



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería- Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería
con mención en Ingeniería Química

Preparación y evaluación de catalizadores de Rh/Al₂O₃ injertados con CeO₂ para la conversión de biogás a gas de síntesis

(Preparation and evaluation of Rh/Al₂O₃ catalysts grafted with CeO₂ for
biogas conversion to syn-gas)

Nicole Danielle Miranda González
CONCEPCIÓN-CHILE
2011

Profesores guías: Dr. Alfredo Gordon S.
Dr. Romel Jiménez C.
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Sumario

El reformado seco de metano (RSM) es una reacción relevante que utiliza como reactivos gases de efecto invernadero (CO_2 y CH_4), tecnología limpia que aminora el calentamiento global. De lo anterior, se buscaron catalizadores más eficientes en la producción de gas de síntesis mediante esta reacción, estudiando el efecto de modificar con ceria el soporte de $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1 % p/p de rodio) sobre la actividad catalítica.

Con el fin de promover propiedades redox (de la ceria) en la superficie donde se deposita rodio, aprovechando la elevada superficie de la alúmina y, a la vez, disminuir las fuertes interacciones rodio-alúmina (SMS), se utilizó como método de preparación de soportes el 'grafting' (precursor: acetilacetonato de cerio, $\text{Ce}(\text{AcAc})_3$), que al ser una reacción superficial permite mejores interacciones y contacto entre los componentes del catalizador. Las ventajas de este procedimiento se evidenciaron al tener como referencia soportes sintetizados mediante impregnación acuosa de cerio (precursor: nitrato de cerio, CeNO_3) a varias temperaturas de calcinación en aire (400 a 700 °C). Las caracterizaciones realizadas para la comparación de ambos métodos fueron: determinación de superficie específica (S_{BET}) por isothermas de adsorción de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX) y reducción térmica programada de hidrógeno (RTP- H_2). Los soportes injertados mostraron más superficie específica y mejor dispersión, tanto de la ceria, como de rodio impregnado sobre ellos y, de esto se concluye, que el 'grafting' aumenta la resistencia a la sinterización de la ceria. Además, en los perfiles de RTP- H_2 se observó que aminora las interacciones fuertes entre rodio y alúmina, aumentando la reducibilidad del rodio sobre los soportes injertados.

Se llevó a cabo el seguimiento del proceso de calcinación (en aire e inerte) de los soportes preparados por 'grafting' tanto por ensayos de termogravimetría (TGA-DSC) acoplada a espectroscopía de masa (MS), como por espectroscopía difusiva refractante de infrarrojo (DRIFTS) y espectroscopía electrónica de rayos X (XPS). Durante la calcinación se observó la remoción de especies carbonosas entre 200 y 300 °C; y generación de agua en todo el rango de temperatura. Se evidenció la formación, y su resistencia ante el incremento de temperatura, del enlace del 'grafting' (Ce-O-Al) por el desplazamiento de la energía de enlace en 0.5 eV del electrón Ce 3d con respecto al del óxido puro CeO_2 .

Previo a ensayos catalíticos se determinó que la temperatura del pretratamiento reductivo más apropiada para los catalizadores (H_2 , 80 mL/min, 1 h) fue 700 °C por conducir a más alta conversión de metano en el RSM que a 400 °C. Esto se atribuyó al mayor grado de reducción del cerio superficial (desde Ce^{+4} a Ce^{+3}), como se evidencia en los perfiles de RTP- H_2 .

Se evaluó la actividad en el RSM de los catalizadores injertados con ceria (0 a 100 % recubrimiento) entre 450 y 700 °C, mediante ensayos en condiciones integrales (600.000 mL/h·g_{cat}) y diferenciales (6.000.000 mL/h·g_{cat}), con concentraciones de alimentación 5/5/90 y 10/10/80 (CH₄/CO₂/He, v/v %), respectivamente. Para determinar la frecuencia de recambio (TOF, del inglés), se midió la dispersión de rodio por quimisorción de hidrógeno, y se comprobó por microscopía electrónica de transmisión (MET).

Los catalizadores injertados presentan mayores TOFs (hasta en un orden de magnitud) en comparación al Rh/Al₂O₃ lo que sugiere que existe efecto del soporte sobre la actividad en catalizadores de rodio en el RSM, contrario a lo reportado en literatura. En general, a mayor grado de injerto de ceria, aumenta la actividad catalítica, sin mayor efecto sobre la dispersión. Los resultados de actividad catalítica concuerdan con los cambios en propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados por 'grafting' respecto al Rh/Al₂O₃, específicamente: i) presencia del enlace Ce-O-Al correspondiente al 'grafting' (visto por XPS); ii) detección de cerinita (por DRX) altamente dispersa (D_p=6 a 10 nm); y iii) evidencia de movilidad de hidrógeno (RTP) hacia el soporte. Además, propiedades texturales fueron mejoradas respecto al catalizador Rh/Al₂O₃ presentando mayor superficie específica (hasta 50 m²/g_{Al₂O₃} más para Rh/100CeAl).

Como el problema de estabilidad es la principal limitante en la aplicación del RSM, el mayor aporte del trabajo fue la síntesis de catalizadores cuya actividad perdura por mayor tiempo en comparación al Rh/Al₂O₃. Esto se atribuye a la remoción de carbón (reacción de Boudouard inversa) promovida por oxígeno superficial (O*) de la ceria en los soportes.

Finalmente, los resultados apuntan a evidencia de un mecanismo en que O* proveniente de ciclos redox (Ce⁺³/Ce⁺⁴), asiste la activación del enlace C-H del metano, paso limitante de la reacción y que esto incrementa la velocidad de reacción. Sin embargo, para que esto sea concluyente, ensayos cinéticos que profundicen en el mecanismo son necesarios, por ejemplo, utilizando isótopos de oxígeno para distinguir entre el oxígeno proveniente del soporte (O 16) y aquel del CO₂ (O18).