**

TÍTULO DEL TRABAJO: **EFFECTO DEL AGREGADO DE RH Y CONTENIDO DE CE EN CATALIZADORES BASADOS EN NI PARA EL REFORMADO SECO DE METANO.**

AUTOR(ES): **MARCO A. OCSACHOQUE – *CLAUDIA E. QUINCOES- *MARIA G. GONZÁLEZ (*ORIENTADORAS)**

CORREOS ELECTRÓNICOS DE LOS AUTORES: **ocmarco@quimica.unlp.edu.ar
cquinco@quimica.unlp.edu.ar mgg@quimica.unlp.edu.ar**

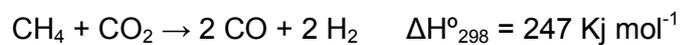
PALABRAS CLAVES: **REFORMADO DE METANO – CATALIZADORES Ni/Ce α Al₂O₃ - DESACTIVACIÓN**

INTRODUCCION

En los últimos años el reformado catalítico de metano con CO₂ para producir gas de síntesis, atrajo la atención en investigación y desarrollo [1,2]. Este proceso provee una baja relación H₂/CO, la cual es adecuada para la síntesis de oxo-alcoholes, reacción de Fisher Tropsh y además permite transformar dos gases de alto poder contaminante en productos de interés industrial.

La producción de gas de síntesis es una etapa vital en la producción de hidrógeno, considerado en la actualidad como un combustible limpio razón por la cual el estudio del reformado de metano está recibiendo gran atención.

El proceso esta representado por las siguientes reacciones:



Es sabido que este proceso puede ser catalizado por todos los metales de transición excepto osmio [3]. Metales nobles tales como rutenio (Ru) y rodio (Rh) y el metal no noble níquel (Ni) han sido extensamente estudiados para este proceso [1,3-5]. Varios estudios han demostrado que los catalizadores soportados a base de Rh, Ru, Pd, Pt, o Ir operan en forma estable con baja formación de carbón y deposición del mismo durante el transcurso del proceso [2]. Sin embargo desde el punto de vista industrial es mas práctico desarrollar catalizadores basados en metales no nobles para evitar el alto costo y la baja disponibilidad de los metales nobles [6]. Por este motivo en este tipo de proceso los catalizadores mas utilizados son los de Ni debido a su bajo costo y alta disponibilidad. Si bien estos catalizadores poseen una alta actividad inicial los mismos se desactivan debido al sinterizado metálico, la deposición de carbón y el envenenamiento por compuestos de azufre presentes en la alimentación.

Otro aspecto fundamental que ejerce una importante influencia sobre el desempeño de estos catalizadores soportados esta asociado a la estructura y a las propiedades superficiales del soporte. Comúnmente el soporte empleado para el reformado seco es alúmina, sin embargo se han hecho investigaciones con otros óxidos tales como ZrO₂, y CeO₂ [7-13]. Es sabido que estos óxidos pueden generar interacciones metal-soporte mejorando el desempeño del catalizador debido a su capacidad almacenadora de oxígeno o a la generación de centros activos en la interfase del metal y el soporte. Además el CeO₂ puede mejorar el desempeño del catalizador al favorecer la dispersión metálica.

OBJETIVOS

Debido a los problemas de desactivación que presentan los catalizadores de níquel ya sea por sinterizado metálico, deposición de carbón y/o desactivación por azufre se intenta desarrollar una formulación apropiada de catalizadores de níquel en la cual se minimicen los problemas de desactivación, analizando el efecto del agregado de CeO_2 y el efecto de la modificación de la fase activa con Rh, sobre la actividad, estabilidad, deposición de carbón, y desactivación por azufre.

MATERIALES Y METODOS

Preparación de los catalizadores

Los catalizadores fueron preparados por impregnación a humedad incipiente de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ comercial (V_p : $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$, S_g : $5 \text{ m}^2/\text{g}$) con una solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3% w/w y 5% w/w). Posteriormente se secaron y se calcinaron a la temperatura de 500°C . Finalmente a una serie del soporte modificado ($\text{Ce-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) se le adicionó Ni (5%) calcinando a 500°C y a otra se le adicionó primero Rh (0,5%) calcinando a 350°C y luego Ni (5%) calcinando a 500°C , obteniéndose así los siguientes series de catalizadores: Ni/Ce(3)Al , Ni-Rh/Ce(3)Al , Ni/Ce(5)Al y Ni-Rh/Ce(5)Al.

Caracterización de catalizadores

Las muestras fueron estudiadas por DRX, TPR, BET, TGO y quimisorción de modo de analizar las propiedades fisicoquímicas y su efecto sobre las propiedades catalíticas, enfatizando en los problemas de desactivación. La identificación de las especies y el tamaño del cristal de Ni fueron determinados sobre las muestras reducidas, por DRX usando un equipo Philips PW 1740, con radiación $\text{CuK}\alpha$. El tamaño de partícula de Ni fue determinado usando la ecuación de Scherrer.

Las mediciones de quimisorción con hidrógeno se llevaron a cabo en un instrumento convencional de flujo. Las muestras fueron reducidas con hidrógeno a 650°C durante 1h, enfriadas hasta 400°C , posteriormente purgadas con argón durante 2h a 400°C y finalmente enfriadas hasta temperatura ambiente en corriente de argón. Pulsos de hidrógeno fueron inyectados hasta la saturación. A partir de la cantidad consumida de hidrógeno, se estimaron las dispersiones de las muestras suponiendo una estequiometría $\text{H}/\text{Ni}=1$.

La reducibilidad de las muestras se analizó en un instrumento convencional de flujo empleando $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ de una corriente gaseosa de nitrógeno conteniendo 10% de hidrógeno, variando la temperatura entre 50°C y 900°C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sobre 0,1 g de catalizador.

Las mediciones del área superficial de los sólidos se realizó en un equipo Micrometrics ASAP 2020, mediante adsorción y posterior desorción de nitrógeno a -196°C , el tratamiento previo de la muestra incluye una desgasificación con vacío a 100°C .

El análisis termogravimétrico (TGO) se realizó en un equipo SHIMADZU TGA-50 empleando una corriente de $20\text{ cm}^3/\text{min}$ de aire y un programa de temperatura de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta 800°C .

Las propiedades catalíticas se determinaron en un sistema de flujo con reactor a lecho fijo conectado en serie con un cromatógrafo Perkin Elmer. El reactor se alimentó con un caudal de $100\text{ cm}^3/\text{min}$ para dos relaciones CH_4/CO_2 de 0,5 y 1,2 y diluyente He. La masa de catalizador fue de 0,05 g. La reacción se ensayó a 750°C y presión atmosférica, en condiciones de control químico.

La estabilidad de los catalizadores se determinó en condiciones de isoterma y durante 20 horas, utilizando una alimentación $\text{CH}_4:\text{CO}_2=0,5$ que, de acuerdo a cálculos termodinámicos inhibe la deposición de carbón.

La tiorresistencia fue determinada agregando 0.02 ppm de H_2S a la alimentación del reactor, operando en las mismas condiciones de caudal y temperatura que en los ensayos de estabilidad.

Los ensayos de desactivación por carbón fueron realizados alimentando al reactor una corriente de $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1,2$ y diluyente He durante 20 hs, luego el reactor fue enfriado en la mezcla de reacción para evitar la gasificación del carbón formado y posibilitar su cuantificación por termogravimetría.

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización de los catalizadores

Se determinó el volumen de poro y la superficie específica mediante adsorción de N_2 sobre todos los catalizadores ajustándose los datos con la isoterma de BET. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Volumen de poro y Superficie específica.

Catalizador	V_p (cm^3/g)	S_g (m^2/g)
Ce(3)Al sin calcinar	0.010170	4.48
Ce(5)Al sin calcinar	0.006775	3.53
Ni / Ce(3)Al	0.026472	6.04
Ni / Ce(5)Al	0.031096	7.64
Ni-Rh / Ce(3)Al	0.033887	7.13
Ni-Rh / Ce(5)Al	0.032719	8.53

A partir de los resultados obtenidos se puede observar que un mayor contenido de Ce produce un aumento en la superficie específica del catalizador. Además si la fase activa

se modifica con rodio la superficie específica se incrementa aun más, lo que redundaría en un aumento en la superficie catalítica del Ni-Rh/CeAl en comparación con Ni/CeAl, como se observa al determinar el área metálica.

El análisis por DRX de las diferentes muestras permitió identificar los picos del soporte y de Ni ($\theta = 44.5$ y 51.9). El bajo contenido de Rh impide identificarlo por esta técnica. Los difractogramas para las distintas muestras se observan en la Fig. 1.

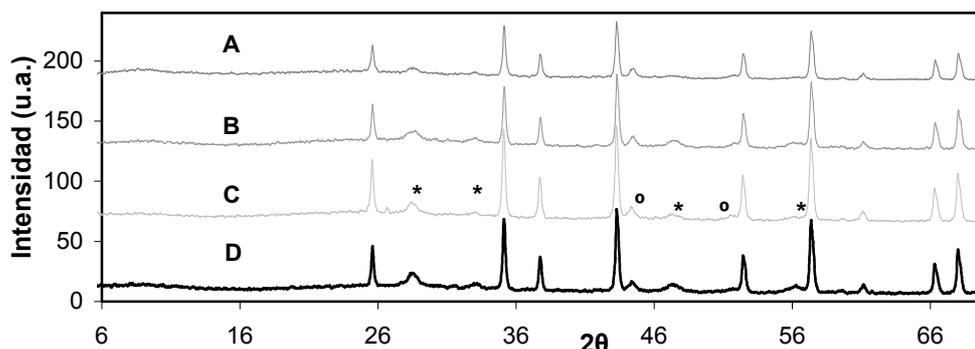


Figura 1: Difractograma de rayos X de los catalizadores. Referencias: A) Ni /Ce(3) B) Ni /Ce(5) C) Ni-Rh/Ce(3) D) Ni-Rh /Ce(5) °) Ni *) Ce

Mediante la ecuación de Scherrer se determinaron los tamaños de cristales de Ni para las muestras frescas y extraídas del reactor a partir del pico de Ni ($\theta=44.5$). Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Tamaño de cristal de Ni

Catalizador	Tamaño del cristal (nm)	
	Fresco	Usado
Ni / $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	23	
Ni/Ce(3)Al	22	24
Ni-Rh/Ce(3)Al	20	23
Ni/Ce(5)Al	19	23
Ni-Rh/Ce(5)Al	20	24

A partir de los resultados obtenidos en los análisis de DRX se infiere un débil crecimiento del tamaño de cristal de Ni en las muestras usadas en reacción. Se puede observar que el agregado de Rh produce una disminución muy ligera en el tamaño de cristal de Ni en la muestra de Ni/Ce(3)Al lo que sugeriría que se favorece la dispersión del metal. Mediante la quimisorción de hidrógeno, sobre la muestra fresca, se determinó la dispersión metálica y el tamaño de cristal.

Los resultados mostrados en la tabla 3 indican que la modificación del soporte con CeO_2 favorece la dispersión del Ni correspondiéndose con cristales de Ni mas pequeños, este efecto se refuerza aun más si se modifica la fase activa con Rh.

Tabla 3. Dispersión y Área metálica.

Catalizador	D (%)	A _M (m ² /g _{Ni})	dp _q (nm)
Ni/Ce(3)Al	3.36	1.14	32
Ni-Rh/Ce(3)Al	4.03	1.37	27

Dado que el catalizador Ni-Rh/Ce(3)Al presenta una mayor superficie metálica que el catalizador Ni/Ce(3)Al es de esperar una actividad mayor del mismo en los ensayos catalíticos.

Las temperaturas de reducción del Ni en las diferentes muestras ensayadas se muestran en la figura 2.

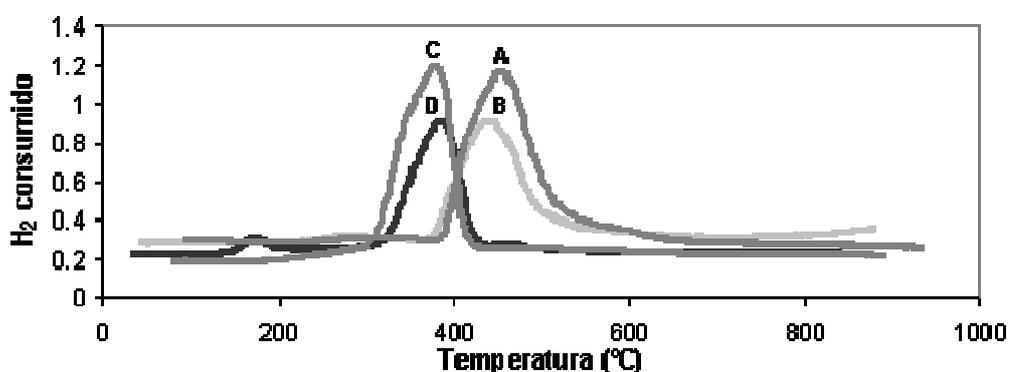


Figura 2: Reducción de los catalizadores. Referencias: A) Ni /Ce(3) B) Ni /Ce(5) C) Ni-Rh/Ce(3) D) Ni-Rh /Ce(5).

De acuerdo a los resultados obtenidos en el ensayo de TPR se observan para todos los catalizadores, un pico muy significativo en la región de 370–480°C el cual es atribuido a la reducción del NiO interaccionado con el soporte. La señal a baja temperatura correspondería a Rh asociado con alúmina ó con CeO₂, también se observa un hombro a 580°C en los catalizadores monometálicos y a 490°C en los catalizadores bimetálicos el que correspondería a la reducción de la capa superficial de Ce [14]. A partir de estos resultados se puede observar que el agregado del Rh favorece la reducibilidad del Ni desplazando el pico de reducción de NiO a menor temperatura, efecto que también se visualiza con la señal de reducción de Ce. Es importante destacar que el menor contenido de Ce favorece el grado de reducción de NiO debido a un mayor consumo de hidrógeno en los catalizadores Ni/Ce(3) y Ni-Rh/Ce(3), es de esperar que estos catalizadores posean un mejor desempeño en la reacción de reformado seco que los catalizadores con mayor contenido de Ce.

Actividad catalítica y selectividad

Vista la influencia que el agregado de Ce genera en la dispersión y el grado de reducción de los catalizadores en estudio se analizó el efecto del contenido de Ce sobre la actividad catalítica. Como se observa en la figura 3 la mayor conversión de metano está

dada por la muestra conteniendo 3% de Ce sobre α -alúmina en correspondencia con la caracterización de las muestras.

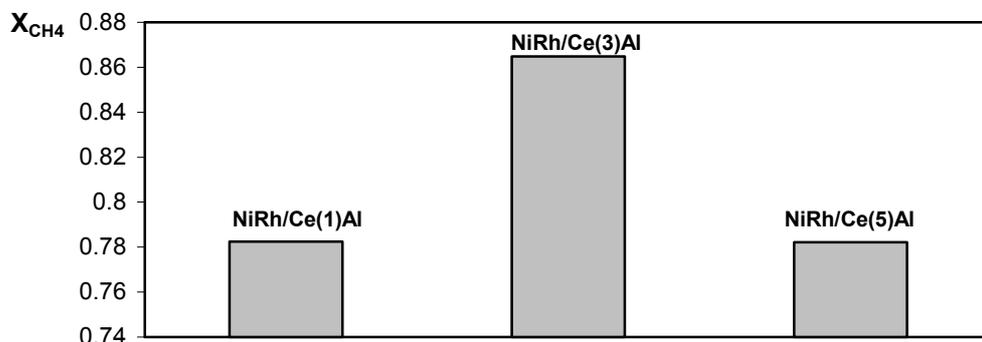


Figura 3: Efecto del contenido de Ce para una relación de CH₄ / CO₂: 0,5.

En la figura 4 se comparan los resultados de conversión de CH₄ en función del tiempo de reacción a 650°C y con una relación CH₄ / CO₂: 0,5 para las muestras mono y bimetalicas conteniendo 3 y 5% de Ce.

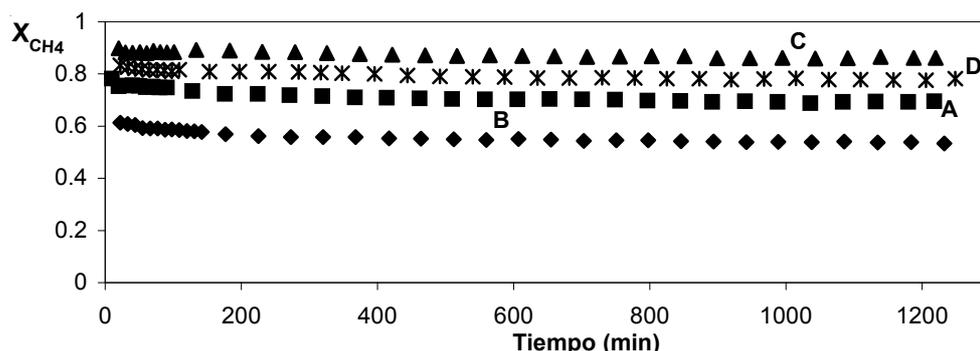


Figura 4: Conversión de metano en función del tiempo para una relación de CH₄ / CO₂: 0,5.

Referencias: A) Ni /Ce(3) B) Ni /Ce(5) C) Ni-Rh/Ce(3) D) Ni-Rh /Ce(5).

En la tabla 4 se muestra el efecto de los modificadores sobre la actividad inicial y la estabilidad después de 15 hs en reacción.

Tabla 4. Actividad y estabilidad catalítica a 750°C

Catalizador	%X _{CH₄} (1 h)	R _D ⁽¹⁾
Ni / Ce(3)Al	0.75	0.92
Ni-Rh/Ce(3)Al	0.88	0.98
Ni / Ce(5)Al	0.59	0.91
Ni-Rh/Ce(5)Al	0.81	0.96

⁽¹⁾ grado de desactivación definido como la relación entre la conversión después de 15 hs en reacción y la conversión inicial.

Los resultados obtenidos en los ensayos experimentales indican mayor actividad para el catalizador Ni-Rh/Ce(3)Al, además se puede observar que tanto el agregado de rodio

como el bajo contenido de Ce contribuyen en gran medida a la resistencia a la desactivación de los catalizadores.

La selectividad es representada en la figura 5 para todos los catalizadores. Los catalizadores Ni-Rh/Ce(3)Al y Ni-Rh/Ce(5)Al presentan las mayores relaciones H₂/CO las cuales son 0,60 y 0,56 respectivamente, en tanto los catalizadores Ni/Ce(3)Al y Ni/Ce(5)Al presentan una relación H₂/CO próxima a 0,54. A partir de estos resultados se puede observar que en el catalizador modificado con Rh se favorece la reacción de gas de H₂O (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O) lo que conduce a una mayor producción de CO.

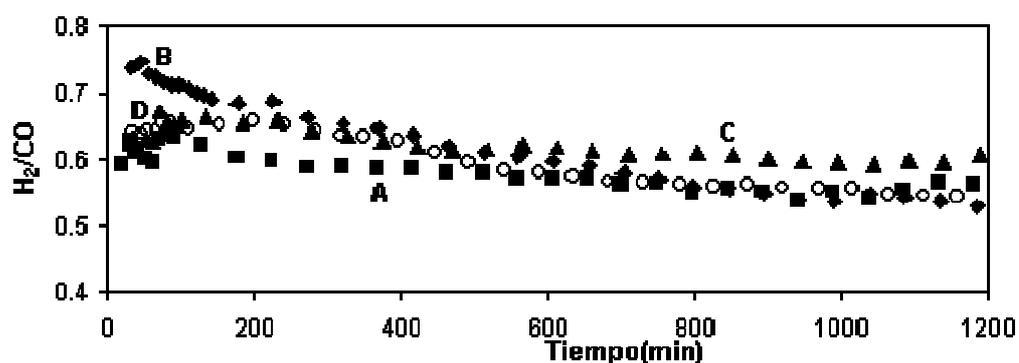


Figura 5: Selectividad a H₂. Referencias: A) Ni /Ce(3) B) Ni /Ce(5) C) Ni-Rh/Ce(3) D) Ni-Rh /Ce(5).

En los procesos industriales los catalizadores operan con relación CH₄/CO₂=1 lo cual conduce, termodinámicamente, a la desactivación por deposición de carbón. Por tal motivo se testearon los catalizadores empleando una relación CH₄/CO₂=1,2 y los resultados obtenidos se muestran en la figura 6. Los ensayos catalíticos muestran una cierta desactivación de los catalizadores, la cual puede estar asociada al sinterizado metálico o a la deposición de carbón.

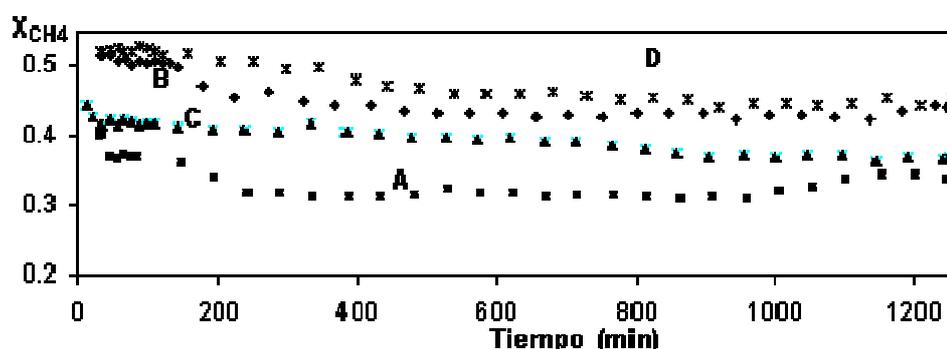


Figura 6: Conversión de metano en función del tiempo para una relación CH₄ / CO₂: 1,2 Referencias: A) Ni /Ce(3) B) Ni /Ce(5) C) Ni-Rh/Ce(3) D) Ni-Rh /Ce(5)

Debido a que el tamaño de cristal de Ni de las muestras extraídas del reactor no sufre cambios significativos se supone que la desactivación de los catalizadores esta

asociada a la deposición de carbón. El contenido de carbón depositado sobre las muestras extraídas del reactor después de 20 horas fue determinado por termogravimetría en corriente de aire a temperatura programada como se muestra en la figura 7. La oxidación de las especies carbonosas parte a los 350°C mostrando máximos alrededor de 500°C para todas las muestras excepto para Ni-Rh/Ce(5)Al, el cual presenta dos máximos a la temperatura de 470 y 530°C. La señal alrededor de 500°C estaría relacionada con un tipo de carbón superficial de tipo filamentososo. Las micro fotografías (no mostradas) obtenidas por TEM se observa la presencia de los filamentos de carbón.

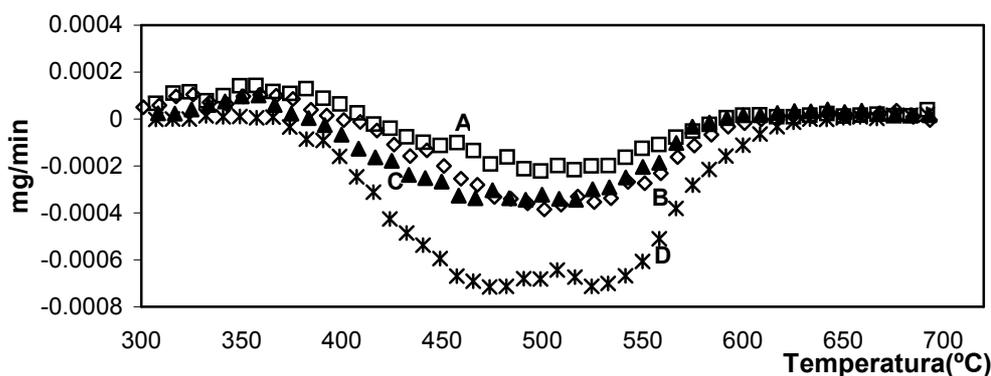


Figura 7: Variación de peso de los catalizadores. Referencias: A) Ni /Ce(3) B) Ni /Ce(5) C) Ni-Rh/Ce(3) D) Ni-Rh /Ce(5).

La resistencia al envenenamiento por azufre en los distintos catalizadores se estudio agregando 0,02 ppm de H₂S a la alimentación. La actividad (a) definida como la conversión al tiempo t respecto de la inicial en función del tiempo es graficada en la figura 8 para el reformado de metano a 750°C.

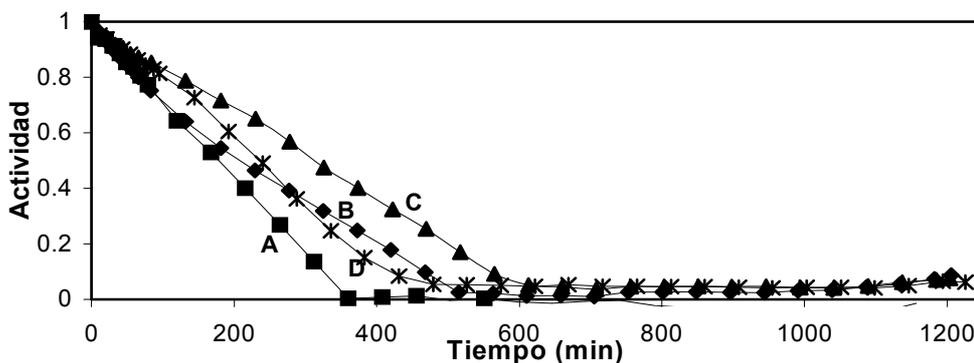


Figura 8: Actividad en función del tiempo a 750°C en presencia de 0,02 ppm de H₂S. Referencias: A) Ni /Ce(3) B) Ni /Ce(5) C) Ni-Rh/Ce(3) D) Ni-Rh /Ce(5).

Los ensayos catalíticos en condiciones de envenenamiento por azufre muestran que el catalizador que presenta mayor resistencia es el de Ni-Rh/Ce(3)Al dado que su actividad disminuye totalmente después de las 11 horas, en tanto el catalizador de

Ni/Ce(3)Al es el que se desactiva mas rápidamente alrededor de las 6 hs. Esto indica que la modificación de la fase activa con rodio mejora la tiorresistencia, este efecto se refuerza aun más cuando el catalizador presenta un bajo contenido de Ce.

CONCLUSION

El agregado de Rh mejora la dispersión del Ni favoreciendo la actividad reformadora cuando se lo compara con el catalizador Ni/CeAl en tanto aumenta la deposición de carbón. Además se puede observar que un contenido de CeO₂ igual al 3% favorece la actividad reformadora. Finalmente el catalizador más activo para el reformado de metano con CO₂ según los resultados obtenidos es Ni-Rh/Ce(3)Al. En cuanto a la desactivación por azufre de los catalizadores se puede observar que la modificación de la fase activa mejora la tiorresistencia efecto que también se evidencia con un bajo contenido de CeO₂ en el soporte.

REFERENCIAS

- [1] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H.B. Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.
- [2] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev-Sci.Eng.*, 41, (1), (1999) 1.
- [3] J.T. Richardson, M. Garrait, J.K. Hung, *Appl. Catal. A* 255 (2003) 69.
- [4] U.L. Portugal, A. Santos, S. Damyanova, C. Marques, *J. Mol. Catal.* 184 (2002) 311.
- [5] A. Erdohelyi, J. Cserenyi, F. Solymosi, *J. Catal.* 141(1993) 287.
- [6] J.R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today* 37 (1997) 225.
- [7] E. Aneggi, M. Boaro, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 1096.
- [8] F.B. Noronha, E.C. Fendley, R.R. Soares, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 21.
- [9] R. Wang, H. Xu, X. Liu, Q. Ge, W. Li, *Appl. Catal. A: Gen.* 305 (2006) 204.
- [10] L.F. Liotta, G. DiCarlo, G. Pantaleo, G. Deganello, *Appl. Catal. B: Environ.* 70(2007)314.
- [11] Y. Denkwitz, A. Karpenko, V. Pizak, R. Leppelt, B. Schumacher, R.J. Behm, *J. Catal.* 246 (2007) 74.
- [12] A. Pintar, J. Batista, S. Hocever, *J. Colloid Interface Sci.* 307 (2007) 145.
- [13] M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, Z.E. Yan, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2628.
- [14] S. Damyanova, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 135.