



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

Reformado de CH₄ con CO₂. Caracterización fisicoquímica de catalizadores CeO_x-Pd/ α -Al₂O₃.

IGNACIO O. COSTILLA

BAHIA BLANCA
ARGENTINA

2012

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, durante el período comprendido entre Abril de 2007 y Marzo de 2012, bajo la dirección del Ing. Carlos E. Gigola y la Dr. Miguel D. Sánchez, Profesor del Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur.

Ignacio O. Costilla



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el .../.../..... , mereciendo la calificación de(.....)

RESUMEN:

El reformado de gas natural con vapor de agua es el proceso industrial más extendido para la producción de gas de síntesis ($H_2 + CO$) y subsecuentes productos. El reformado de metano con dióxido de carbono, o reformado seco, se considera una alternativa conveniente para el aprovechamiento de yacimientos de gas natural con alto contenido de CO_2 y la obtención de gas de síntesis con una relación $CO/H_2 \geq 1$ más adecuada para algunos procesos de síntesis. Desde el punto de vista de la materia prima la importancia del proceso está ampliamente justificada en Argentina por la existencia de yacimientos de gas natural con alta proporción de CO_2 particularmente en la cuenca neuquina. El principal inconveniente para la implementación industrial del proceso de reformado de CH_4 con CO_2 es la disponibilidad de catalizadores comerciales resistentes a la desactivación por formación de depósitos de carbono. Este fenómeno adquiere mayor importancia con relación al reformado con vapor en razón de la mayor proporción de C y menor presencia de O. A esta causa de pérdida de actividad se suma la debida a la sinterización del metal como consecuencia de las altas temperaturas de trabajo. Por estas razones existe un permanente interés en el desarrollo de nuevos catalizadores y en la introducción de modificaciones al proceso que le permitan obtener conversiones elevadas con razonable estabilidad.

A nivel laboratorio se han logrado catalizadores basados en el uso de metales nobles (Pt, Rh) soportados en materiales como ZrO_2 o MgO que satisfacen dichas exigencias. En nuestro laboratorio los estudios se han centrado en la utilización de Pd como metal activo empleando como material soporte $\alpha-Al_2O_3$ comercial. Esta elección se ha basado en el menor costo del Pd respecto a Pt y Rh pero fundamentalmente a que su actividad para la activación de CH_4 a > 600 °C es mayor que la de Ni, Rh o Pt. En este trabajo de tesis queda claramente demostrado que catalizadores Pd/(≈ 1 %)/ $\alpha-Al_2O_3$ son muy activos para la reacción de reformado seco a > 600 °C, pero se desactivan rápidamente por la acumulación de depósitos carbonosos. El agregado de Ce (0,3 - 2,5 %) inhibe este proceso lográndose un catalizador de alta actividad y estabilidad.

La interacción Ce-Pd presente en dichos catalizadores ha sido motivo de estudio empleándose para tal finalidad técnicas de caracterización como microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), las que fueron aplicadas a muestras nuevas y usadas en reacción. Los estudios de FTIR de CO adsorbido no mostraron cambios de consideración por el efecto del agregado del Ce a catalizadores de Pd de baja dispersión (< 20 %). Los resultados de XRD y de HRTEM indicarían que el CeO_x forma pequeños cristales en contacto con las partículas de Pd. Por otra parte, el análisis de los espectros XPS para las regiones del Ce 3d y Pd 3d, dan cuenta de que el Ce se encuentra mayormente como

Ce⁺³ y de una elevada energía de ligadura para la señal del Pd 3d5/2 (335,3 eV), evidenciando una clara interacción Pd-Ce. Los resultados obtenidos en su conjunto avalan el mecanismo de acción promotora del CeO_x para la eliminación de C evitando la desactivación.

También se investigó el proceso de formación de nanofibras de carbón (NFC) en la reacción de reformado de CH₄ con CO₂ a 650 °C sobre Pd/(≅1 %)/α-Al₂O₃. El material nanocarbonoso obtenido, caracterizado por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), mostró la formación de NFC de estructuras bien definidas de entre 8 y 18 nm de diámetro. Una fracción de estas fibras presenta ramificaciones. Los resultados de la caracterización indican que, la fibra crece desprendiendo a la partícula metálica del sustrato. El tipo de fibra obtenido se vincula a la forma de la partícula que la genera y el crecimiento de la fibra se origina a partir de la formación de capas grafiticas sobre la partícula metálica.

En la búsqueda de optimizar el empleo del Pd e investigar el efecto del tamaño de partícula en la reacción de reformado, se prepararon catalizadores con un contenido inferior al 0,5%, empleando el método de recarga con etapas de lavado intermedio para evitar la formación de grandes partículas. Las muestras fueron caracterizadas por espectroscopia FTIR, quimisorción de H₂ y XPS. Los resultados de la caracterización por FTIR y quimisorción evidencian una mayor dispersión metálica y los espectros de XPS indican la existencia de partículas de paladio de pequeño tamaño que permanecen en estado Pd^{+x}, aun después de ser expuestas a tratamientos severos de reducción (700 °C; 1 hora). Los ensayos de actividad mostraron que estos catalizadores exhiben una baja actividad inicial seguida de una activación progresiva en 24 horas de reacción que correlaciona con el aumento del tamaño de partícula por sinterizado y la disminución de la fracción de Pd^{+x}. La formación de partículas de Pd donde predominan estructuras superficiales que favorecen la adsorción de CO en formas múltiplemente coordinadas, resultaría ser necesaria para lograr actividad catalítica en la reacción de interés. El análisis por XPS de catalizadores Pd(<0,5%)/α-Al₂O₃ activados mostró la formación de una fase de carburo de Pd.

El agregado de Ce a estos catalizadores de bajo contenido metálico permitió un notable incremento de la actividad (la conversión de CH₄ aumento del 11 al 51 % bajo similares condiciones operativas). Por otra parte los espectros FTIR de CO adsorbido fueron modificados por el agregado de Ce indicando la existencia de una interacción Ce-Pd no observada en los catalizadores CeO_x-Pd/(≅1%)/α-Al₂O₃. Este comportamiento sugiere que el Ce agregado a catalizadores de Pd de alta dispersión interviene en la formación de los sitios activos para la reacción de reformado.

ABSTRACT:

The steam reforming of natural gas is a well-known process for the production of synthesis gas ($H_2 + CO$) and its derived products. CH_4 reforming with CO_2 (dry reforming) is considered a convenient alternative for the utilization of natural gas wells with a high CO_2 content to obtain a $CO/H_2 \geq 1$, which is an adequate ratio for certain synthesis processes. From the point of view of natural resources this process is important for Argentina taking into account the existence of numerous natural gas fields with high CO_2 content mainly in Neuquen. The key limiting condition for the use of CH_4 reforming with CO_2 is the lack of commercial catalysts that are capable of resisting the deactivation caused by the formation of carbonaceous deposits. This is a major problem due to the higher C content and lower O content in the feed mixture, as compared to steam reforming. Another reason for catalyst deactivation is the occurrence of a sintering process, which results from the high operating temperature. For these reasons there is a permanent interest in the development of new catalysts and to introduce process modifications in order to obtain high levels of conversion with adequate stability.

At laboratory level catalysts based on noble metals (Pt, Rh) supported on ZrO_2 or OMg that avoid the mentioned problems have been obtained. In our laboratory we have focused the attention on the employment of Pd as the active metal using commercial $\alpha-Al_2O_3$ as a support material. This choice was based on the lower cost of Pd compared with Pt and Rh, but mainly on the knowledge that Pd activity for CH_4 activation at > 600 °C is higher than Ni, Rh or Pt activity. In this thesis it was clearly shown that Pd/($\cong 1\%$)/ $\alpha-Al_2O_3$ catalysts are very active for dry reforming at > 600 °C, although they deactivate rapidly due to carbon deposits. However, it is clearly demonstrated that Ce (0,3 - 2,5 %) addition inhibits this process leading to an active and stable catalyst.

Ce-Pd interaction in the mentioned catalyst was studied by using several characterization techniques, such as transmission electron microscopy (TEM), high resolution electron microscopy (HRTEM), infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) applied on fresh and used samples. The FTIR study of adsorbed CO did not reflect an effect of Ce addition on catalysts of low metal dispersion ($< 20\%$), while the XRD and HRTEM results suggested that CeO_x forms small crystallites in contact with the Pd particles. On the other hand, the XPS spectra of the Ce3d and Pd3d

regions showed the presence of Ce^{+3} species and a high binding energy for the Pd peak (335,3 eV) suggesting a Ce-Pd interaction. These results support a redox process as the promotion mechanism of Ce for the elimination of C deposition.

The formation of carbon nanofibers (CNF) over $\text{Pd}(\cong 1\%)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts during CH_4 reforming with CO_2 at 650 °C was also investigated. The carbonaceous material, which was characterized by high resolution electron microscopy (HRTEM), showed the formation of carbon nanofibers with a diameter between 8 and 18 nanometers. A fraction of the fibers presents branches. It was also observed that the fibers grow separating the metal particles from the support, that they retain the particle's shape and that the formation of graphitic layers on the particles' surface initiates the fibers' growth process.

In order to optimize the use of Pd and to investigate the effect of particle size on the reforming reaction, catalysts with a metal loading < 0,5 % were prepared by using a recharging procedure with intermediate washing steps to avoid the formation of large particles. The samples were characterized by FTIR spectroscopy, H_2 chemisorption and XPS. The FTIR results give evidence of high metal dispersion and the XPS spectra reveal the presence of small Pd particles that remain on a Pd^{+x} state despite a one-hour hydrogen pretreatment at 700 °C. The catalytic activity tests showed that these catalysts exhibit a low initial activity followed by a continuous activation during 24 hours, which is related with a particle size grow and the diminution of the fraction of Pd^{+x} . The formation of Pd particles with a surface structure that favors the adsorption of multiple coordinated CO seems to be necessary to obtain a good catalytic activity. The XPS analysis of activated $\text{Pd}(<0,5\%)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts showed the presence of a Pd carbide phase.

The addition of Ce to these catalysts of low metal loading produced a marked increase in activity (the CH_4 conversion increased from 11 % to 51 % under similar operating conditions). On the other hand, the FTIR spectra of adsorbed CO was modified by Ce addition indicating the presence of a Ce-Pd interaction that was not observed on the $\text{CeO}_x\text{-Pd}(\cong 1\%)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. This behavior suggests that Ce added to high dispersion catalysts participates in the formation of the active sites for the reforming reaction.

Agradecimientos

Ante todo quisiera expresar mi agradecimiento al Ing. Carlos E. Gigola y al Dr. Miguel D. Sánchez, por ser mis guías y orientadores en el desarrollo de este trabajo científico que culminó con la escritura de esta tesis. A ellos les agradezco por haber confiado en mi persona, por la paciencia y por la dirección de este trabajo. Asimismo agradezco a la Dra. María A. Volpe por su colaboración en el desarrollo de este trabajo y al resto de personas que integran el grupo de catálisis de Plapiqui quienes me ayudaron desde sus diversos roles, haciéndome sentir cómodo y a gusto en el desarrollo de mis actividades semanales.

Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas, a la Planta Piloto de Ingeniería Química y a la Universidad Nacional del Sur por haberme facilitado los medios económicos y técnicos necesarios para llevar a cabo esta tarea de investigación.

Al personal de Plapiqui íntegro, el cual me brindó su amistad, su ayuda y su estímulo en todos estos años de mi vida de tesista, tanto trabajando en la de magíster como en la de doctor.

En general quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de esta tesis doctoral, y que no necesito nombrar porque tanto ellas como yo sabemos que desde lo más profundo de mi corazón les agradezco el haberme brindado todo el apoyo, colaboración, ánimo y amistad.

También quiero agradecer a mi familia. En primer lugar agradezco a mis padres por haberme otorgado su apoyo al estudiar en la universidad, con el cual me otorgaron el mejor regalo que puede recibir una persona, prestándome su ayuda y comprensión en cada momento. Y en segundo lugar les doy las gracias a mis hermanos, a quienes quiero mucho, y me brindaron su compañía y apoyo. Se que cuento con ellos siempre.

También quiero dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

Gracias a todos.

Índice:

Capítulo I: Introducción y revisión bibliográfica.....1

1.1 Producción de gas de síntesis a partir de metano2
1.1.1 Gas de síntesis.....2
1.1.2 Gas natural como materia prima para la producción de gas de síntesis5
1.1.3 Producción de gas de síntesis a partir de reformado de metano con vapor5
1.1.4 Alternativas al reformado con vapor de metano para la producción de gas de síntesis6
1.1.5 Reformado de metano con CO₂8
1.1.5.1 Catalizadores12
1.2 Referencias19

Capítulo II: Objetivos de la tesis.....24

2.1 Objetivo general y específico de la tesis.....25

Capítulo III: Preparación de los Catalizadores.....27

3.1 Método de Impregnación29
3.2 Preparación del catalizador Pd/ α -Al₂O₃30
3.3 Experimental31
3.4 Descripción de las distintas preparaciones a estudiar.....31
3.4.1 Preparación de catalizadores de la Serie D1, D2 y E32
3.4.2 Preparación de catalizadores de la Serie D1 y E con Ce33
3.4.3 Preparación del catalizador ESFE34
3.4.4 Preparación de catalizadores ESFE con Ce34
3.4.5 Preparación del catalizador 01134
3.4.6 Preparación del catalizador 011 con Ce35
3.4.7 Preparación de catalizadores de la Serie F, G y H35
3.4.8 Preparación del catalizadore G con Ce.....36
3.5 Resultados y discusión36

3.5.1 Catalizadores disponibles para el trabajo de tesis36
 3.6 Conclusión39
 3.7 Referencias40

Capítulo IV: Técnicas experimentales de caracterización41

4.1 Descripción de técnicas de caracterización42
 4.1.1 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)43
 4.1.2 Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo. (ICP - AES)43
 4.1.3 Quimisorción de Hidrógeno44
 4.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HTEM)46
 4.1.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR).....46
 4.1.6 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)47
 4.1.7 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)50
 4.1.8 TGA.....51
 4.1.9 Espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) y microscopía electrónica de transmisión filtrada en energías (EFTEM)51
 4.1.10 Microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM) y Contraste-Z ...53
 4.2 Equipo experimental y condiciones de operación55
 4.2.1 AA55
 4.2.2 ICP55
 4.2.3 Quimisorción de H₂55
 4.2.4 TEM ; HRTEM56
 4.2.5 TPR56
 4.2.6 FTIR58
 4.2.7 XPS59
 4.2.8 TGA.....60
 4.2.9 EELS, EFTEM y STEM y contraste-Z60
 4.3 Referencias61

Capítulo V: Resultados de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores.....63

5.1 Resultados de la caracterización por AA, Quimisorción de H ₂ y TEM	64
5.2 Catalizadores con baja dispersión ((H/Pd) _{irr} < 0.2)	66
5.2.1 Catalizadores de la Serie D1	67
5.2.1.1 Caracterización de la Serie D1 mediante FTIR	67
5.2.1.2 Caracterización de la Serie D1 mediante TPR	69
5.2.1.3 Caracterización de la Serie D1 mediante XPS	72
5.2.2 Catalizadores E y ESFE	74
5.3 Catalizadores de Alta dispersión ((H/Pd) _{irr} ≥ 0.2)	77
5.3.1 Catalizador D2.....	77
5.3.2 Catalizadores de la serie F, G y H	78
5.3.2.1 Caracterización de las series F, G y H mediante FTIR	79
5.3.2.2 Caracterización de los catalizadores F y H por XPS	83
5.3.2.3 Caracterización de los catalizadores G y H por TPR	84
5.3.3 Catalizador 011.....	85
5.3.3.1 Caracterización del catalizador 011-0 mediante FTIR.....	85
5.3.3.2 Caracterización del catalizador 011-0 mediante TPR	86
5.4 Conclusiones	87
5.5 Referencias	88

Capítulo VI: Estudios de actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ y CeO_x-Pd/ α -Al₂O₃ para el reformado de CH₄ con CO₂.....90

6.1 Equipo experimental	91
6.2 Análisis Cromatográfico de los componentes de la reacción	92
6.3 Condiciones de operación	93
6.4 Resultados de actividad, selectividad y estabilidad.....	94
6.4.1 Resultados de muestras de la serie D1	94
6.4.2 Resultados de las muestras de catalizador ESFE con Ce	102
6.4.3 Resultados de la muestra E con Ce.....	105
6.4.4 Resultados de muestras de la serie F, G y H.....	105
6.4.5 Resultados de la muestra D2	111

6.4.6 Resultados del catalizador 011	111
6.5 Conclusiones	117
6.6 Referencias.....	118

Capítulo VII: Formación de material carbonoso.....119

7.1 Formación de depósitos carbonosos	120
7.2 Experimental	121
7.3 Resultados y discusión	122
7.3.1 Catalizador D2	122
7.3.2 Catalizadores de la serie D1	126
7.3.3 Catalizador H	128
7.3.4 Catalizador 011	129
7.4 Conclusiones.....	131
7.5 Referencias	132

Capítulo VIII: Estudio de la interacción Ce-Pd.....134

8.1 Estudio de la interacción Ce-Pd por XPS y técnicas de caracterización tradicionales.....	136
8.2 Caracterización de la interacción Pd-Ce por espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS), microscopía electrónica de transmisión filtrada en emergencia (EFTEM), microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM) y Contraste-Z	142
8.2.1 Resultados del estudio de la interacción Ce-Pd por EELS, EFTEM, STEM y Contraste-Z	143
8.3 Conclusiones	149
8.4 Referencias.....	150

Capítulo IX: Conclusiones Generales y Trabajo a Futuro.....152

9.1 Catalizadores de baja dispersión	153
9.1.1 Interacción Ce-Pd	154
9.2 Catalizadores de alta dispersión con etapas de lavado.....	155

9.3 Catalizadores de alta dispersión sin etapas de lavado	156
9.4 Depósitos carbonosos	157
9.5 Trabajo a futuro	158
Anexos.....	159
<i>I - Equilibrio Termodinámico</i>	<i>160</i>
<i>II – Distribución de tamaño de partículas por TEM.....</i>	<i>164</i>
<i>III – Quimisorción de H₂</i>	<i>169</i>
<i>IV – Estimación de la dispersión metálica a partir de FTIR de CO adsorbido</i>	<i>171</i>
<i>V – Análisis cromatográfico. Balance de masa.....</i>	<i>173</i>
<i>VI – Cálculo de la velocidad de reacción específica (TON)</i>	<i>179</i>

Capítulo I: Introducción y revisión bibliográfica.

La reacción de reformado de CH_4 con CO_2 es una alternativa para obtener gas de síntesis, que permitiría el aprovechamiento de yacimientos de gas natural con alta concentración de CO_2 . El gas de síntesis (Syngas, en inglés) es una mezcla de CO e H_2 que se utiliza para la obtención de metanol, amoníaco, combustibles líquidos o hidrógeno, lo que justifica el desarrollo tecnológico de nuevos procesos para aumentar su producción. En tal sentido, el reformado con CO_2 o reformado seco surge como proceso complementario o modificadorio del conocido reformado con vapor y ambos se basan en el empleo de metano como materia prima fundamental. Por lo tanto, resulta conveniente resaltar las características del gas de síntesis y de los procesos de producción actuales como paso previo a fundamentar la relevancia del reformado con CO_2 , tema que ha motivado este trabajo de tesis.

1.1 Producción de gas de síntesis a partir de metano.

1.1.1 Gas de síntesis.

El gas de síntesis es una mezcla gaseosa de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2) obtenida a partir de sustancias ricas en carbono (hulla, carbón, coque, nafta, biomasa, gas natural) sometidas a un proceso químico a alta temperatura denominado reformado. Contiene cantidades variables de CO e H_2 dependiendo de las características del proceso.

La mayor parte del gas de síntesis obtenido en la industria se destina a la producción de H_2 . De todo el hidrógeno producido, aproximadamente el 70 % se emplea en la síntesis de amoníaco y el 30 % restante se utiliza en los procesos de hidrotratamiento que se llevan a cabo en las refinerías.

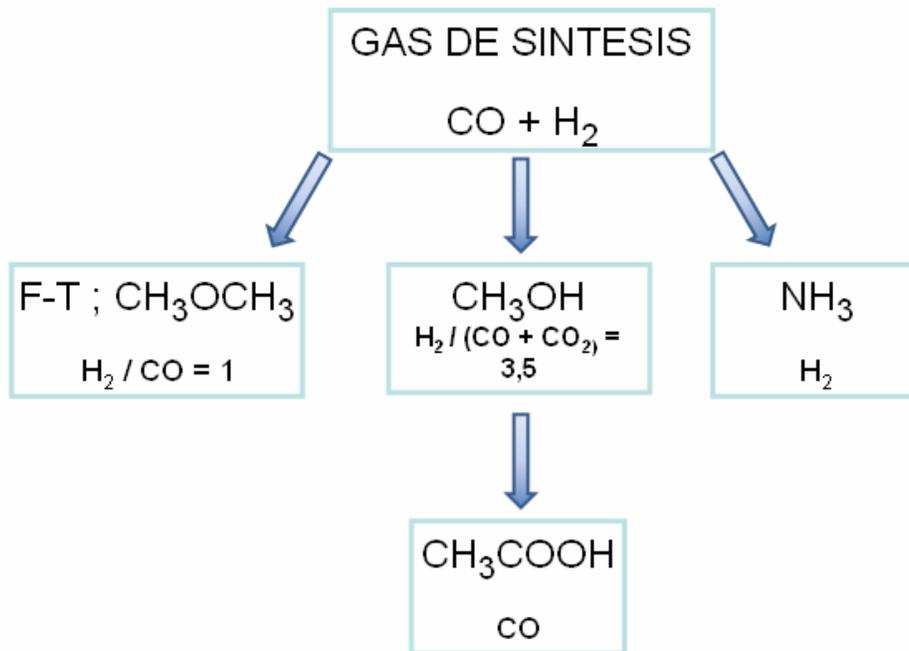


Figura 1.1: Gas de síntesis como fuente de productos con mayor valor agregado.

Después de la producción de H_2 , el gas de síntesis se utiliza principalmente para la síntesis de metanol y para la producción de hidrocarburos líquidos a través de la reacción de Fischer-Tropsch (dimetil éter en la Figura 1.1) y reacciones relacionadas. Otras aplicaciones son la producción de alcoholes y aldehídos de cadena larga, por medio de la reacción del gas de síntesis con olefinas (reacción de hidroformilación), y la síntesis de un gran número de compuestos químicos, como formaldehído, ácido acético, etanol, etileno o etilenglicol, entre otros, por la reacción de metanol con CO (carbonilación) (Figura 1.1). Además, una pequeña proporción de la producción total de gas de síntesis se destina a la generación de electricidad, principalmente a través de la gasificación integrada en ciclo combinado (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC) [1,2].

La composición del gas de síntesis debe ser tenida en cuenta en la obtención de los distintos compuestos químicos y combustibles, ya que la relación H_2/CO requerida en cada proceso es diferente [1]. La Figura 1.1 y la Tabla 1.1 muestran, a modo de ejemplo, las relaciones H_2/CO empleadas en la producción de algunos compuestos obtenidos a partir de gas de síntesis, así como la necesidad de usar co-reactantes, según el caso.

Tabla 1.1: Relaciones H₂/CO empleadas en la producción de algunos compuestos obtenidos a partir de gas de síntesis [1].

Proceso	Relación óptima	reactantes
Amoníaco	H ₂ /N ₂ = 3	-----
Metanol	(H ₂ -CO ₂)/(CO+CO ₂) = 2	-----
Fischer tropsch (alta temperatura)	(H ₂ -CO ₂)/(CO+CO ₂) = 2	-----
Fischer tropsch (baja temperatura)	H ₂ /CO ~ 2	-----
Acido Acético	CO	Metanol
Formaldehído	O ₂	Metanol
Etanol	H ₂ /CO ~ 2	Metanol
Alcoholes de cadena larga	H ₂ /CO ~ 1	Olefinas
Hidrógeno industrial	99,99 % H ₂	-----
Hidrógeno para celdas de combustible	<50 ppm CO	-----

Aunque el gas de síntesis puede ser obtenido a partir de casi cualquier fuente rica en carbono, como petróleo, carbón, biomasa e incluso residuos orgánicos, el gas natural, esencialmente CH₄, es la principal materia prima para la producción de la mezcla H₂ + CO, en razón de la alta relación H/C. Por tanto, la evolución del mercado del gas natural afecta directamente al gas de síntesis. La tendencia actual en el uso de gas de síntesis pasa por la conversión de gas natural extraído de yacimientos remotos a combustibles líquidos (tecnología gas a líquido o GTL) y por su posible papel en la futura Economía del Hidrógeno. Esta última, es un modelo económico energético alternativo al uso de combustibles fósiles, en el cual la energía para su uso básico en los medios de transporte, se almacena como hidrógeno. El gas natural, a través de su conversión a gas de síntesis, se presenta como una solución a mediano plazo atractiva desde el punto de vista económico y medioambiental. Por un lado, en la puesta en marcha de la Economía del Hidrógeno, la demanda de H₂ no cubierta por las energías renovables podría serlo por el gas natural. Por otro lado, la conversión de gas natural en hidrocarburos pesados, combustibles sintéticos y productos químicos, a través de la tecnología GTL podría disminuir la dependencia actual respecto del petróleo.

1.1.2 Gas natural como materia prima para la producción de gas de síntesis.

El gas natural es un combustible fósil compuesto por una mezcla de hidrocarburos ligeros. Aunque su composición puede variar en función del yacimiento del que se extraiga, está constituido principalmente por metano, el cual suele encontrarse en una proporción de más de 90 %. Además, puede contener otros gases como nitrógeno, dióxido de carbono o sulfuro de hidrógeno. Hay pozos en el cual la concentración de CH₄ cae muy por debajo de dicho valor y como otro componente importante surge el dióxido de carbono, el cual no es un combustible, y estos pozos son actualmente inutilizables. El gas natural se emplea fundamentalmente para la producción de electricidad en centrales térmicas, para uso doméstico y como combustible o materia prima a nivel industrial. Su demanda ha ido en aumento en los últimos años y se prevé un crecimiento aún mayor en las próximas décadas, motivado principalmente por el aumento de la cantidad destinada a la producción de electricidad [3].

1.1.3 Producción de gas de síntesis a partir de reformado de metano con vapor.

En la actualidad, el proceso más extendido para la producción de gas de síntesis es el reformado de metano con vapor de agua sobre un catalizador metálico [1, 4, 5].

El reformado de metano con vapor de agua se produce por intermedio de la siguiente reacción química:



La relación H₂/CO obtenida con el reformado con vapor es 3:1 que, de acuerdo con los valores resumidos en la Tabla 1.1, es mayor que la relación necesaria para la síntesis de subproductos, como metanol o compuestos obtenidos por medio de la reacción de Fischer-Tropsch. A nivel industrial, el aumento de la relación H₂/CO hasta un valor mas adecuado, como se requiere en la síntesis de NH₃, se lleva a cabo por medio de la reacción de desplazamiento del gas de H₂O (water gas shift o WGS), en la que se producen H₂ y CO₂ disminuyendo la concentración de CO, lo que añade un costo sustancial al proceso global [6, 7].

La reacción de WGS es:



Debido a la naturaleza endotérmica de la reacción 1.1, se necesitan altas temperaturas para obtener una alta conversión de metano, por lo que debe suministrarse calor al sistema. Generalmente, el calor suministrado procede de la combustión de una parte de la propia alimentación de gas natural, por lo que no sólo se produce CO_2 en el propio proceso (reacción 1.2) sino también a causa de la energía requerida para llevar a cabo la reacción [5]. Así, las emisiones totales de CO_2 suelen encontrarse en el intervalo de 0,35 a 0,42 m^3 de CO_2/m^3 de H_2 producido [8].

Los catalizadores más empleados a nivel industrial en la reacción de reformado con vapor son los basados en níquel (principalmente $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$). En general, los metales nobles muestran mejor actividad catalítica y resistencia a la desactivación, pero se usan los catalizadores basados en Ni debido a su menor costo [1]. Las principales causas de desactivación de los catalizadores metálicos son la sinterización y el envenenamiento a causa de los depósitos de carbono. Para evitar este último fenómeno, en la industria se trabaja con exceso de vapor de agua ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 \approx 3$ a 4), lo que implica mayores costos de operación y mayor consumo energético [6]. Además, los catalizadores metálicos se envenenan en presencia de compuestos de azufre, por lo que la corriente de gas natural debe ser pretratada antes de su paso por el reformador.

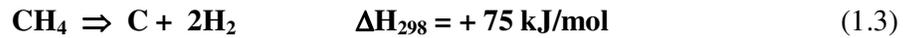
En la actualidad, teniendo en cuenta las limitaciones descritas para el reformado con vapor, principalmente el elevado consumo energético, con las consecuentes emisiones de CO_2 , y la inadecuada relación H_2/CO que se obtiene para algunas aplicaciones, se trata de mejorar el propio proceso de reformado, y al mismo tiempo se exploran procesos alternativos para la producción de gas de síntesis y de hidrógeno.

1.1.4 Alternativas al reformado con vapor de metano para la producción de gas de síntesis.

La descomposición catalítica de CH_4 , la oxidación parcial de CH_4 y el reformado de CH_4 con CO_2 o reformado seco, se presentan como alternativas al reformado con vapor para la obtención de gas de síntesis. *La descomposición catalítica*

de CH_4 se plantea como el mejor proceso para la producción de hidrógeno en una única etapa y sin emisiones de CO o CO_2 . El proceso es ligeramente endotérmico, por lo que se puede utilizar el metano como combustible para generar el calor necesario para el desarrollo del proceso. Además, potencialmente, las emisiones de CO_2 de la combustión del metano podrían eliminarse, si una parte del H_2 producido (aproximadamente un 14 %) se utilizara como combustible para generar la energía que requiere el proceso [8].

La reacción de descomposición de metano es la siguiente:



En el proceso de descomposición de metano, además de hidrógeno puro, se obtiene como subproducto el carbono procedente del propio metano que podría tener un valor adicional como materia prima en procesos tradicionales, como la producción de plásticos, o en nuevas áreas, como la industria metalúrgica [8].

Ahora bien, el mayor inconveniente para la aplicación comercial de este proceso es que la descomposición térmica precisa de altas temperaturas, entre 1200 y 1700 °C, y en el caso de la descomposición catalítica sobre catalizadores metálicos (Ni, Co ó Fe), en que la temperatura de operación se reduce hasta 700 °C o menos, el catalizador se desactiva rápidamente a causa de los depósitos carbonosos. La regeneración del catalizador con vapor u oxígeno generaría grandes cantidades de CO_2 y no se alcanzaría ninguna ventaja respecto del reformado con vapor, de modo que si las partículas metálicas no pueden separarse del carbono generado por ninguna otra vía, el catalizador metálico se recogería junto con el subproducto carbonoso y se perdería [8, 9].

La oxidación parcial de metano consiste en la combustión incompleta del metano con oxígeno para dar lugar a gas de síntesis con una relación H_2/CO de 2:1, adecuada para la síntesis de metanol o Fisher-Tropsch (Tabla 1.1) [4, 7].

La oxidación parcial de metano se resume en la siguiente reacción:



Esta reacción presenta la ventaja de ser exotérmica pero requiere de catalizadores altamente selectivos para evitar la reacción de combustión total. Frente al reformado con vapor, el proceso de oxidación parcial es más simple, con unidades de

operación más pequeñas. Sin embargo, el rendimiento energético es menor, principalmente debido a las dificultades para recuperar y aprovechar el calor generado. La combinación de una elevada conversión de metano y alta velocidad espacial da lugar a la liberación de gran cantidad de calor, que puede dañar el catalizador y convertir el proceso en peligroso y difícil de controlar [7].

La combinación del reformado con vapor (reacción 1.1) y la oxidación parcial (reacción 1.4) da lugar al proceso denominado reformado autotérmico. El proceso global es exotérmico y el consumo energético se reduce, ya que la oxidación de parte del metano aporta el calor necesario para la reacción de reformado. La temperatura a la salida del reactor se encuentra entre 950 y 1100 °C, y la presión puede llegar a ser de 100 atm. El principal inconveniente es la necesidad de suministrar oxígeno puro como reactante lo que reduce la eficiencia total y añade costos significativos al proceso [4]. Sin embargo, esta variante continua siendo investigada en forma sostenida por cuanto la formación de H₂O en el proceso contribuye a mitigar la formación de depósitos carbonosos.

1.1.5 Reformado de metano con CO₂.

El reformado de metano con CO₂, o reformado seco de CH₄, se considera una alternativa prometedora al reformado con vapor. Se trata de una reacción endotérmica, favorecida por altas temperaturas y bajas presiones. Termodinámicamente, la reacción de reformado seco puede ocurrir a temperaturas superiores a 640 °C pero, asumiendo una relación de alimentación CH₄/CO₂ = 1, se necesitan temperaturas superiores a 800 °C para obtener conversiones razonables. El reformado de CH₄ con CO₂ podría resultar una opción económicamente atractiva en yacimientos de gas natural con alto contenido de CO₂ cuyo procesamiento para adecuarlo a las exigencias del mercado de gas sería muy costoso. Otra fuente de gas natural con CO₂ se tiene en rellenos sanitarios (gas con un contenido aproximado de 45 – 55 % de CH₄ y 30 – 40 % de CO₂). Una potencial ventaja del reformado con CO₂ es la ubicación posible de plantas de gas de síntesis en áreas donde el agua no está disponible en la cantidad y la calidad requerida para la utilización del reformado convencional con vapor. En general, el reformado seco puede resultar viable siempre que haya una fuente de CO₂ disponible.

Debido a que se trata de un proceso endotérmico y reversible, el reformado de metano con CO_2 puede usarse como almacenamiento energético y como sistema de transmisión de energía química. La reacción podría llevarse a cabo usando energía solar, o energía nuclear para dar lugar a H_2 y CO . La energía almacenada en forma de gas de síntesis podría transportarse por tuberías y liberarse por medio de la reacción inversa, la de metanación, en cualquier otra localización y tiempo. El metano generado es retornado a la planta de gas de síntesis completando el proceso. Este proceso denominado CETS (chemical energy transmission system) se ha implementado en algunos países aunque la producción del gas de síntesis se ha llevado a cabo mediante reformado con vapor [7].

El proceso de reformado con CO_2 también es potencialmente beneficioso para el medioambiente, ya que permite convertir dos gases de efecto invernadero, especialmente dióxido de carbono, en materia prima útil y valiosa. No obstante, puesto que se trata de un proceso endotérmico, las emisiones de CO_2 no se eliminarían por completo a menos que el calor necesario para llevar a cabo la reacción fuera suministrado por fuentes renovables o no fósiles [5]. Por medio del reformado seco se produce un gas de síntesis con una relación H_2/CO menor que en el caso del reformado con vapor. Así, para una conversión completa, la relación H_2/CO es 1:1, la cual es adecuada para la síntesis de algunos derivados oxigenados, eliminando la necesidad de un ajuste posterior de la relación H_2/CO . Esta es preferible para la síntesis de hidrocarburos de cadena larga a través de la reacción de Fischer-Tropsch, ya que relaciones H_2/CO mayores favorecen el desarrollo de reacciones secundarias y suprimen el crecimiento de la cadena hidrocarbonada [10]. Sin embargo, debido a la alta concentración de CO_2 también se presenta la reacción inversa a la del gas de agua (RWGS), lo cual conduce a una relación H_2/CO ligeramente inferior a la unidad.

El proceso de reformado seco, ha sido motivo de estudio desde hace más de una década, pero aún no se han construido plantas que demuestren la factibilidad técnica y económica del mismo. Desde el punto de vista de la materia prima la importancia del proceso está ampliamente justificada por la existencia en distintas regiones del mundo, incluso en Argentina, de yacimientos de gas natural con alta proporción de CO_2 (> 20 %). Estos yacimientos no son atractivos para la captación de gas a inyectar en gasoductos por el costo del proceso de separación. Por lo tanto, dicho gas podría aprovecharse directamente para generar gas de síntesis en cercanías del yacimiento.

Desde el punto de vista del desarrollo de la tecnología se sabe que existen plantas demostrativas a escala piloto [11]. Una de las razones que ha demorado la adopción del proceso es que aún no hay suficiente incentivo económico para reemplazar los combustibles derivados del petróleo, situación que puede modificarse en el futuro cercano, como lo demuestra el creciente interés en el aprovechamiento del gas natural como fuente de energía [12,13].

Aunque existen varios aspectos favorables en la reacción de reformado seco, indudablemente se presentan desventajas que han frenado el desarrollo de la tecnología. Por un lado, el carácter fuertemente endotérmico de las reacciones principales, hace necesaria una alta temperatura de reacción para lograr un nivel razonable de conversión y, por consiguiente, da lugar a problemas serios de desactivación del catalizador debido a la deposición de carbón y la sinterización metálica. La mayor proporción de C y la ausencia de H₂O agrava la formación de depósitos carbonosos y conduce a una relación H₂/CO menor que la obtenida en reformado con vapor. Como en el caso de la descomposición de metano, el principal inconveniente es la disponibilidad de un catalizador activo, selectivo y estable de costo razonable. Por esta razón, el reformado seco de metano no se ha implementado aún a nivel industrial. Sólo existen dos procesos industriales que incorporan esta reacción: el proceso CALCOR (Proceso de reformado combinado con una recuperación de CO₂ y un paso de purificación de CO) implementado por Caloric GMBH para la obtención de CO [14] y el proceso SPARG (sulfur passivated reforming), implementado por Sterling Chemicals Inc. a finales de la década de 1980, para la producción de gas de síntesis con baja relación H₂/CO [15]. En este proceso se emplea un catalizador de Ni convencional el cual es parcialmente desactivado mediante el agregado de azufre usando como alimentación CH₄, CO₂ y H₂O. El azufre bloquea sitios donde se genera el C pero permite la continuidad de la reacción de reformado.

El análisis de las principales reacciones que ocurren en el reformado de CH₄ con CO₂, incluyendo el problema de la formación de depósitos carbonosos ha sido presentado en varios trabajos y revisiones bibliográficas sobre el tema [1, 5, 7, 16, 17] por lo que aquí solo se presentarán los aspectos esenciales.

El reformado de metano con CO₂ implica la siguiente reacción global:



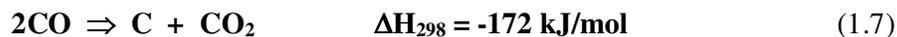
Sin embargo, dependiendo de la temperatura de trabajo, esta reacción esta acompañada de varias reacciones secundarias, las cuales condicionan la selectividad del proceso. Así, a temperaturas inferiores a 800 °C, es muy probable que ocurra la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS). La cual esta dada por:



Esta es responsable de la mayor conversión de CO₂ frente al CH₄ observada en muchos estudios en el rango de temperatura 600 – 800 °C.

Por otro lado, bajo condiciones estequiométricas y a una temperatura inferior a 700 °C, es probable la formación de depósitos de carbono a causa de la reacción de Boudouard.

Esta reacción es:



Por su carácter exotérmico, esta reacción pierde importancia a alta temperatura y en tal situación tiene lugar preferentemente la reacción inversa, es decir, la gasificación de carbono con CO₂, de acuerdo con:



La otra ruta de formación de carbón es la descomposición del CH₄, reacción que se incrementa con la temperatura:



Esta es una etapa fundamental para el proceso de reformado y se espera que el carbón sea eliminado por reacción con el CO₂ (reacción 1.8) y con H₂O producto de la reacción RWGS, según:



Si la reacción 1.9 es más rápida que las reacciones 1.8 y 1.10 se produciría la desactivación del catalizador. Sin embargo, se supone que el carbón mayormente responsable de la desactivación de los catalizadores tiene su origen en la reacción de Boudouard, reacción 1.7 [7].

De este breve análisis cualitativo de las principales reacciones involucradas en el reformado seco, surge claramente la ventaja de operar a alta temperatura, fundamentalmente para lograr alta conversión de CH_4 y CO_2 en virtud del carácter endotérmico de la reacción 1.5. El análisis cuantitativo del equilibrio termodinámico de las reacciones más importantes, incluyendo el efecto de la composición y la presión total, ha sido presentado y discutido en numerosos trabajos [5, 7, 16–18]. Teniendo en cuenta el rango de temperatura investigado en este trabajo de tesis, 600 – 800 °C, y la composición particular de las mezclas CO_2 - CH_4 -Ar empleadas, se han planteado y resuelto las ecuaciones correspondientes al equilibrio termodinámico de las reacciones 1.5 y 1.6 para determinar aproximadamente los máximos niveles de conversión de CH_4 y CO_2 esperados. El tratamiento del tema y los resultados obtenidos se presentan en el Anexo I.

1.1.5.1 Catalizadores.

Al igual que el reformado con vapor, el reformado seco requiere de un catalizador activo, selectivo y fundamentalmente estable. A partir de la década del 90 se estudiaron numerosos materiales para alcanzar dicho objetivo incluyendo, metales nobles soportados, catalizadores de níquel similares a los empleados en reformado con vapor, carburos, y distintas formulaciones basados en los elementos mencionados donde se ha tratado de controlar el problema de desactivación mediante el agregado de promotores.

Los trabajos iniciales mostraron que el Rh, soportado sobre Al_2O_3 , Al_2O_3 estabilizada con MgO, SiO_2 y TiO_2 sobresalía por su alta actividad y fundamentalmente por su estabilidad, es decir por la baja formación de carbón observada [19, 20]. La influencia del material soporte fue estudiada en detalle por Wang y Ruckenstein [21] quienes encontraron que Al_2O_3 y MgO eran los soportes con mayor potencial. A pesar de estos resultados el alto costo y los problemas de disponibilidad del Rh condicionan el

uso de catalizadores basados en este metal. Sin embargo, es oportuno mencionar que en el proceso CALCOR, antes mencionado, se utilizó un catalizador Rh/Al₂O₃.

El empleo de catalizadores de Pt soportado también ha sido motivo de estudio en reformado seco. En primer lugar, cabe mencionar que el uso de ZrO₂ como material soporte resultó más conveniente que Al₂O₃ para lograr alta actividad, estabilidad y selectividad [22]. Un catalizador Pt(1%)/ZrO₂ mantuvo su actividad por aproximadamente 500 horas a una temperatura de 627 °C [23]. Por otra parte, se encontró una razonable correlación entre la concentración de sitios activos en la interfase Pt-Zr y la actividad de los catalizadores. Bradford y Vannice [24] en un trabajo derivado de la tesis ya citada, [10], encontraron mayor actividad y estabilidad para Pt/TiO₂ y Pt/ZrO₂ en relación a otros soportes, aunque los resultados de corridas de larga duración (80 – 100 horas) a 500 °C mostraron claramente el fenómeno de desactivación, probablemente incentivado por la baja temperatura de operación.

Algunos estudios han mostrado claramente que el comportamiento de los catalizadores en la reacción de reformado seco es fuertemente dependiente del método de preparación y/o el tamaño de la partícula del material.

En 1991 Takayasu y colaboradores [25] obtuvieron un nivel de conversión de metano cercano al equilibrio y una proporción CO/ H₂ de aproximadamente 1 a 740 °C usando cristales muy finos de Ni, Ru, Rh, Pt, y Pd soportados sobre MgO.

Se han obtenido catalizadores muy activos y estables de nanocristales de Ni soportados sobre MgO [26], sobre aerogel de Al₂O₃ [27] y sobre nanopartículas ZrO₂ [28]. Según estos estudios, el tamaño de partícula de los metales parece jugar un papel importante en la obtención de una alta actividad y estabilidad para el reformado seco. Una ventaja clara de usar muy pequeñas partículas en estudios de laboratorio es la influencia insignificante de limitaciones a la transferencia de calor y masa, que son importantes en condiciones típicas industriales. Aunque el empleo de muy pequeñas partículas de soporte obtenidas según procedimientos especiales aparezca como una ruta apropiada obtener una alta actividad catalítica y la estabilidad en reactores de laboratorio, el costo de preparación podría ser demasiado alto para usos prácticos.

Otro enfoque prometedor es la modificación de catalizadores de reformando con vapor por la adición de promotores para suprimir la formación de carbón y/o mejorar la actividad catalítica. Los catalizadores de níquel soportados sobre γ -Al₂O₃ y la α -Al₂O₃ muestran mejor actividad y mejor estabilidad por el agregado de MnO [29]; CaO [30-

34], MgO, CeO₂, y La₂O₃ **[31, 35]**. En algunos estudios **[31, 34]**, la cantidad de carbón formado fue más alta en los catalizadores promovidos. En cuanto al efecto de otros promotores, como MgO, La₂O₃, y CeO₂, sobre el comportamiento catalítico de Ni/ γ -Al₂O₃, Wang y Lu **[31, 35]** encontraron que el MgO disminuye la actividad sin mejorar la estabilidad. Por otra parte, otros promotores, como La₂O₃ y CeO₂, mejoraron la estabilidad, disminuyeron la cantidad de carbón formado y mantuvieron las conversiones de CH₄ y CO₂. Estos autores también encontraron **[35]** que el agregado de 10 % CeO₂ sobre un catalizador Ni/ γ -Al₂O₃, eleva la conversión de CH₄, y la cantidad de carbón formado estuvo por debajo del 5 % en una corrida de 24 horas a 700 °C.

Resasco y colaboradores **[36]** estudiaron el efecto del agregado de Ce o La a un catalizador Pt/ZrO₂ demostrando que el Ce aumenta notablemente la estabilidad del catalizador a 800 °C en presencia de una alta relación CH₄/CO₂. En acuerdo con el trabajo anterior de Lercher **[23]** demostraron que empleando pequeñas partículas de Pt incrementando el área interfacial se favorece la eliminación de C. Además atribuyen a los promotores un efecto de retardo del proceso de sinterización.

La formación de depósitos carbonosos depende de varios parámetros, como el metal empleado, su estructura cristalina, las interacciones metal-soporte o la basicidad del soporte, entre otros. La mayoría de los metales nobles reducen la formación de depósitos carbonosos y muestran una elevada actividad en el reformado, pero su elevado costo los hace inadecuados en aplicaciones a gran escala. Por otra parte, los catalizadores de níquel, catalizadores convencionales en el reformado con vapor, son más adecuados desde un punto de vista económico, pero favorecen el depósito de carbono. El control del tamaño de partícula de Ni y la combinación metal-soporte podrían ayudar a evitar los depósitos carbonosos. Así, como se muestra en la Tabla 1.2, la actividad catalítica, selectividad y estabilidad de un catalizador metálico puede variar en función del soporte y la carga metálica. Cabe aclarar que esta tabla esta basada en información experimental disponible hasta 1996. La naturaleza del soporte afecta la actividad catalítica del metal debido a que modifica el área superficial activa y las propiedades ácido-base. Puesto que el reformado seco implica la adsorción y disociación del gas ácido CO₂, el carácter básico del catalizador favorece la reacción. Por este mismo motivo, la adición de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, como MgO o CaO, en forma de solución sólida con el soporte, previene la formación de depósitos de carbono.

Más recientemente se han empleado otros materiales como soportes en la preparación de catalizadores de Ni para reformado seco, como CeO₂. Asami y colaboradores [37] encontraron alta actividad y estabilidad (50 horas) a 1123 K, para un catalizador Ni(5%)/CeO₂ empleando una mezcla de CO₂ y CH₄ sin inertes. Similar comportamiento en actividad y estabilidad se obtuvo con un catalizador Ni-Ce-ZrO₂ preparado por coprecipitación [38]. Estos resultados se atribuyeron a la combinación de nanocristales de soporte (Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂) en contacto con nanocristales de NiO_x. Como se mencionó anteriormente la complejidad de estas preparaciones constituye una seria desventaja desde el punto de vista de una potencial aplicación industrial.

Tabla 1.2: Actividad catalítica en función del soporte y la carga metálica [7].

Orden de actividad	T (°C)	Carga metálica (% masa)
Ru (Al ₂ O ₃ > TiO ₂ > SiO ₂)	620	0,5
Pd (TiO ₂ > Al ₂ O ₃ > NaY > SiO ₂ > MgO)	500	5,0
Pd (TiO ₂ > Al ₂ O ₃ > SiO ₂ > MgO)	500	1,0
Ru (YSZ > Al ₂ O ₃ > TiO ₂ > SiO ₂ >> MgO)	650	0,5
Ru (Al ₂ O ₃ > SiO ₂ > TiO ₂ > MgO)	500	1,0
Ni (Al ₂ O ₃ > SiO ₂)	525-725	40,0
Ni (Al ₂ O ₃ > SiO ₂)	600	10,0
Ni (NaY > Al ₂ O ₃ > SiO ₂)	600	2,0
Ni (SiO ₂ > ZrO ₂ > La ₂ O ₃ > MgO > TiO ₂)	550	4,0

Otros materiales que se han investigado como potenciales catalizadores para reformado seco son los carburos de Mo, W, V y Nb [39-41]. En particular se han obtenido interesantes resultados empleando carburo de Mo (Mo₂C), puro de alta área o soportado. En el caso del carburo soportado, los mejores resultados se obtuvieron empleando Al₂O₃. En general el carburo de Mo permite excelente estabilidad operando a temperaturas de 1000 °C y una presión de 8 bar. La presión de operación parece ser una condición necesaria para la estabilidad del carburo, como así también la baja concentración de CO₂ (alta conversión) en el reactor, por cuanto el carburo se descompone según la reacción,



Por lo tanto, es de esperar que ocurra desactivación en la primera porción del lecho de catalizador. Además, Rostrup-Nielsen y colaboradores [41] han mostrado que la actividad del Mo_2C es significativamente menor a la de un catalizador de Ru soportado ($\text{Ru/MgAl}_2\text{O}_4$).

La bibliografía citada anteriormente no incluye la totalidad de los estudios realizados sobre catalizadores de reformado seco, pero demuestran el amplio rango de materiales investigados. En virtud del objetivo de esta tesis pasamos a comentar en último término los trabajos realizados con catalizadores de Pd.

La actividad catalítica y la selectividad de catalizadores de Pd para el reformado seco no han sido tan extensivamente estudiadas a pesar del más bajo costo del Pd comparando con Pt o Rh. Uno de los primeros trabajos es el de Masai y colaboradores [42] quienes estudiaron la actividad de Pd soportado para el reformado de CH_4 con CO_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Ellos encontraron que las preparaciones $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Pd/TiO_2 eran más activas que aquellas soportadas sobre SiO_2 o MgO , con valores comparables a los de $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En este trabajo no se informó sobre la selectividad de reacción y la duración de las experiencias fue breve para observar efectos de desactivación. Una patente sobre el empleo de catalizadores de Pd para el reformado de CH_4 fue registrada en 1991 con la finalidad de obtener gas de síntesis rico en CO [43]. Solymosi y colaboradores [44] compararon la actividad específica de varios metales soportados sobre alúmina para el reformado de CH_4 con CO_2 a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y encontraron que Ru y Pd eran los más activos. En una publicación posterior [45] estudiaron la interacción de CH_4 con metales soportados en SiO_2 observando que la descomposición CH_4 sobre Pd ocurrió a una temperatura baja, $250\text{ }^\circ\text{C}$, conduciendo a la producción de hidrógeno y la formación de depósitos de carbón.

Erdöhelyi y colaboradores [46] estudiaron la cinética del reformado de CH_4 con CO_2 sobre varios catalizadores de Pd (1%) soportado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y encontraron que las conversiones de CH_4 y CO_2 eran más altas sobre Pd/TiO_2 , seguido de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con relaciones CO/H_2 de 1,68 y 1,47, respectivamente, en concordancia con el estudio previo de Masai [42]. Aunque estos estudios mostraron que los catalizadores $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron activos y estables, la temperatura de reacción fue baja, y el tiempo de reacción fue limitado a 150 minutos. La actividad del Pd para la reacción de reformado de CH_4 también fue medida por Rostrup-Nielsen y Bak Hansen [20] utilizando alúmina estabilizada con magnesio como material soporte. Una muestra de Pd (1,2 %) fue

probada en el rango de temperaturas de 500-650 °C utilizando una relación CO_2/CH_4 igual a 4 en presencia de H_2 . A 550 °C, el turnover rate (TOR) para el reformado de CH_4 fue la más baja frente a otros metales del grupo VIII, y el TOR para la reacción RWGS la más alta. Sin embargo, el trabajo de Rostrup-Nielsen y Bak Hansen [20] mostró claramente que la actividad de Pd para la descomposición CH_4 aumenta muy rápidamente con la temperatura y se hace comparable a la del Ni, Pt, y Rh por encima de los 600 °C. La Figura 1.2 muestra claramente este comportamiento.

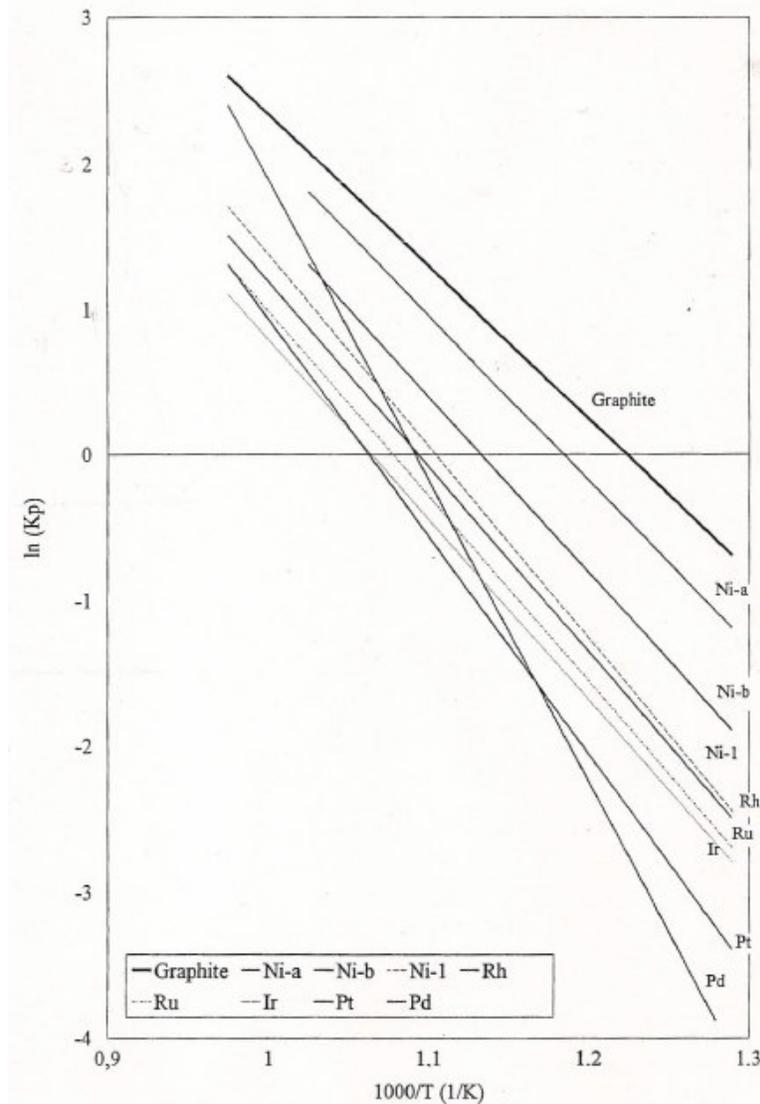


Figura 1.2: Descomposición de CH_4 en función de la temperatura para metales del grupo VIII [20].

Teniendo en cuenta esta información se iniciaron los estudios de catalizadores de Pd para reformado seco en nuestros laboratorios. Se utilizaron catalizadores de Pd

soportados sobre α -Al₂O₃ (comercial), teniendo en cuenta la necesidad de trabajar a alta temperatura para obtener alta conversión. El contenido de metal fue menor al 1 % teniendo presente el objetivo de disminuir, en la medida posible, el costo de un eventual catalizador. Los primeros resultados [47] demostraron que si bien la actividad inicial del Pd era comparable a la del Rh, como se mostró en estudios anteriores, la desactivación por acumulación de depósitos carbonosos era rápida a temperaturas > 600 °C. La formación de nanoestructuras de carbón, así como la sinterización del metal, fueron determinadas por microscopía electrónica de transmisión, TEM. A la temperatura de reacción seleccionada se observó la formación de agua por la reacción RWGS. Además, se comprobó la existencia de resistencia a la transferencia de calor y de masa a > 600 °C, situación que se presenta en general en el proceso de reformado con vapor, como ha sido señalado claramente por Rostrup-Nielsen [1].

La alta actividad del Pd para la descomposición de CH₄, que se muestra en la Figura 1.2, ha sido corroborada recientemente mediante un estudio cinético realizado recientemente por Yamaguchi e Iglesia [48]. Los autores demostraron que la etapa elemental mas relevante, la de activación de la unión C-H, es un orden de magnitud superior sobre Pd en comparación a Ni, Pt, Rh, Ir y Ru a 600 °C.

La continuidad de la reacción y, por lo tanto, la estabilidad del proceso requiere de una actividad comparable de la interacción del CO₂ con la superficie metálica. Esta etapa de la reacción puede ser promovida mediante el agregado de óxidos metálicos de tierras raras. En tal sentido Nagaoka y Aika [49] estudiaron el efecto de óxidos de tierras raras sobre la actividad catalítica y la estabilidad de un catalizador Pd (2%)/ γ -Al₂O₃ a 750 °C en el reformado de CH₄ con CO₂. Ellos encontraron que el catalizador Pd/ γ -Al₂O₃ era muy activo y selectivo, aunque la formación de carbón era la causa principal de desactivación, pero la adición de CeO₂ o La₂O₃ suprimió la formación de carbón. Haciendo uso de esta información se adicionó 2,5 % de Ce al catalizador Pd/ α -Al₂O₃ comprobando que este promotor efectivamente inhibe la formación de carbón [50].

Teniendo en cuenta estos antecedentes, comenzamos una investigación de la actividad catalítica y la estabilidad de catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ y CeO_x-Pd/ α -Al₂O₃ en condiciones de reacción que permitan altas conversiones. Por otra parte, para reducir la incidencia del costo del metal en un eventual desarrollo de catalizador se ha trabajado con baja carga metálica. En esta tesis hemos estudiado la dependencia de la actividad

catalítica, la selectividad (relación CO/H₂), la desactivación por crecimiento de las partículas metálicas (sinterización) y la formación de carbón, durante el tiempo de reacción para catalizadores Pd(<1%)/α-Al₂O₃. El efecto de adición de CeO₂ sobre estos parámetros y su interacción con partículas de Pd de variada dispersión también fue motivo de estudio. En tal sentido, se efectuó la caracterización de muestras frescas y usadas empleando variadas técnicas de laboratorio como quimisorción de H₂ y CO, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HTEM), estudios de FTIR de CO adsorbido, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), reducción a temperatura programada (TPR) y análisis termogravimétrico (TGA).

En forma paralela se efectuó un estudio de la interacción Ce-Pd caracterizando las muestras mediante microscopía electrónica y XPS [51-52]. También se han estudiado en mayor detalle las nanofibras de carbón que originan la desactivación del catalizador Pd/α-Al₂O₃ [53].

1.2 Referencias.

- [1] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Nørskov, "Hydrogen and synthesis gas by steam and CO₂ reforming". *Adv. Catal.*, 47, 65-139, 2002.
- [2] I. Wender, "Reactions of synthesis gas". *Fuel Process. Technol.*, 48, 189-297, 1996.
- [3] International Energy Agency, IEA. "World energy outlook 2008". www.iea.org, 2008.
- [4] International Energy Agency, IEA. "Hydrogen production and storage. R&D priorities and gaps". www.iea.org, 2006.
- [5] J.R.H. Ross, "Natural gas reforming and CO₂ mitigation". *Catal. Today*, 100, 151-158, 2005.
- [6] GAS-FUEL 2005, Congreso Internacional, Noviembre 14-16, 2005, Brugge, Bélgica.
- [7] S. Wang, G.Q. Lu, G.J. Millar, "Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art". *Energy Fuels*, 10, 896-904, 1996.
- [8] N. Muradov, "CO₂-free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrogen fuel". *Energy Fuels*, 12, 41-48, 1998.

- [9] R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lázaro, O. Moreno, “Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry”. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30, 293-300, 2005.
- [10] M. C. J. Bradford, “The carbon dioxide reforming of methane over supported metal catalysts”, Tesis, Pennsylvania State University, 1997.
- [11] www.japex.co.jp/en/technology/g_liquids.html
- [12] “Sustainable Strategies for the Upgrading of Natural Gas: Fundamentals, Challenges, and Opportunities.” Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Vilamoura, Portugal, July 6 - 18, 2003.
- [13] International Congress on Gas Fuel 2005, brugge, Bélgica. *Catalysis Today*, Vol 106, # 1 –4, 2005.
- [14] S. Teuner, “Make CO from CO₂”, *Hydrocarbon Processing*, 64, 106, 1985.
- [15] N. R. Undergaard, J. H. B. Hansen, D. C. Hanson, J. A. Stal, *Oil & Gas Journal*, 90 (1), 62 , 1992.
- [16] J. H. Edwards, A. M. Maitra, “The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications“, *Fuel Processing Technology*, 42, 269-289, 1995.
- [17] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, “CO₂ reforming of CH₄”, *Catalysis Review Science and Engineering*, 41 (1), 1 –42, 1999.
- [18] M. Haghghi, Z. Sun, J. Wu, J. Bromly, H.L. Wee, E. Ng, Y. Wang, D. Zhang, “On the reaction mechanism of CO₂ reforming of methane over a bed of coal char”. *Proc. Combust. Inst.*, 31, 1983-1990, 2007.
- [19] A. Erdohelyi, J. Cserenyi, F. Solymosi , “Activation of CH₄ and Its Reaction with CO₂ over Supported Rh Catalysts”, *J. Catal.* 141, 287, 1993.
- [20] J. R. Rostrup-Nielsen, J-H. Bak Hansen, “CO₂- Reforming of Methane over Transition Metals”, *J. Catal.* 144, 38 – 49, 1993.
- [21] H.Y. Wang, E. Ruckenstein, “Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts: The Effect of Support.”, *Appl. Catal. A*. 204, 143, 2000.
- [22] J. H. Bittre, W. Hally, K. Seshan, J. G. van Ommen, “ The role of the oxidic support on the deactivation of Pt catalysts during the CO₂ reforming of methane.”, *Cat. Today* 29, 349, 1996.

- [23] J. H. Bitter, K. Seshan, J. A. Lercher, "The State of Zirconia Supported Platinum Catalysts for CO₂/CH₄ Reforming." *J. Catal.* 171, 279, 1997.
- [24] M.C.J. Bradford, Vannice, "CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Pt Catalysts", *J. Catal.* 173, 157 – 171, 1998.
- [25] O. Takayasu, E. Hirose, N. Matsuda, I. Matsuura, "Partial Oxidation of Methane by Metal Catalysts Supported on Ultrafine Single-Crystal Magnesium Oxide". *Chemistry Express*, 1991, 6, 447.
- [26] E. Ruckenstein, Y. H. Hu, "The Effect of Precursor and Preparation Conditions of MgO on the CO₂ Reforming of CH₄ over NiO/MgO Catalysts". *Appl. Catal. A* 1997, 154, 185.
- [27] T. Osaki, T. Horiuchi, T. Sugiyama, K. Suzuki, T. Mori, "Catalysis of NiO-Al₂O₃ Aerogels for the CO₂-Reforming of CH₄". *Catal. Lett.* 1998, 52, 171.
- [28] J. M. Wei, B. O. Xu, J. L. Li, Z. X. Cheng, Q. M. Zhu, "Highly Active and Stable Ni/ZrO₂ Catalyst for Syngas Production by CO₂ Reforming of Methane". *Appl. Catal. A* 2000, 196, L167.
- [29] B. Q. Xu, J. M. Wei, H. Y. Wang, K. Q. Sun, Q. M. Zhu, "Nano-MgO: Novel Preparation and Application as Support of Ni Catalyst for CO₂ Reforming or Methane". *Catal. Today* 2001, 68, 217.
- [30] S. H. Seok, S. H. Choi, E. D. Park, S. H. Han, J. S. Lee, "Mn-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts for Stable Carbon Dioxide Reforming of Methane". *J. Catal.* 2002, 209, 6.
- [31] S. Wang, G. Q. Lu, "Effects of Promoters on Catalytic Activity and Carbon Deposition of Ni/γ-Al₂O₃ Catalysts in CO₂ Reforming of CH₄". *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2000, 75, 589.
- [32] C. E. Quincoces, S. Dicundo, A. M. Alvarez, M. G. Gonzalez, "Effect of Addition of CaO on Ni/Al₂O₃ Catalysts over CO₂ Reforming of Methane". *Mater. Lett.* 2001, 50, 21.
- [33] J. A. C. Dias, J. M. Assaf, "Influence of Calcium Content in Ni/CaO/α-Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Reforming of Methane". *Catal. Today* 2003, 85, 59.
- [34] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, "Characterization of Ca-Promoted Ni/R-Al₂O₃ Catalyst for CH₄ Reforming with CO₂". *Appl. Catal.* 2003, 253, 381.
- [35] S. Wang, G. Q. Lu, "Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane". *Appl. Catal. B: Environ.* 1998, 19, 267.

- [36] S. M. Stagg-Williams, F. B. Noronha, G. Fendley, D. E. Resasco, "CO₂ Reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ Catalysts Promoted with La and Ce Oxides". *J. Catal.* 2000, 194, 240.
- [37] K. Asami, X. Li, K. Fujimoto, Y. Koyama, A. Sakurama, N. Kometani, Y. Yonezawa, "CO₂ reforming of CH₄ over ceria-supported metal catalysts". *Catal. Today*, 84, 27-31, 2003.
- [38] Hyun-Seog Roh, H. S. Potdar, Ki-Won Jun, "Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO₂, Ni-ZrO₂ and Ni-Ce-ZrO₂ catalysts." *Catal. Today*, 2004, 93-95, 39.
- [39] A. J. Brungs, A. P. E. York, M. L. H. Green, "Comparison of the group V and VI transition metal carbides for methane dry reforming and thermodynamic prediction of their relative stabilities" , *Catal. Lett.*, 57, 65 – 69.
- [40] A. J. Brungs, A. P. E. York, J. B. Claridge, C. Marquez-Alvarez, M. L. H. Green, "Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts", *Catal. Lett.*, 70, 117 – 122, 2000.
- [41] J. Sehested, C. J. H. Jacobsen, S. Rokni, J. R. Rostrup-Nielsen, "Activity and Stability of Molybdenum Carbide as a Catalyst for CO₂ Reforming", *J. Catal.*, 201, 206 – 212, 2001.
- [42] M. Masai, H. Kado, A. Miyake, S. Nishiyama, S. Tsuruya, "Methane Reforming by Carbon Dioxide and Steam over Supported Pd, Pt, and Rh Catalysts". *Stud. Surf. Sci. Catal.* 36, 67, 1988.
- [43] B. L. Gustafson, J. V. Walden, "Conversion of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide". U.S. Patent No. 5,068,057, 1991.
- [44] F. Solymosi, Gy. Kutsan, A. Erdöhelyi, "Catalytic Reaction of CH₄ with CO₂ over alumina-supported Pt metals". *Catal. Lett.* 1991, 11, 149.
- [45] F. Solymosi, A. Q. Erdöhelyi, J. Cserényi, "A comparative study on the activation and reactions of CH₄ on supported metals", *Catal. Lett.* 1992, 16, 399.
- [46] A. Erdöhelyi, J. Cserényi, E. Papp, F. Solymosi, "Catalytic Reaction of Methane with Carbon Dioxide over Supported Palladium", *Appl. Catal. A* 1994, 108, 205.
- [47] P.G. Schulz, G. Gonzalez, C. Quincoces, C. E. Gigola, "Actividad, selectividad y desactivación de Pd/ α -Al₂O₃ en el reformado de CH₄ con CO₂", *Actas del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Mérida, Yucatán, México, 5/11 al 11/9/2004, pag. 1384-1390.

- [48] A. Yamaguchi, E. Iglesia, J. Catal. 274 (1), 52 – 63, 2010.
- [49] Nagaoka, K.; Aika, K. “Effect of Additives on the Stability of Pd/Al₂O₃ for Carbon Dioxide Reforming of Methane”, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2001, 74, 1841.
- [50] P. G. Schulz, M. G. González, C. E. Quincoces, C. E. Gigola, “Methane Reforming with Carbon Dioxide. The behavior of Pd/ α -Al₂O₃ and Pd-CeO_x/ α -Al₂O₃ Catalysts”, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 9020-9029, 2005.
- [51] C. E. Gigola, M. S. Moreno, I. Costilla, M. D. Sánchez, “Characterization of Pd-CeO_x Interaction on α -Al₂O₃ Support”, Applied Surface Science 254, 325- 329, 2007.
- [52] M. S. Moreno, F. Wang, M. Malac, C. E. Gigola, I. Costilla, M.D. Sanchez, “Electron Microscopy Study of CeO_x-Pd/ α -Al₂O₃ catalyst for methane dry reforming”, J. Applied Physics, 105, 083531, 2009.
- [53] M. D. Sánchez, M. S. Moreno, I. Costilla, C. E. Gigola, “Characterization of carbon nanofibers produced in the reforming of CH₄ with CO₂ over supported Pd”, Catal. Today, 133 – 135, 842 – 845, 2008.

Capítulo II: Objetivos de la tesis.

Como se mencionó en el Capítulo I, la reacción de reformado de metano con CO_2 se presenta como alternativa al proceso industrial de reformado de gas natural con vapor de agua. Potencialmente, el reformado con CO_2 , o reformado seco, permite aprovechar gas natural con alto contenido de CO_2 y producir gas de síntesis con una relación H_2/CO más adecuada para la obtención de subsiguientes productos. Sin embargo, su implementación a nivel industrial es prácticamente nula, ya que no existen catalizadores comerciales de costo comparable a los de níquel, resistentes a los depósitos de carbono que se generan durante el reformado. Por ello, es necesario desarrollar nuevos catalizadores y/o introducir cambios en el proceso, que permitan obtener conversiones elevadas y estables, sin que se produzca pérdida de actividad catalítica a causa de los depósitos carbonosos y el sinterizado del metal.

2.1 Objetivo general y específico de la tesis.

El presente trabajo plantea como objetivo general, el estudio de la reacción de reformado seco de metano sobre catalizadores de Pd, incluyendo la preparación de muestras, la caracterización de las mismas y el estudio en condiciones de reacción. Para lograr este objetivo general se trabajó con catalizadores monometálicos de Pd soportado y Pd promovido con Ce preparados en nuestros laboratorios.

En cuanto a los objetivos específicos podemos agrupar los mismos en tres líneas de acción.

- I- Estudiar el potencial de catalizadores $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la reacción de reformado de CH_4 con CO_2 a alta temperatura. Para alcanzar este objetivo se prepararon, caracterizaron y ensayaron en reacción diferentes formulaciones, variando esencialmente la carga metálica y la dispersión del metal. La caracterización se extendió a muestras usadas para detectar cambios estructurales y formación de depósitos

responsables del proceso de desactivación. Las características de dichos depósitos también fue motivo de estudio.

- II- Estudiar el efecto del agregado de Ce en la actividad, selectividad (relación CO/H₂), y estabilidad de catalizadores de Pd para el reformado seco. En particular se analizó la influencia de la carga de Ce.
- III- Comprender el mecanismo de acción de catalizadores CeO_x-Pd/ α -Al₂O₃, para explicar su alta actividad con ausencia de formación de depósitos carbonosos en la reacción de reformado de CH₄ con CO₂. Mediante la caracterización fisicoquímica de catalizadores nuevos y usados en ensayos de larga duración, se estudió la interacción CeO_x-Pd pretendiendo adquirir un nivel de conocimiento que permita optimizar el método de preparación de nuevos catalizadores.

Para el desarrollo de la tesis se prepararon numerosos catalizadores de Pd y Ce-Pd soportados sobre α -Al₂O₃ comercial, los que fueron caracterizados mediante técnicas tales como TEM, XPS, TPR, FTIR, TGA y HRTEM. La caracterización se extendió a catalizadores usados en reacción.

Capítulo III: Preparación de los Catalizadores.

En este capítulo se describen las técnicas de preparación de los catalizadores obtenidos, caracterizados y ensayados en este trabajo de tesis.

Los catalizadores soportados consisten de una fase activa dispersa sobre un material soporte, en la superficie interna de sus poros. Buenos soportes combinan una adecuada dispersión con un alto grado de estabilidad térmica del componente catalítico.

Lo primero que se debe seleccionar en la preparación de un catalizador metálico soportado es precisamente el material para esta finalidad. El soporte le otorga al catalizador propiedades complementarias a las del metal activo como propiedades redox, acidez-basicidad, resistencia mecánica y térmica, estabilidad química, tamaño de poros, etc. Los soportes de forma predefinida son atractivos debido a que su textura se mantiene inalterada hasta la forma final del catalizador. Sin embargo, debe cuidarse que la dispersión del componente activo no sea modificada con los pasos siguientes de la preparación. Para nuestros catalizadores se eligió como soporte α -Al₂O₃ comercial por la conocida estabilidad térmica. Precisamente este material se emplea en la formulación de catalizadores para reformado con vapor. Posee un área específica baja, lo cual es un inconveniente para obtener alta dispersión metálica, pero el diámetro medio de poros es grande lo cual favorece el ingreso y egreso de reactivos y productos. Por otra parte, este soporte facilita la caracterización por XPS y por TEM con relación a alúminas de alta área.

Una vez seleccionado el soporte, el siguiente paso es la selección del método de preparación. Se tendrá en cuenta la facilidad del procedimiento a seguir, la homogeneidad del producto obtenido, su estabilidad y finalmente su reproducibilidad. Los métodos de preparación más comunes de catalizadores soportados son: intercambio iónico, adsorción, deposición-precipitación e impregnación, siendo el último el método utilizado en este trabajo.

3.1 Método de Impregnación.

Impregnación es el procedimiento mediante el cual un cierto volumen de una solución que contiene el precursor de la fase activa es puesto en contacto con el sólido soporte, el que, en un paso posterior, es secado para eliminar el exceso de solvente.

El método de impregnación es el que se utiliza habitualmente en la industria para producir la fase activa en la superficie del soporte. Los precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una disolución de la sal metálica, evaporando a sequedad el disolvente. Pueden distinguirse dos métodos de contacto, que dependen del volumen de solución empleado: impregnación húmeda e impregnación húmeda incipiente. En la impregnación húmeda se utiliza un exceso de solución. Después de un cierto tiempo el sólido es separado y el exceso de solvente es evaporado mediante secado. En la impregnación húmeda incipiente, el volumen de solución, es igual o levemente menor que el volumen total de poros del soporte. En este último tipo de impregnación, se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poros [1]. El método de impregnación por humedad incipiente se utiliza en aquellos casos en los que se pretende conseguir catalizadores con cargas metálicas elevadas. El control de la operación debe ser preciso y pueden ser necesarias reiteradas aplicaciones de solución. La carga máxima está limitada por la solubilidad del precursor. Sin embargo, este método conduce normalmente a una distribución muy amplia en el tamaño de partículas del metal ya que, el soporte se recubre del material activo de una forma poco homogénea y la dispersión que se consigue es baja [1, 2].

En ambos métodos la temperatura es crítica, ya que influye en la solubilidad del precursor y en la viscosidad de la solución. El perfil de concentración del componente impregnado depende de las condiciones de transferencia de masa al interior de los poros durante el tiempo de impregnación y secado [3].

El secado es otra etapa importante en el proceso de preparación de un catalizador soportado. Debe efectuarse lentamente para evitar la salida rápida del agua que produciría la sinterización de la fase activa y, por tanto, una dispersión deficiente. El secado comienza con la extracción del soporte del reactor de impregnación, el cual es introducido en un reactor tubular que se coloca en un horno o en estufa a una temperatura de 100 -120 °C durante 4 horas en corriente de aire seco o nitrógeno.

La etapa siguiente es la de calcinación que tiene por objetivo la transformación de las especies precursoras que se han depositado sobre el soporte en óxidos. La calcinación se inicia aumentando progresivamente la temperatura del horno hasta la temperatura escogida de calcinación, la cual es mantenida durante 6 horas, con el mismo caudal de gas que en el secado. La corriente gaseosa ayuda a eliminar otros productos de descomposición como son óxidos de nitrógeno, agua o ácido nítrico, que pueden producir cambios en las propiedades estructurales y en la acidez del soporte.

3.2 Preparación del catalizador Pd/ α -Al₂O₃.

En la bibliografía se pueden encontrar numerosos protocolos de preparación de catalizadores de Pd sobre alúminas, que utilizan como precursores cloruros, nitratos, y nitritos del metal. En nuestro caso el empleo de un soporte de baja área exige utilizar un precursor que permita fijar el Pd para lograr controlar la dispersión metálica. En tal sentido el empleo de Pd(AcAc)₂ utilizando como solventes benceno y tolueno ha demostrado que es posible alcanzar altos niveles de dispersión [4, 5].

La fijación de Pd(AcAc)₂ ocurre mediante un mecanismo de intercambio de ligando [4]. Se origina un enlace covalente con los grupos –OH y se genera HAcAc (C₅H₈O₂), que se mantiene adsorbido sobre la superficie de la alúmina. Cuando el precursor es calcinado, el ligando remanente se elimina por combustión originando partículas de PdO. Este precursor origina partículas metálicas con alto porcentaje de Pd.

La reacción de fijación puede ser representada como [4]:



Lesage-Rosenberg et al. [6] propusieron otra interpretación para la fijación del Pd a la alúmina. De acuerdo a la opinión de estos autores, el Pd se inserta en sitios octaédricos vacantes del aluminio donde se halla rodeado de 6 átomos de oxígeno. Cuatro provienen del soporte y dos del acetilacetato remanente, favoreciendo una dispersión casi atómica del paladio. Con la posterior calcinación, los átomos son extraídos de estos sitios formando pequeñas partículas de PdO; el resto permanece atrapado en la estructura de la alúmina favoreciendo el crecimiento epitaxial entre el metal y el soporte durante la reducción posterior. El paladio asociado al soporte es más

difícil de reducir y, eventualmente, podría estabilizarse como Pd^{tn} ($n = 1$ o 2), de acuerdo a lo propuesto por Juszczak et al. [7].

3.3 Experimental.

El material utilizado como soporte en la preparación de nuestros catalizadores, como se menciona anteriormente, fue una $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (Rhône Poulenc) con las siguientes características:

- Forma: esferas de 2-4 mm de diámetro.
- Área específica (BET): $10 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Volumen específico de poros: $0,47 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- Impurezas: 680 ppm de Na (como Na_2O) y 370 ppm de Ca.

Los catalizadores monometálicos $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron preparados por impregnación húmeda con una solución de $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ (Aldrich) en benceno ajustando la concentración según la carga de metal deseada.

Después del paso de impregnación, las muestras fueron secadas en estufa a 100°C para su posterior tratamiento de calcinación y reducción. El contenido metálico de las muestras fue determinado por espectroscopia de absorción atómica (AA).

Los catalizadores dopados con cerio fueron preparados por impregnación húmeda usando una solución acuosa de nitrato de Ce amoniacal $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2$ (Fluka) como precursor. Posteriormente, los sólidos fueron filtrados, secados, calcinados en aire por 2 horas a 500°C y finalmente reducidos en H_2 puro. El contenido de Ce de estas muestras fue determinado por Espectroscopia Atómica de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).

3.4 Descripción de las distintas preparaciones a estudiar.

Para el desarrollo de la tesis se prepararon ocho catalizadores que difieren fundamentalmente en la etapa de incorporación del Pd:

1) $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparado mediante tres etapas sucesivas de impregnación sin lavado entre etapas. Se obtuvieron así los catalizadores de la **serie D1, D2 y E**.

2) $\text{CeO}_x\text{-Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparado mediante tres etapas de impregnación sin lavado entre etapas seguido de una impregnación con el precursor de Ce. Así se obtuvieron los catalizadores de la **serie D1 y E, dopados con Ce.**

3) $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Catalizador en esferas, preparado mediante tres etapas de impregnación sin lavado entre etapas. Se obtuvo el catalizador denominado **ESFE.**

4) $\text{CeO}_x\text{-Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Catalizador en esferas, preparado mediante tres etapas de impregnación sin lavado entre etapas seguido de una impregnación con el precursor de Ce. Catalizador **ESFE, dopado con Ce.**

5) $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparado con una sola etapa de impregnación y solución de baja concentración de acetil acetato. Este catalizador se denominó **011.**

6) $\text{CeO}_x\text{-Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparado con una sola etapa de impregnación seguido de una impregnación con el precursor de Ce. Se obtuvo así el catalizador **011 dopado con Ce.**

7) $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparado mediante cinco etapas de impregnación con lavado entre etapas. Así se obtuvieron los catalizadores de las **series F, G y H.**

8) $\text{CeO}_x\text{-Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparado mediante cinco etapas de impregnación con lavado entre etapas seguido de una impregnación con el precursor de Ce. De esta forma se obtuvieron los catalizadores **G con Ce.**

3.4.1 Preparación de catalizadores de la Serie D1, D2 y E.

Los catalizadores **D1** y **E** fueron preparados por impregnación húmeda, en tres etapas (método de recarga) hasta alcanzar una concentración cercana al 1 % en peso del metal. En cada etapa la impregnación se mantuvo por 72 horas. El soporte fue previamente molido y tamizado hasta obtener un tamaño medio de partículas de 0,36 mm correspondiente a malla 40-50.

La muestra impregnada fue luego filtrada y secada en N_2 a 200 °C seguido de una calcinación en aire a 500 °C y finalmente reducida en flujo de H_2 a 300 °C durante 1 hora. Para alcanzar el contenido metálico deseado fueron necesarias tres etapas de impregnación, los cuales incluyeron un tratamiento de oxidación y reducción por cada ciclo. Las muestras **D1** y **E** difieren en el contenido de Pd alcanzado.

La muestra **D1** fue sometida a distintos tratamientos térmicos para modificar su dispersión y evaluar el efecto en reacción. Así se obtuvieron las muestras **D1-0**, **D1-1**, **D1-2**, **D1-5** y **D1-7**.

Con la muestra **E** solo se obtuvo la muestra madre; muestra **E-0**.

El catalizador **D2** fue preparado por recarga de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una solución de acetyl acetato de Pd en benceno ($3,0 \times 10^{-3}$ g Pd/ml), pretendiendo obtener una concentración final de aproximadamente 1 %. A diferencia de las anteriores preparaciones se usó en cada impregnación un exceso de solución. El soporte, calcinado en aire a 500 °C por 2 horas, se mantuvo en contacto con la solución durante 72 horas, luego se filtró, se secó en corriente de N_2 y se calcinó en aire a 300 °C durante 2 horas. La preparación fue entonces reducida en corriente de H_2 a 300 °C por 2 horas. Efectuado el análisis del contenido metálico por AA se encontró que era de solo 0,42 %. Este resultado podría explicarse por un eventual error en la concentración de la solución de $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ que puede haber sido menor a la requerida. La menor temperatura de calcinación, 300 °C, también puede haber influido en el resultado.

3.4.2 Preparación de catalizadores de la Serie D1 y E con Ce.

Se partió del catalizador **D1-0** y **E**. La deposición del Ce se realizó por el método de impregnación húmeda. Para la misma se preparó una solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)(\text{NH}_4)_2$, disolviendo la cantidad requerida de esa sal en agua destilada. La cantidad de sal de cerio agregada fue tal que la proporción molar final Ce/Pd estimada debería ser 0,5/1, es decir una concentración de cerio cercana al 0,5 %. Una segunda muestra fue preparada con un mayor contenido de Ce, cercana al 2,5 %. Luego de la impregnación se dejaron reposar los catalizadores durante 72 horas en un recipiente cerrado. Luego de ese lapso se los secó en estufa a aproximadamente 100 °C. Posteriormente los sólidos calcinados en aire por 2 horas a 500 °C y finalmente reducidos a 300 °C en H_2 puro.

Con los catalizadores de más bajo contenido de Ce se procedió a evaluar el efecto de la temperatura de pretratamiento como ocurrió con los catalizadores monometálicos de la serie **D**. Las muestras obtenidas, después de los tratamientos térmicos fueron: **D1-3**, **D1-4**, **D1-6**, **D1-8**, **D1-9**, **D1-10** y **D1-11**. Por otra parte el agregado de Ce al catalizador **E** permitió obtener las muestras **E-1** y **E-2**.

3.4.3 Preparación del catalizador ESFE.

Esferas de alúmina comercial se utilizaron como material soporte. La preparación se realizó por triple recarga. El método de preparación del catalizador fue el método de impregnación por humedad incipiente con un volumen de solución equivalente a la suma del volumen de poros de la alúmina (47 % de la masa) y el volumen intersticial (40 % del volumen del lecho), más un 20 % de exceso. Se mezcló la solución de $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ en tolueno ($4,0 \times 10^{-3}$ gr. Pd/ml.) con las partículas de alúmina y se dejó reposar por el término de 24 horas. Luego, la muestra impregnada fue filtrada, secada en nitrógeno a 200 °C por 30 min., calcinada en aire a 500 °C por 1 hora, y finalmente, reducida en hidrogeno en flujo a 300 °C durante una hora. Esta muestra se identifica como **ESFE-0**.

3.4.4 Preparación de catalizadores ESFE con Ce.

Se partió del catalizador **ESFE-0**. Estas muestras se prepararon por impregnación húmeda de una solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)(\text{NH}_4)_2$. La cantidad de precursor de cerio agregada fue tal que la proporción másica final Ce/Pd estimada debería ser 0,5/1.

Luego de la impregnación se dejó reposar el catalizador durante 72 horas en un recipiente cerrado, se lo secó en estufa a aproximadamente 100 °C, y posteriormente, una porción de la preparación fue calcinada en aire por 1 hora a 736 °C y reducida a igual temperatura generando la muestra ESFE-1. La masa restante fue solo calcinada en aire a 500 °C durante 1 hora, dando origen a la muestra ESFE-2.

3.4.5 Preparación del catalizador 011.

Este catalizador fue preparado por la Dra. Adriana Pisanu para su trabajo de tesis doctoral [9]. A diferencia del resto se preparó mediante impregnación en una sola etapa siguiendo la técnica descrita por Boitiaux et al. [5], utilizando una solución de $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ en benceno de baja concentración, durante 72 horas. Luego, la preparación fue filtrada y secada en flujo de N_2 a temperatura ambiente, para finalmente ser calcinada en aire y reducida en H_2 a 300°C.

3.4.6 Preparación del catalizador 011 con Ce.

Se prepararon dos catalizadores con contenidos de Ce, muy superiores a los de Pd. Para la preparación se utilizó una solución acuosa de nitrato de Ce amoniacal, disolviendo la cantidad requerida de esa sal en un volumen de agua equivalente al volumen intersticial más el volumen de los poros del catalizador, más un 20 % de exceso, para hacer una impregnación por el método de humedad incipiente.

La cantidad de sal de cerio agregada fue estimada pretendiendo una concentración de Ce en el catalizador de 0,6 y 1,2 %. Luego de la impregnación se dejó reposar el catalizador durante 72 horas en un recipiente cerrado, se lo secó en estufa a aproximadamente 100 °C, y posteriormente, el catalizador fue calcinado en aire por 2 horas a 500 °C y finalmente reducido a 300 °C en H₂ puro.

3.4.7 Preparación de catalizadores de la Serie F, G y H.

Se prepararon tres catalizadores de Pd siguiendo el método de impregnación húmeda por recargas sucesivas introduciendo el lavado entre recargas. Se utilizó como precursor organometálico acetilacetato de paladio (Pd(C₅H₇O₂)₂) en benceno (2 x 10⁻³ g Pd/ml), siguiendo el método de recarga, introduciendo como variante el lavado con benceno después de cada etapa de impregnación. De esta forma se logra eliminar la solución retenida en los poros del sustrato, la cual es contenida en el filtrado. La eliminación de estos restos de solución disminuye la carga metálica y limita el crecimiento de las partículas metálicas durante los procesos posteriores de secado y calcinación, ya que el Pd remanente está fijado al soporte.

El efecto de las sucesivas recargas en la dispersión se determinó mediante la observación del espectro FTIR de CO adsorbido. Esta caracterización que se detallará más adelante, fue efectuada después de cada etapa de impregnación.

El procedimiento de preparación de los catalizadores fue el siguiente: 1)- se mezclaron 6,5 ml de solución (3 x 10⁻³ g Pd/ml benceno) con 3 gramos de alúmina molida y se dejó reposar por un periodo de tiempo superior a las 24 horas; 2)- luego, se procedió al lavado de la muestra en dos o tres oportunidades con benceno puro con posterior filtrado; 3)- la muestra resultante se secó en flujo de nitrógeno a 200 °C durante 30 min.; 4)- finalmente, la misma fue calcinada a 500 °C por 1 hora. Este

procedimiento se repitió 5 veces. Al finalizar con la última recarga se realizó la reducción del catalizador en flujo de H_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora.

De esta forma se obtuvieron los catalizadores designados como serie **F**, **G** y **H**, entre los cuales, la diferencia más importante es la cantidad de metal depositada, que depende del número de lavados entre cada etapa de impregnación.

3.4.8 Preparación del catalizador G con Ce.

Se prepararon dos catalizadores con contenidos de Ce, muy superiores a los de Pd. Como en los casos anteriores se utilizó una solución acuosa de nitrato de Ce amoniacal disolviendo la cantidad requerida de esa sal en un volumen de agua equivalente al volumen intersticial más el volumen de los poros del catalizador, más un 20 % de exceso, para hacer una impregnación por el método de humedad incipiente.

La cantidad de sal de cerio agregada fue estimada para lograr concentraciones de de 0,6 y 1,2 %. Luego de la impregnación se dejó reposar el catalizador durante 72 horas en un recipiente cerrado, se secó en estufa a aproximadamente $100\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en aire y reducido a $300\text{ }^\circ\text{C}$ en H_2 .

3.5 Resultados y discusión.

3.5.1 Catalizadores disponibles para el trabajo de tesis.

Las muestras cuya preparación se detalló anteriormente fueron analizadas por absorción atómica (AA) e ICP para conocer la carga de Pd y Ce respectivamente. Las Tablas 3.1 a 3.6 resumen la identificación de los distintos catalizadores, su composición y los tratamientos térmicos efectuados en cada caso. El contenido de paladio de las muestras es relativamente bajo, estando acotado en el rango 0,10-1,00 %. Por otra parte el contenido de Ce, que en algunos casos es nominal (no se efectuaron los análisis por ICP), osciló entre 0,33 y 2,5 %.

Las muestras **D**, **ESFE** y **E** resultaron con un contenido de Pd cercano al 1 % y como se verá más adelante baja dispersión. En la búsqueda de un procedimiento para lograr muestras con mayor dispersión, se analizó el efecto de la concentración de la solución de $Pd(AcAc)_2$. Se han resumido en la Tabla 3.7 los resultados de los análisis de AA de los distintos catalizadores $Pd/\alpha-Al_2O_3$, después de la primera etapa de

impregnación. En la primera carga de Pd se logro incorporar 0,36 % de Pd, en el catalizador **ESFE**, empleando una solución de $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ de $4,0 \times 10^{-3}$ g Pd/ml benceno. Se puede observar que la concentración de la solución juega un papel importante en la carga de Pd.

Tabla 3.1: Catalizadores de la serie D1.

Catalizador	% Pd	% Ce	Pretratamiento
D1-0	0,95	-----	Aire-500 °C, 1h; H ₂ -300 °C,1h
D1-1	0,95	-----	Aire-736 °C, 1h
D1-2	0,95	-----	H ₂ -736 °C,1h
D1-3	0,95	0,47	Aire-736 °C, 1h *
D1-4	0,95	0,47	Aire-500 °C, 1h; H ₂ -736 °C,1h *
D1-5	0,95	-----	Aire-736 °C, 1h; H ₂ -736 °C,1h
D1-6	0,95	0,47	Aire-736 °C, 1h; H ₂ -736 °C,1h *
D1-7	0,95	-----	Aire-500 °C, 1h; H ₂ (puro)-736 °C,1h
D1-8	0,95	0,33	Aire-500 °C, 1h; H ₂ (puro)-736 °C,1h *
D1-9	0,95	0,33	Aire-500 °C, 1h *
D1-10	0,95	0,50	Aire-500 °C, 1h *
D-11	0,95	2,50	Aire-500 °C, 1h *

*tratamiento térmico después del agregado de Ce

Tabla 3.2: Catalizador D2.

Catalizador	% Pd	% Ce	Pretratamiento
D2-0	0,42	-----	Aire-300 °C, 2h; H ₂ -300 °C,2h.

Tabla 3.3: Catalizadores E.

Catalizador	% Pd	% Ce	Pretratamiento
E-0	0,87	-----	Aire-500 °C, 1h; H ₂ -300 °C,1h.
E-1	0,87	0,52	Aire-500 °C, 1h; H ₂ -300 °C,1h. *
E-2	0,87	0,90	Aire-500 °C, 1h; H ₂ -300 °C,1h. *

*tratamiento térmico después del agregado de Ce

Tabla 3.4: Catalizadores ESFE.

Catalizador	% Pd	% Ce **	Pretratamiento
ESFE-0	0,98	-----	Aire-500 °C, 1h; H ₂ -300 °C,1h.
ESFE-1	0,98	0,50	Aire-736 °C, 1h; H ₂ -736 °C,1h. *
ESFE-2	0,98	0,50	Aire-500 °C, 1h. *

*tratamiento térmico después del agregado de Ce

** Valores nominales

Tabla 3.5: Catalizadores de la serie F, G, H (con lavado).

Catalizador	% Pd	% Ce **	Pretratamiento
F-0	0,54	-----	Aire-500 °C, 2h; H ₂ -300 °C, 30 min
G-0	0,63	-----	Aire-500 °C, 2h; H ₂ -300 °C, 30 min.
G-1	0,63	0,60	Aire-500 °C, 2h; H ₂ -300 °C, 30 min. *
G-2	0,63	1,20	Aire-500 °C, 2h; H ₂ -300 °C, 30 min *
H-0	0,37	-----	Aire-500 °C, 2h; H ₂ -300 °C, 30 min.

* tratamiento térmico después del agregado de Ce

** Valores nominales

Tabla 3.6: Catalizador 011.

Catalizador	% Pd	% Ce **	Pretratamiento
011-0	0,11	-----	Aire-300 °C, 2h; H ₂ -300 °C, 1h
011-1	0,11	0,60	Aire-500 °C, 2h; H ₂ -300 °C, 1h *
011-2	0,11	1,20	Aire-500 °C, 2h ; H ₂ -300 °C, 1h *

* Después del agregado de Ce

** Valores nominales

Tabla 3.7: Pd incorporado en la primera impregnación y su dependencia con la concentración del precursor.

Catalizador	% Pd	Solución de impregnación
D1-0	0,24	3,0 x 10 ⁻³ g Pd/ml benceno
E-0	0,36	4,0 x 10 ⁻³ g Pd/ml benceno
D2-0	0,19	3,0 x 10 ⁻³ g Pd/ml benceno
011	0,11	1,0 x 10 ⁻³ g Pd/ml benceno

Para un mejor estudio del efecto de la concentración del Pd(AcAc)₂ se prepararon tres soluciones con 3,0, 2,5, y 2,0 x 10⁻³ g Pd/ml en benceno y se procedió a la impregnación de α-Al₂O₃. Luego de estar en reposo 48 horas las muestras fueron filtradas, secadas, calcinadas a 500 °C y reducidas a 300 °C. Determinada la concentración de Pd por AA se obtuvieron valores de 0,25 a 0,27 % lo que parece demostrar que en el rango investigado la influencia de la concentración no es significativa. Suponiendo que estos resultados estaban influenciados por la retención de solución en los poros se modificó el procedimiento de preparación introduciendo la etapa de lavado después de cada impregnación. De esta forma, se obtuvieron las muestras F, G y H. Para la muestra F la primera impregnación con una solución de 2,0 x

10^{-3} g Pd/ml seguida de dos lavados permitió incorporar 0,1 % de Pd. Este valor es significativamente menor al obtenido sin la etapa de lavado y determina la máxima capacidad de fijación del soporte. Observando la Tabla 3.7 se encuentra que la misma carga de Pd se obtuvo en el catalizador 011, donde la concentración de la solución fue de solo 1×10^{-3} g Pd/ml, pero no se lavó la preparación. Obviamente la carga adicional de Pd resultante de la solución retenida en los poros del soporte disminuye con la concentración de la solución impregnante. Si bien la impregnación seguida de lavado limita la carga de Pd se obtienen catalizadores con mayor dispersión metálica, como se demostrará mediante la caracterización por FTIR.

El bajo número de átomos de Pd retenidos por la alúmina en cada una de las recargas puede estar asociado a factores estéricos por parte del complejo acetil acetato. Si se asume que el grupo orgánico permanece ligado al Pd durante la adsorción y que mantiene su forma anular, el complejo de Pd soportado ocuparía un área de $0,6 \text{ nm}^2$, como lo ha reportado Kenvin et al. [9] para $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$. Esta base justifica que como máximo nuestra alúmina pueda retener un 0,30 % de Pd. Se debe tener en cuenta que parte de este Pd es aportado por la solución que permanece en los poros y no se elimina durante el filtrado.

La limitada capacidad de fijación del Pd también puede estar dada por la presencia de acetilacetona, la cual es liberada durante la impregnación. Según Boitiaux et al [4], la presencia de esta especie adsorbida limita la capacidad de retención de Pd. En un estudio previo de catalizadores Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10], mediante quimisorción de H_2 , FTIR y XPS, se comprobó que la impregnación con solución de $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ ($3,0 \times 10^{-3}$ g Pd/ml) da como resultado una carga de Pd del orden de 0,30 %. De esta cantidad una fracción de aproximadamente 0,1 % está fuertemente fijada al soporte y posee alta dispersión y la fracción restante tiende a formar partículas no interactivas de baja dispersión. Esta situación se traduce en una distribución bimodal del tamaño de partícula, observada por TEM.

3.6 Conclusión.

Podemos concluir que utilizando como soporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y un precursor organometálico se prepararon numerosas muestras de variado contenido metálico y, como se mostrará posteriormente, también se ha logrado modificar la dispersión metálica en un amplio rango. La introducción de etapas de lavado después de la

impregnación permite evitar la deposición de Pd no vinculado al soporte. El efecto de la concentración de la solución de nitrato de Ce en la fijación del promotor no fue investigado, pero los resultados analíticos mostraron que solo una fracción del Ce presente en la solución es retenida.

3.7 Referencias.

- [1] IUPAC; "Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis", 1985.
- [2] J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, M.A. Gutiérrez-Ortiz, M.A. Martín, S. Mendioroz, J.A. Pajares, M.A. Folgado; "Preparation of Catalysts IV" Eds. B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet; Elsevier Sc. Publ. Co., Amsterdam, 1987.
- [3] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catal. Today*, 77, 4, p. 299-314, 2003.
- [4] J. Boiteaux, J. Cosyns y S. Vasudevan, en G. Porcelet, P. Grange y P. Jacobs (Eds.), *Preparation of Catalysts III*, Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, p. 23, 1983.
- [5] C. Neyerts, M. Volpe, *Colloid. Surf. A*, 136, 61, 1998.
- [6] E. Lesage-Rosenberg, G. Vlaic, H. Dexpert, P. Lagarde and E. Freund, *Appl. Catal.*, 22, 211, 1986.
- [7] W. Juszcyk, Z. Karpinski, I. Ratajczkova, Z. Zielinski, L. Sheu and M. Sachtler, *J. Catal.*, 120, 68, 1989.
- [8] A. Pisanu, PhD Thesis, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 1997.
- [9] J. Kevin, M. White and M. Mitchell, *Langmuir* 7, 1198, 1991.
- [10] J. Goetz, M. A. Volpe, A. M. Sica, C. E. Gigola, R. Touroude, *J. Catal.*, 153, 86, 1995.

Capítulo IV: Técnicas experimentales de caracterización.

4.1 Descripción de técnicas de caracterización.

La caracterización físico-química de los catalizadores tiene como objetivo aportar información no solo sobre las características estructurales y texturales de los materiales, sino también sobre la naturaleza de los centros activos.

Diferentes técnicas fueron utilizadas con el fin de conocer la estructura superficial de los catalizadores preparados así como su evolución durante los procesos de pretratamiento y reacción.

Entre las técnicas utilizadas se destacan;

1. El análisis químico realizado por Adsorción Atómica (AA) para determinar el contenido de Pd.
2. El análisis químico por Espectrometría Atómica de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) para determinar la concentración de Ce.
3. La quimisorción de H₂ y CO nos permitió conocer la dispersión de la fase activa y el tamaño medio de las partículas de Pd.
4. La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HTEM) para determinar la distribución de tamaño de las partículas y el estudio de formación de depósitos carbonos.
5. La Reducción a Temperatura Programada (TPR) con H₂ nos permitió evaluar el grado de reducibilidad de los elementos presentes.
6. La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) nos permitió obtener información estructural, superficial, fortaleza de enlace y número de especies activas en el infrarrojo utilizando CO como adsorbato.
7. La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) nos permitió obtener información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de las muestras. También nos proporciona información estructural y del grado de oxidación de los elementos que están siendo examinados, e incluso apreciar las diferencias energéticas según el entorno en el que se encuentre el átomo [1].

8. El análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó para cuantificar la cantidad de depósitos carbonosos de las muestras usadas en reacción.
9. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) y microscopía electrónica de transmisión filtrada en energías (EFTEM).
10. Microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM) y Contraste-Z.

Las últimas dos técnicas de caracterización citadas se utilizaron para efectuar un estudio riguroso de la interacción Pd-Ce, y los resultados de las mismas se encuentran plasmados en el capítulo VIII de esta tesis.

A continuación, se describen en forma sintética cada una de las técnicas empleadas en más detalle y el equipamiento o instrumental utilizado.

4.1.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (AA).

Esta técnica se basa en la medición e interpretación de la radiación electromagnética absorbida, dispersada o emitida por átomos, moléculas u otras especies químicas. Estos fenómenos están asociados con cambios en los estados de energía de las diferentes especies. Por consiguiente, dado que cada especie posee estados energéticos característicos, la espectroscopia puede utilizarse para identificarlas y cuantificarlas.

La espectroscopía constituye la base del análisis espectroquímico, en el que la interacción de la radiación electromagnética con la materia se utiliza para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición de una muestra.

Mediante esta técnica se determinó los contenidos de Pd de los catalizadores utilizados.

4.1.2 Espectrometría Atómica de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES).

La Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma (ICP-AES) es un método de análisis multi-elemental, altamente sensible y preciso para casi la totalidad de los elementos de la tabla periódica (72) y especies en todo tipo de muestras. La elevada temperatura de trabajo (10000 °C) y la alta sensibilidad de las líneas de emisión atómica ofrecen una significativa ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas (Absorción

Atómica y Fluorescencia). Fundamentalmente, se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma.

Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda nos permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos proporcionará la información para poder cuantificarlo.

El ICP permite realizar un barrido simultáneo o secuencial según el tipo de construcción entregando un reporte analítico en solo minutos, a diferencia del proceso analítico del AA que es muy laborioso. Asimismo permite construir curvas de calibración a mayores o menores concentraciones del analito obteniendo excelentes correlaciones concentración versus intensidad (medidos en cuentas por segundo). No requiere de cambio de lámparas, solo ajustes del monocromador cada cierto tiempo. Las longitudes de onda que se manejan dentro del sistema permiten una resolución de hasta 0,5 nm.

En este trabajo, esta técnica se utilizó para determinar los contenidos de Ce de los catalizadores preparados.

4.1.3 Quimisorción de Hidrógeno.

En la quimisorción, a diferencia de la fisisorción, la interacción entre el adsorbato y el adsorbente sólo se produce en centros determinados del catalizador produciéndose la formación de un enlace químico de elevada energía.

Esta especificidad permite emplear esta técnica en la determinación del área metálica de un catalizador cuando se utiliza como adsorbato una molécula, capaz de interaccionar exclusivamente con centros metálicos (en nuestro caso hidrógeno y monóxido de carbono). La adsorción debe realizarse en una condición de trabajo en las que predomine la quimisorción sobre cualquier otro proceso. Para poder utilizar este procedimiento en el cálculo de áreas metálicas es necesario conocer la estequiometría centro metálico-molécula sonda.

A diferencia de los demás elementos del grupo VIII de la tabla periódica, el paladio presenta la particularidad de adsorber y absorber hidrógeno. Cuando este tipo de catalizadores es expuesto a presiones muy bajas de este gas, su superficie se satura con H_2 quimisorbido; al continuar aumentando la presión, el hidrogeno se disuelve dentro del paladio dando lugar a la formación de la fase α -hidruro. A temperatura ambiente, el contenido de hidrogeno de esta fase alcanza su valor limite para $H_{ads}/Pd_b = 0,03$ y se transforma en la fase β -hidruro, cuya estequiometría (H_{ads}/Pd_b) es cercana a 0,60 [2].

La adsorción de hidrogeno a presiones por debajo de la necesaria para la formación de la fase β -hidruro brinda cierta información sobre la superficie del Pd [3]. Sin embargo, Benson et al. [4] demostraron que esta fase se descompone rápidamente en vacío a temperatura ambiente, permitiendo así la separación del hidrógeno reversible (H_{rev}) del adsorbido irreversiblemente (H_{ired}) a mayores presiones. De esta manera, la cantidad de hidrógeno asociado a la superficie de Pd puede estimarse mediante la diferencia entre ambas isothermas; una que contabiliza el consumo total de hidrógeno y otra, luego de la evacuación, que censa la cantidad de hidrógeno reversible. A estos datos hay que sumarle la condición de que un átomo de hidrogeno se adsorbe irreversiblemente por cada átomo de paladio superficial (Pd_s/Pd). No obstante, es importante tener en cuenta que no todo el hidrógeno reversible debe ser atribuido a la formación del β -hidruro, ya que una fracción del mismo puede ser removida durante la evacuación (adsorción débil). Asumiendo una relación $H_{ads}/Pd_b = 0,60$ para la formación del β -hidruro a temperatura ambiente, hasta un 15 % del hidrogeno quimisorbido sobre pequeñas partículas puede ser removido en vacío [5]. Es decir, la relación H_{irev}/Pd_s es algo inferior a la unidad (5-15 % menor) y, por lo tanto, la fracción de paladio expuesta es subestimada. En grandes partículas, la cantidad de hidrogeno débilmente adsorbido es difícil de distinguir debido al alto grado de descomposición del β -hidruro.

Estimar el tamaño de las partículas de paladio a partir de los datos de quimisorción de hidrógeno implica ciertas suposiciones concernientes a la forma de las partículas, la distribución de tamaños y la densidad de átomos superficiales determinados por el tipo y la extensión de los planos cristalográficos expuestos. En general, el tamaño de los cristales de paladio se calcula a partir de la expresión:

$$d_p \text{ (nm)} = 1,12 / (\text{fracción de Pd expuesto}) \quad (4.1)$$

donde se asume partículas hemisféricas y una densidad superficial de $1,27 \times 10^{19}$ átomos de Pd/m² (valor promedio obtenido a partir de los planos de bajo índice de Miller) [3].

4.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HTEM).

En el microscopio electrónico de transmisión la imagen se produce cuando la muestra es atravesada por un haz de electrones. Como los electrones interactúan con la materia más intensamente que los rayos X (o los neutrones), se pueden dispersar mediante pequeños clusters atómicos y también se pueden deflectar convenientemente y enfocarlos mediante campos eléctricos y magnéticos se nos hace posible obtener imágenes amplificadas además de los patrones de difracción. Estos electrones, son producidos por calentamiento, al vacío, de un filamento, en el cátodo, siendo estos electrones acelerados gracias a una diferencia de potencial de entre 40 y 100 kV entre el filamento y el ánodo. La aplicación de la microscopía electrónica en el estudio de un catalizador depende básicamente de estos factores, existiendo hoy en día diferentes tipos de instrumentos que utilizan diversas técnicas de imágenes.

La microscopía de transmisión electrónica en catálisis permite determinar, por observación directa, la distribución de los tamaños de partícula así como también la morfología de las mismas.

A partir de los tamaños leídos en las micrográficas es posible calcular el diámetro promedio volumen-área a través de la ecuación 4.2, que se relaciona directamente con las medidas obtenidas por quimisorción de hidrogeno [3].

$$d_p = \frac{\sum(n_i \cdot d_i^3)}{\sum(n_i \cdot d_i^2)} \quad (4.2)$$

4.1.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica sensible al cambio de estado de oxidación de los elementos presentes en la muestra si éste ocurre en un

rango de temperatura que normalmente se extiende desde 0 °C a 500 – 600 °C. Esta técnica es especialmente útil en el estudio de catalizadores de bajo contenido metálico y altas dispersiones, cuyas características se hallan por debajo de los límites de detección de la mayoría de las técnicas analíticas. Aun cuando muchas experiencias en catálisis demandan condiciones isotérmicas, el estado no estacionario producido por un cambio programado de temperatura puede proveer de información importante acerca del sistema catalítico.

Esta técnica es interesante cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos que se deben reducir para obtener el correspondiente metal, que es la fase activa de un catalizador. La misma nos permite cuantificar el grado de reducción del catalizador, como así también la reducibilidad del precursor catalítico.

La técnica se basa en suponer que la reducibilidad de los metales en la superficie catalítica es función sensible del entorno químico superficial. La reducibilidad se mide comúnmente por el consumo de hidrógeno durante un programa lineal de temperatura; una calcinación previa tiende a mantener separadas aquellas fases identificables por su temperatura de reducción. La aparición de más de un pico en el perfil de reducción indica la heterogeneidad de las especies presentes; diferente estado de oxidación o diferente grado de interacción con el soporte.

4.1.6 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

El principio de funcionamiento de espectroscopía infrarroja se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada especie, por característica de sus enlaces, adsorberá radiación de una o varias longitudes específicas, por lo que podrá ser identificada.

Aplicando FTIR al estudio de moléculas adsorbidas sobre la superficie de las películas se puede obtener información básica sobre: (1) la estructura geométrica de las especies adsorbidas y (2) la constante de fuerza de los enlaces entre especies adsorbidas y átomos de la superficie y de los enlaces entre las especies adsorbidas.

La molécula sonda más utilizada en el FTIR es la molécula de monóxido de Carbono.

Espectroscopía infrarroja de adsorción de CO.

La formación de un enlace entre el CO y el metal de transición es generalmente entendida en términos del modelo de Blyholder [5] que considera un mecanismo donor-aceptor donde el enlace ocurre a través de una transferencia de electrones desde el último orbital molecular lleno del CO (5σ) hacia los orbitales vacíos del metal (esencialmente orbitales d) junto con la retrodonación desde los orbitales del metal hacia los orbitales vacíos de menor energía de la molécula de CO ($2\pi^*$). La transferencia de electrones desde el orbital 5σ no afecta marcadamente la fuerza de unión C-O [6]. Sin embargo, la retrodonación hacia los orbitales $2\pi^*$ tiende a debilitar el enlace, teniendo en cuenta que son orbitales antienlazantes. Por lo tanto, se espera que el resultado neto de la quimisorción sea la debilidad del enlace C-O.

La fuerza de la unión metal-CO depende de la naturaleza del metal, de la orientación cristalográfica de la superficie y de la localización geométrica de las moléculas adsorbidas en un dado plano cristalino. De acuerdo con la teoría de Smoluchowski [7], la retrodonación desde el metal hacia el ligando aumenta en átomos de paladio ubicados en las terrazas de las superficies cristalinas, en tanto que los átomos aislados o protuberantes (en ángulos o bordes o en superficies “abiertas”) poseen un carácter menos donante. Según el modelo de Blyholder [5], un aumento en el número de átomos metálicos coordinados en la molécula de CO da como resultado una disminución de la frecuencia de vibración del enlace C-O como consecuencia de una mayor retrodonación (la unión metal-CO posee un mayor carácter π para altos números de coordinación).

Los espectros de infrarrojos de CO adsorbidos sobre paladio metálico soportado exhiben más de una banda de adsorción. Cada una refleja una frecuencia de vibración distinta del enlace C-O asociada a una fuerza diferente de la unión Pd-CO, indicando que la superficie del metal es heterogénea. Generalmente, se observa una señal estrecha a frecuencias superiores a 2000 cm^{-1} junto con una banda amplia a más baja frecuencias, entre 2000 y 1800 cm^{-1} , que parece estar constituidas por varios picos solapados [8]. La señal a alta frecuencia es usualmente asignada al CO adsorbido en forma lineal, vinculada a un único átomo de paladio superficial, mientras que la banda a bajas frecuencias es atribuida a moléculas de CO múltiplemente coordinadas, es decir, asociadas a más de un átomo de paladio [9, 10].

Por comparación para varios metales, óxidos y zeolitas ion-intercambiadas, Lokov et al. [11] indicó que las frecuencias para M^{+2} -CO es superior a 2170cm^{-1} , M^{+} -CO esta en la región de $2120\text{-}2160\text{ cm}^{-1}$ y M° -CO por debajo de 2100 cm^{-1} .

En la bibliografía existen numerosos estudios IR de CO adsorbido sobre Pd (cristales simples, películas y laminas policristalinas). Los primeros trabajos fueron desarrollados por Eischens et al. [8, 9]. Aunque esos estudios han cubierto un amplio rango de presiones de CO (10^{-5} a 45 torr), siempre fueron encontradas dos bandas características. Una única banda de alta frecuencia, relativamente estrecha, usualmente observada entre 2050 y 2100 cm^{-1} , es típicamente asociada a la molécula de CO adsorbida en forma lineal. Una banda mucho mas ancha y de múltiples picos solapados, a baja frecuencia que se encuentra entre 2000 y 1800 cm^{-1} , se atribuye a CO múltiplemente coordinado (como CO enlazado en forma puente). En catalizadores de Pd soportado, la banda de baja frecuencia es generalmente la más dominante de las dos señales. Han sido reportados cambios en las densidades relativas como consecuencias de las diferencias de soporte y tamaño de cristales de metal [12].

En la Tabla 4.1 se resumen las bandas IR atribuidas a las diferentes especies para CO adsorbido sobre catalizadores de Pd [12].

Tabla 4.1. Bandas de adsorción (FTIR) de CO sobre catalizadores de Pd [12].

Banda (cm^{-1})	Asignación
2235-2245, 2210-2195	Al^{+3} - CO
2160-2145	Pd^{+2} - CO
2135-2110	Pd^{+} - CO
2100-2050	Pd° - CO
1995-1975	
1960-1925	
1890-1870	

Teniendo en cuenta que las pequeñas partículas metálicas poseen un elevado número de átomos de baja coordinación, donde la retrodonación es menor, es esperable que la especie de CO lineal prevalezca en catalizadores de alta dispersión.

4.1.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La utilización de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, de sus siglas en inglés) es el método más utilizado para determinar la composición química de superficies sólidas. Desarrollada por el Premio Nobel K. Siegbahn y colaboradores [13] hacia finales de la década del 60, fue originalmente llamada espectroscopía electrónica para el análisis químico (ESCA, de sus siglas en inglés). La muestra, irradiada por rayos X blandos (típicamente de 1 a 3 keV), emite electrones que son analizados en energía para dar un espectro en el que se observan picos discretos correspondientes a la ionización de los orbitales atómicos cercanos al núcleo. De esta forma, los electrones analizados provienen de los átomos más próximos a la superficie (de entre 10 a 50 Å desde la superficie). El análisis de la energía espectral de los picos, su intensidad y su estructura son usados para deducir la composición y el estado químico de las especies superficiales de la muestra bajo análisis. Todos los elementos a excepción del hidrógeno y el helio pueden ser detectados con una sensibilidad inferior a la sub-monocapa.

La preparación de la muestra es fundamental para que lo que se mida sea representativo de la muestra bajo estudio. Las superficies se pueden contaminar o modificar por reacciones con el entorno y el resultado de un estudio XPS puede originar confusión. Por esto, la preparación y manipulación de la muestra es importante en los estudios por XPS. Hay que mencionar que al emitir los electrones, la muestra queda cargada positivamente aunque el soporte esté conectado a tierra. Puesto que el voltaje que se desarrolla depende de la conductividad de la muestra (y otros factores) las energías que se detectan están sujetas a una desviación que hay que calibrar. Este paso se conoce como calibración del cero de energía y es un problema muy difícil de corregir con exactitud.

4.1.8 Análisis termogravimétrico (TGA).

La Termogravimetría se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa.

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada. La temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

4.1.9 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) y microscopía electrónica de transmisión filtrada en energías (EFTEM).

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) se basa en la idea general de que los electrones incidentes interactúan con una muestra, algunos perdiendo su energía (scattering inelástico). Específicamente, los electrones primarios pierden su energía transmitiéndosela al material, excitando a los electrones de la muestra a estados de energías superiores.

La medida de la energía distribuida de este scattering de los electrones conduce al llamado espectro de pérdida de energía (espectro EEL). Este espectro puede ser usado para analizar la estructura electrónica de los átomos de la muestra, que también revela los detalles de la naturaleza de estos átomos, su vinculación y distribuciones vecinas más cercanas, y su respuesta dieléctrica.

Los electrones que penetran en un sólido interaccionan con sus átomos vía fuerzas electrostáticas. Como resultado, algunos de los electrones son dispersados elásticamente, la dirección de su momento cambia y en algunos casos transfieren inelásticamente una cantidad apreciable de energía a la muestra. Algunos procesos inelásticos se pueden entender como la excitación de un único electrón a otro orbital de números cuánticos más elevados, en términos de la teoría de bandas, a un nivel de energía más alto. El electrón primario cede una energía característica de la diferencia de energías entre los niveles. El haz transmitido se puede focalizar en un espectrómetro de alta resolución, que separa los electrones de acuerdo con su energía cinética, y produce

un espectro de pérdidas de energía de electrones, que muestra la intensidad dispersada en función de la cantidad de pérdida de energía cinética del electrón rápido [14].

EELS es una técnica de caracterización que estudia el movimiento vibracional de átomos y moléculas en y cerca de la superficie, mediante el análisis del espectro de energía de electrones de baja energía que son esparcidos desde dicha superficie.

El principio físico de funcionamiento es el siguiente: A altas energías, el haz transmitido contiene electrones dispersados inelásticamente cuya energía ha sido disminuida en cantidades correspondientes a la frecuencia de absorción característica del sólido. A energías menores, el haz reflejado es monitoreado buscando las mismas transiciones. Los electrones sufren colisiones inelásticas. Las energías con las que salen los electrones reflejados nos hablan de la composición y características de la muestra.

Como ventajas de esta técnica podemos enumerar que: La principal característica de los espectros obtenidos es que se pueden observar los plasmones de volumen y de superficie. Existen fórmulas para encontrar con la distancia entre plasmones y el área bajo la curva las propiedades ópticas de las muestras analizadas. Técnica para análisis superficial ($\sim 10 \text{ \AA}$ dentro).

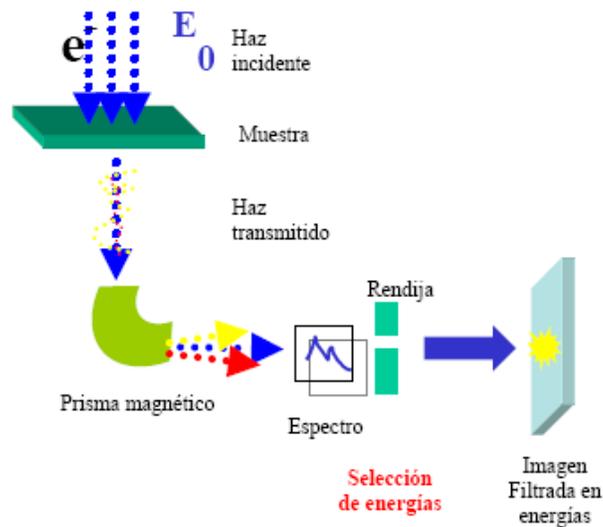


Figura 4.1: Esquema de funcionamiento del espectrómetro de pérdida de energía de electrones (EELS) y del filtro de energías post columna (GIF) para la obtención de imágenes filtradas.

Un microscopio electrónico con un filtro de energías, como el que se esquematiza en la Figura 4.1, proporciona información sobre la distribución espacial de

un elemento seleccionando una pérdida de energía de los electrones característica de las excitaciones típicas de los niveles de dicho elemento. Seleccionado los electrones en una ventana de energías típicas de la línea deseada de un elemento químico se puede formar una imagen, que muestre la distribución bidimensional del elemento específico (“elemental mapping”). Esta técnica requiere adquirir dos imágenes, una antes y otra después del borde de absorción. Una forma de extraer información cualitativa sobre la distribución espacial del elemento es dividir una imagen, punto a punto, por la otra (“jump-ratio images”) [15-17]. Con esta técnica se eliminan los efectos debidos a variaciones del espesor de la muestra y a la orientación cristalina, por lo que resulta muy adecuada para estudiar la composición química con resolución nanométrica a grandes escalas laterales.

4.1.10 Microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM) y Contraste-Z.

Un microscopio electrónico de transmisión con barrido (STEM) se construye partiendo de un microscopio de transmisión al que se acopla un sistema de bobinas deflectoras, que permiten barrer el haz sobre la superficie de la muestra. Así se obtiene una sonda de electrones muy focalizada que atraviesa la muestra, generando distintas señales se pueden detectar y monitorizar en función de la posición del haz. El STEM es pues un aparato muy versátil que combina la alta resolución de un microscopio convencional con las posibilidades, tanto de formación de imagen como de análisis (microanálisis, espectroscopía, etc.) de un microscopio de barrido.

Un microscopio electrónico de transmisión con barrido (STEM) difiere de uno TEM convencional en que la mayor parte de la óptica actúa sobre el haz antes de que este atraviese la muestra. El diagrama de un STEM se muestra en la Figura 4.2. La trayectoria de los electrones se invierte, y el orden de las lentes también. De esta manera se consigue focalizar mucho el haz de electrones, hasta diámetros del orden de pocos Angstroms (2,2 - 1,6 Å). Es imprescindible que la fuente de electrones sea capaz de dar una intensidad de corriente elevada en un haz tan fino, ya que para producir un nivel de señal razonable es necesario que el número de electrones dispersados por cada punto de la muestra sea grande, lo que se traduce en la necesidad de emplear filamentos de emisión de campo.

La configuración del STEM le da una versatilidad enorme, dados los diferentes tipos de señales que se pueden generar cuando el haz incidente atraviesa la muestra, detectables bajo geometrías convenientes. Valga como ejemplo la técnica de Contraste-Z, mediante un detector anular de campo oscuro geoméricamente grande se detecta la señal de los electrones dispersados a ángulos altos. Estos electrones en su mayoría han sido dispersados elásticamente por los núcleos atómicos (scattering Rutherford), por lo que llevan información sobre el número atómico Z del átomo que los dispersó. Con esta señal en un STEM se puede formar una imagen directa de la distribución atómica, en que los átomos pesados aparecerán brillantes, mientras que los ligeros aparecerán más oscuros [18]. Este tipo de imágenes proporcionan un contraste directo de la distribución atómica en la red cristalina con una resolución del tamaño del haz, esto es del orden de $2,2 - 1,6 \text{ \AA}$, y no precisan de una interpretación posterior.

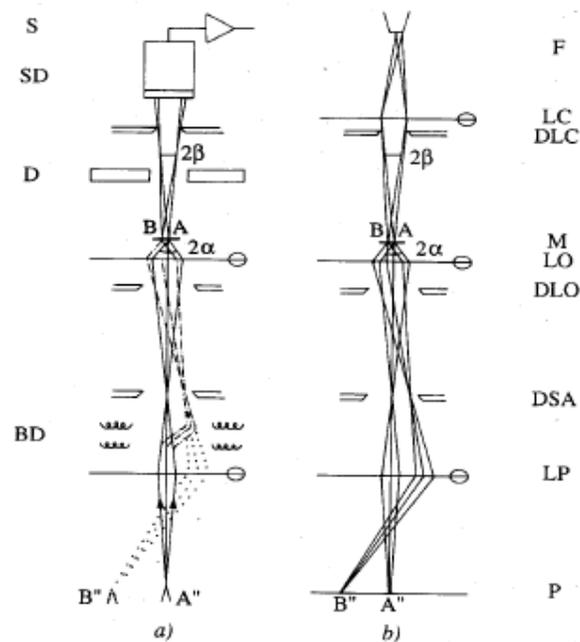


Figura 4.2: Diagrama de a) Microscopio electrónico de transmisión con barrido, b) microscopio electrónico de transmisión convencional. (F: filamento; LC: lente condensadora; DLC: apertura lente condensadora; M: muestra; LO: lente objetivo; DLO: apertura lente objetivo; DSA: apertura de selección de área; LP: lente proyectora; P: pantalla; BD: bobinas deflectoras; D: detector anular; SD: sistema de detección; S: salida a un amplificador)

4.2 Equipo experimental y condiciones de operación.

4.2.1 AA.

La determinación del contenido de Pd en muestras de los catalizadores se realizó mediante un análisis que consiste en la extracción del elemento de interés por medio del ataque con una mezcla de HCl y NO_3H . Este procedimiento se repite dependiendo de la concentración estimada de Pd. La solución obtenida se evapora a sequedad y se retoma con ácido HCl concentrado filtrándola para asegurar una solución límpida. La lectura de la concentración de Pd se realizó en un equipo de adsorción atómica IL 551 y el resultado se comparó con los correspondientes a una solución patrón de Pd.

4.2.2 ICP.

La determinación del contenido de Ce se inició con un procedimiento de extracción similar al utilizado para el Pd. En este caso la lectura de la concentración de Ce se realiza en el laboratorio de análisis químicos del Departamento de Agronomía de la Universidad Nacional del Sur (LANAQUI) mediante un espectrómetro ICP-OES Shimadzu 9000 acoplado a un nebulizador ultrasónico UAG-1.

4.2.3 Quimisorción de H_2 .

Las medidas de quimisorción de hidrógeno se llevaron a cabo a 25 °C en un equipo volumétrico convencional equipado con una bomba difusora (Edwards Modelo E02), trampa de nitrógeno líquido, para evitar la retrodifusión del vapor de aceite y conectada en serie a una bomba mecánica (Sargent Welch), que permite un vacío final del orden del 10^{-5} torr. El sistema está provisto, además de un manómetro electrónico (MKS Baratron) operable en el rango 0-100 torr. Se utiliza un baño de agua termostatzado para mantener constante la temperatura de la muestra durante la medición de las isothermas, y un horno eléctrico con un controlador de temperatura, para la realización de pretratamientos in situ. El hidrógeno utilizado se obtuvo a partir de un generador electrolítico purificado mediante membrana de paladio.

Las muestras fueron pretratadas en flujo de hidrogeno a 300 °C por una hora, evacuadas a esta temperatura durante 20- 24 horas y, posteriormente, enfriadas en vacío a 25 °C. De esta forma, se midieron dos isotermas siguiendo el método descrito por Benson et al. [4]. La segunda isoterma se obtuvo luego de 30 minutos de evacuación a 25 °C. La fracción expuesta de paladio (o dispersión metálica) fue calculada a partir de la diferencia entre las dos isotermas, extrapoladas a presión nula, asumiendo una estequiometría de adsorción unitaria, es decir, $H_{\text{irrev}}/P_{\text{d}_s} = 1$.

4.2.4 TEM; HRTEM.

El diámetro promedio de las partículas de Pd y la distribución de tamaños de las mismas fueron determinados empleando un microscopio electrónico de transmisión JEOL 100 CX a 100 kV con una magnificación de x100000 y una resolución de 3 Å (CCT-Conicet B. Blanca).

Muestras frescas y usadas fueron caracterizadas mediante TEM a fin de observar la distribución de tamaño de partículas. La muestra previamente reducida fue molida y dispersada en agua destilada, observándose al microscopio aproximadamente 150 partículas. Una gota de esta suspensión fue colocada sobre grillas de Cu (mesh 200) provistas de un film de Formvar.

Las formaciones carbonosas fueron estudiadas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en un microscopio Philips CM200 UT, operando a 200 kV y temperatura ambiente. Esta tarea estuvo a cargo del Dr. Manuel S. Moreno y fue realizada en el Centro Atómico Bariloche. El catalizador fue dispersado en ultra sonido y colocado sobre una película delgada de C amorfo.

4.2.5 TPR.

Las experiencias se llevaron a cabo en un reactor de vidrio pyrex (tubo ¼") ubicado en el interior de un horno vertical operable hasta 550 °C, conectado a un programador de temperatura (μ Data-Trak, modelo 73211), provisto de un serpentín de enfriamiento.

El gas reductor consistió en una mezcla compuesta por un 5 % de H_2 en Ar. El caudal se ajustó con un controlador electrónico de flujo másico (Matheson, modelo 8240).

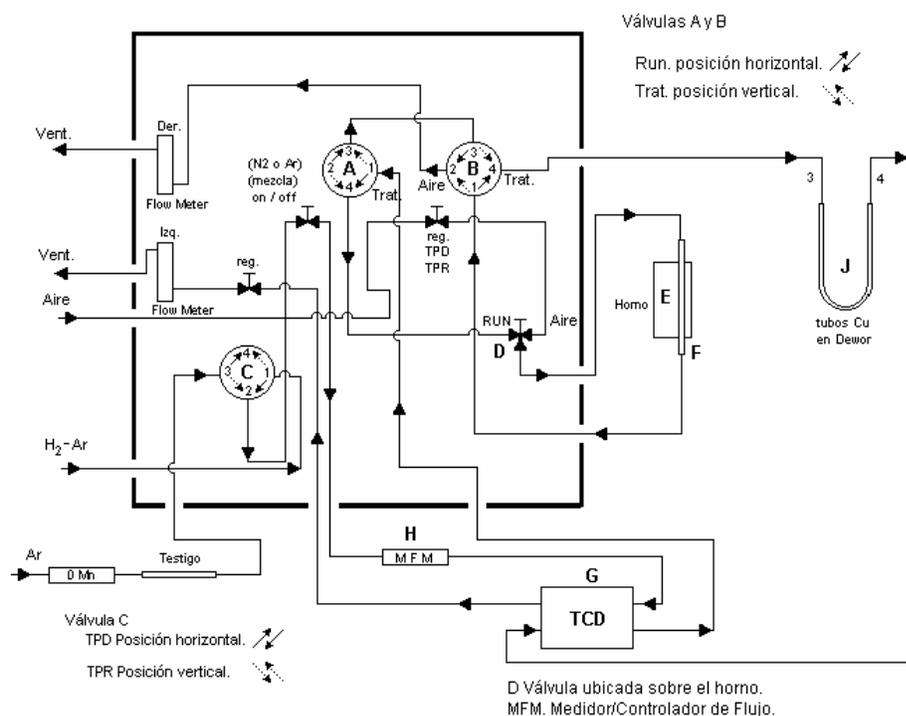


Figura 4.3: Diagrama esquemático de los componentes del sistema utilizado en los estudios por TPR.

El sistema permite además tratamientos in situ en aire y/o argón. Todos los gases empleados fueron de calidad certificada (AGA o Matheson, 99,99 % de pureza), deshumidificados a través de lechos de tamiz molecular 13X.

La variación de la concentración de H_2 fue sensada por un detector de conductividad térmica (Gow-Mac, modelo 10-952). El agua generada durante las experiencias de TPR fue eliminada haciendo circular el gas efluente del reactor a través de un lecho de tamiz molecular 13X. La temperatura de la muestra y la diferencia de conductividad térmica fueron registradas simultáneamente obteniendo así perfiles de consumos de H_2 en función de la temperatura. La cuantificación de los mismos se llevó a cabo considerando que tiene lugar la reacción 4.3; la calibración se efectuó a partir de la reducción con CuO (apéndice II).



Las condiciones experimentales utilizadas fueron las siguientes:

- La cantidad de muestra fue de aproximadamente 100 mg.
- Oxidación de la muestra con aire calentando desde 293 K hasta 623 K con una rampa de $7,78 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, manteniendo la temperatura en 623 K durante 15 minutos.
- Enfriamiento hasta temperatura ambiente en Ar (haciendo circular aire por un serpentín de Cu).
- Enfriamiento por debajo de 273 K (aproximadamente 233 K) en flujo de Ar, rociando el horno con nitrógeno líquido para prevenir la reducción de la muestra en contacto con H_2/Ar .
- Reducción con H_2/Ar al 5 % mediante una rampa de 233 K a 773 K a $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ seguida de operación isotérmica a 773 K.

4.2.6 FTIR.

Las medidas se llevaron a cabo en un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (Nicolet 20 DXB) con una resolución de 4 cm^{-1} , provisto de una cámara de acero inoxidable con ventanas de CaF_2 , que permite la realización de pretratamientos in situ. La cámara se halla acoplada a un sistema de alto vacío, compuesto por una bomba turbo-molecular conectada en serie a una bomba mecánica, que permite una presión final de 10^{-6} torr.

Los gases utilizados para las moléculas de prueba (CO) fueron de calidad certificada (Matheson, 99,99 % de pureza) y se introdujeron a la cámara a través de una válvula de pérdida controlada. La presión del sistema fue medida empleando un manómetro electrónico (MKS Baraton) operable en el rango 0-10 torr.

Todos los gases empleados en los pretratamientos (aire, H_2 , He) fueron de alta pureza, provistos por AGA o Matheson; en el caso particular del hidrógeno, el mismo fue generado electrolíticamente y purificado a través de una membrana de Pd.

Aproximadamente 60 mg. de muestra fueron molidos y prensados en discos de 10 mm de diámetro ($7 \text{ ton}/\text{cm}^2$). La preparación se realizó mediante una suave molienda en un mortero de ágata. Las muestras fueron introducidas a la cámara del instrumento y

tratadas en flujo de aire seguido de H₂ a 300 °C por 30 minutos y enfriadas en vacío hasta temperatura ambiente. Previo a la introducción del CO se registró un espectro de la superficie reducida para ser usado como referencia. Las muestras fueron puestas en contacto con CO a temperatura ambiente y a una presión de 1 a 5 torr, para asegurar el cubrimiento total de la superficie del paladio. Los espectros fueron registrados luego de 2 minutos de contacto. Finalmente, las muestras fueron evacuadas y nuevos espectros fueron registrados tras 2 minutos de vacío. Las bandas correspondientes al CO adsorbido fueron obtenidas a partir de la relación entre el espectro de la muestra y el espectro de referencia.

4.2.7 XPS.

Las medidas de XPS fueron hechas en un espectrómetro de la PHI 548 dotado con una precámara para la aceptación y el tratamiento térmico de muestras in situ, utilizando como radiación incidente AlK α de 1486.6 eV a 250 W, 20 mA, y PE = 50 eV.

El análisis de XPS fue hecho en dos etapas. En la primera, la muestra fue oxidada en flujo del aire cromatográfico a 573 K por 1 hora, enfriada a temperatura ambiente y, en la precámara, evacuada hasta los 2×10^{-7} torr. Después ésta, la muestra fue reducida en flujo del hidrógeno (de pureza elevada) a 573 K por 1 hora y enfriada hasta temperatura ambiente. Cuando la pre-cámara fue evacuada hasta los 2×10^{-7} torr, la muestra fue transferida al compartimiento principal para el análisis. La presión en el compartimiento del análisis era menor a 5×10^{-10} torr.

Para tener en cuenta el cambio provocado por los efectos de la carga eléctrica de la muestra, fue tomada como referencia la energía de enlace del Al 2p fijada a 74.0 eV. Los espectros para O 1s, N 1s, C 1s, Al 2p, Pd 3d y V 2p fueron obtenidos. Debido a la baja concentración del paladio respecto al área del substrato, se hicieron 100 barridos para obtener una relación señal/ruido adecuada para el análisis. La deconvolución de los espectros fue hecha con el programa XPSPEAK Ver. 4.1, usando substracción del fondo tipo Shirley y funciones suma asimétricas Gaussianas-Lorentzian para el fito de los picos. Las energías de enlace obtenidas, fueron determinadas con una precisión del $\pm 0,5$ eV. Los valores de los cocientes atómicos fueron hechos con las

áreas de picos después de la substracción del fondo y corregidos por los correspondientes factores atómicos con un error aproximado del 20 %.

4.2.8 TGA.

La pérdida de peso en función de la temperatura se determinó en un analizador termogravimétrico Perkin-Elmer TGS-2 utilizando una masa de catalizador de 20 – 30 mg. Se efectuó un calentamiento en aire incrementando la temperatura linealmente a razón de 10 °C por minuto desde temperatura ambiente hasta 750 °C. El inicio de la combustión de los residuos carbonosos se detectó a 500 – 550 °C y finalizó a 650 °C.

4.2.9 EELS, EFTEM y STEM y contraste-Z.

Las muestras para los estudios de microscopía electrónica estuvieron preparadas por dispersión ultrasónica de polvo del catalizador en alcohol y la colocación de la dispersión en una rejilla llena de agujeros cubierta por carbón de cobre. El microscopio Tecnai F20(G²) fue usado para trazar un mapa de elemental, y un microscopio JEOL 2200 FS fue usado para la imagen de contraste de z, la difracción paralela de nanorayos, y la espectroscopia de pérdida de energía de los electrones (EELS). Ambos microscopios fueron operados a 200 kV, y las muestras fueron examinadas en la temperatura ambiente. Se realizó difracción paralela de nanorayos (NBD) utilizando una sonda de 30 nm operando el microscopio en modo de lente libre. El mapeo elemental de Ce fue hecho usando el método three-window background-subtraction [14]. Una apertura de objetivo definiendo una colección semiángular de ~ 4 mrad fue usada para proporcionar una resolución espacial cercana óptima para la imagen filtrada por energía. Tres imágenes de pérdida de energía fueron adquiridas usando un ancho de ventana de energía de 30 eV, una justo encima del borde de 883 eV del Ce M_{4,5} (centrado en 898 eV) y dos debajo del borde (en 828 y 858 eV). Para las medidas de EELS se utilizó un rayo enfocado de 0,5 nm de diámetro.

La resolución energética del espectro de pérdida de energía, definida por el ancho máximo a la mitad del pico de pérdida cero (FWHM), fue aproximadamente de 1 eV. Ya que una imagen de contraste-Z es formada por la detección de los electrones que han sufrido la dispersión de Rutherford, la intensidad es aproximadamente proporcional

a Z^2 . Para el catalizador bajo estudio esto implicó que el contraste de imagen es sumamente sensible a la presencia de partículas o clusters de Pd y de Ce (alto Z).

4.3 Referencias.

- [1] <http://www.lasurface.com>
- [2] P. Aben, "Palladium areas in supported catalysts: Determination of palladium surface areas in supported catalysts by means of hydrogen chemisorption". J. Catal. 10 224, 1968.
- [3] J. Anderson and K. Pratt, "Introduction to characterization and testing of catalysts", p. 55, 1985.
- [4] J. Benson, H. Hwang, M. Boudart, J. Catal. 30, 146, 1973.
- [5] G. Blyholder and M. Allen, J. Am. Chem. Soc. 3158, 1969.
- [6] G. Doyen and G. Ertl, "Theory of carbon monoxide chemisorption on transition metals". Surf. Sci. 43, 197, 1974.
- [7] R. Smoluchowski, Phys. Rev. 60, 661, 1941.
- [8] R. Eischens and W. Pliskin, "The Infrared Spectra of Adsorbed Molecules". Adv. Catal. 10, 1, 1958.
- [9] R. Eischens, S Francis and W. Plinskin, J. Phys. Chem. 60, 194, 1956.
- [10] A. Bradshaw and M. Hoffmann, Surf. Sci. 72, 513, 1978.
- [11] Y. Lokhov and A. Davydov, Kinet. Katal. 21, 1093, 1980.
- [12] D. Tessier, A. Rakai, F. Bozon-verduraz, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88(5) 741, 1992.
- [13] K. Siegbahn; Sci., 217 111, 1982.
- [14] R. F. Egerton, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2nd ed. Plenum, New York, 1996.
- [15] O.L. Krivanek, M.K. Kundman, K. Kimoto. J. Microsc. 180, 277, 1995.
- [16] W.Grogger, F.Hoffer, P.Warbichler, G.Kothleiner. Microsc.Microanal. 6, 161, 2000.
- [17] O. L. Krivanek, A. J. Gubbens, M. K. Kundmann, G. C. Carpenter, in Proc. 51st Annual Meeting Microsc. Soc. Am., eds. G. W. Bailey & C. L. Rieder (San Francisco Press, San Francisco) 586, 1993.

[18] S.J. Pennycook, P.D. Nellist. "Impact of electron and Scanning Probe Microscopy on Materials Research" pp 161-207. Kluwer Academic Publishers (Holanda), 1999.

Capítulo V: Resultados de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de las muestras cuya preparación se desarrolló en el Capítulo III.

5.1 Resultados de la caracterización por AA, Quimisorción de H₂ y TEM.

Tabla 5.1: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Pd/ α -Al₂O₃.

Catalizador	% Pd	Tamaño partícula (mm)	H/Pd	Tamaño de partícula de Pd	
				H/Pd (nm)	TEM (nm)
D1-0	0,95	0,36	0,18	6,20	12,80
D1-1	0,95	0,36	0,13	8,62	-----
D1-2	0,95	0,36	0,14	8,00	-----
D1-5	0,95	0,36	0,06	18,70	24,50
D1-7	0,95	0,36	0,07	16,00	-----
E-0	0,87	0,36	-----	-----	-----
D2-0	0,42	0,84 – 1,19	0,41*	2,70	6,35
ESFE-0	0,98	2,00 – 4,00	-----	-----	-----
F-0	0,49	0,33	0,25	4,48	-----
G-0	0,63	0,33	0,20	5,60	7,00
H-0	0,37	0,33	0,35	3,20	4,00
011-0	0,11	0,84 – 1,19	0,78	1,44	5,70

*Estimado a partir del espectro FTIR de CO adsorbido

En la Tabla 5.1 se presenta el tamaño de las partículas de material soporte, determinada por el grado de molienda del material comercial, los contenidos de Pd, los resultados de quimisorción de H₂ (H/Pd_{irr}) y el valor medio de tamaño de partícula determinado por quimisorción y TEM. En la Tabla 5.2 se muestran similares resultados para las muestras dopadas con Ce. La distribución de tamaño de partícula de las

muestras caracterizadas por TEM se resume en el Anexo II. Por otra parte el Anexo III muestra como ejemplo algunas de las isotermas de quimisorción de H₂.

Tabla 5.2: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores dopados con Ce.

Catalizador	% Ce	Tamaño partícula (nm)	H/Pd	Tamaño de partícula de Pd	
				H/Pd (nm)	TEM (nm)
D1-3	0,47	0,36	0,14	8,0	16,0
D1-4	0,47	0,36	0,21	5,3	13,5
D1-6	0,47	0,36	0,10	11,2	-----
D1-8	0,31	0,36	0,06	-----	-----
D1-9	0,33	0,36	0,15	7,5	14,0
D1-10	0,50	0,36	0,07	-----	-----
D1-11	2,50*	0,36	0,075	15,0	14,0
E-1	0,52	0,36	-----	-----	-----
E-2	0,90	0,36	-----	-----	-----
ESFE-1	0,50*	2,00 – 4,00	-----	-----	-----
ESPE-2	0,50*	2,00 – 4,00	-----	-----	-----
F-1	0,60*	0,33	-----	-----	-----
G-1	0,60*	0,33	-----	-----	-----
G-2	1,20*	0,33	-----	-----	-----
G-3	2,00*	0,33	-----	-----	-----
011-1	0,60*	0,84 – 1,19	-----	-----	-----
011-2	1,20*	0,84 – 1,19	-----	-----	-----

* Valores nominales. No se cuantificó el contenido de Ce por ICP.

La cantidad de Pd de los catalizadores de la serie D1, E y ESFE fue similar a la empleada en otros estudios de catalizadores de Pt [1, 2] y Rh [3, 4]. Las restantes muestras poseen contenidos de Pd inferiores a 0,5 %. El tamaño promedio de los cristalitas de Pd medido por TEM fue en general más grande que el determinado a partir de las medidas de quimisorción, lo que se atribuye a la dificultad del microscopio electrónico para observar partículas por debajo de 1 nm. En un estudio anterior [5]

realizado con un instrumento de mayor resolución se encontró una distribución de tamaño de partícula bimodal para un catalizador Pd(0,5 %)/ α -Al₂O₃ preparado según el procedimiento de recarga. Comparando los resultados obtenidos con los catalizadores D1-0 y D1-5 se observa que hay una mayor aproximación entre los resultados de quimisorción y TEM cuando el tamaño medio aumenta.

Para los catalizadores con cerio solo fue medida la dispersión de los catalizadores provenientes de la serie D1, y estos en su mayoría poseen baja dispersión. En presencia de Ce la disminución de la fracción de Pd expuesta de los catalizadores D1-3, D1-4 y D1-9 no es tan importante a pesar de los tratamientos a alta temperatura, lo que parece indicar que el promotor atenúa el proceso de sinterizado. En base a estos resultados y en particular por la coincidencia del tamaño medio determinado por TEM y quimisorción para la muestra D1-11, se descarta el cubrimiento de las partículas de Pd por Ce. Sin embargo, en virtud del notable efecto del promotor sobre la actividad catalítica, como se muestra en el Capítulo VI, cabe suponer que este se localiza en proximidad o en contacto con las partículas de Pd.

Se puede observar en la Tabla 5.1 que el conjunto de catalizadores de Pd puede separarse en dos grupos; aquellos con contenido de Pd cercano al 1 % que poseen una dispersión metálica ≤ 20 % y los restantes con un contenido menor al 0,7 % y dispersión > 20 %. Esta diferencia surge como consecuencia de cambios en el método de preparación. El método de impregnación húmeda por recarga tradicional conduce a catalizadores de mayor contenido de Pd mientras que al efectuar lavados la concentración final de Pd obtenida fue inferior a 0,7 %, como se mencionó en el Capítulo III. Por esta razón hemos analizado los resultados de la caracterización efectuada por FTIR, XPS y TPR haciendo referencia a;

1. Catalizadores de Pd y Ce-Pd de baja dispersión ($(H/Pd)_{irr} < 0,2$).
2. Catalizadores de Pd y Ce-Pd de alta dispersión ($(H/Pd)_{irr} \geq 0,2$).

5.2 Catalizadores con baja dispersión ($(H/Pd)_{irr} < 0,2$).

Este grupo incluye los catalizadores con contenido de Pd superior al 0,7 %;

- Serie D1.
- Catalizador E.
- Catalizador ESFE.

5.2.1 Catalizadores de la Serie D1.

Como se menciona en la sección de preparación de muestras el catalizador base de esta serie es el catalizador D1-0. A partir de él y por tratamientos térmicos y/o adición de cerio se obtuvieron los restantes catalizadores de la serie.

5.2.1.1 Caracterización de la Serie D1 mediante FTIR.

Muestras de los catalizadores fueron caracterizadas por espectroscopia FTIR de CO adsorbido. Pastillas de 20-50 mg fueron tratadas en flujo de H₂, evacuadas a 300 °C, enfriadas a T.A. y expuestas a una presión de 1 torr de CO para obtener a continuación los espectros correspondientes a las especies adsorbidas. La relación existente entre las áreas de los picos característicos de la adsorción de CO sobre Pd permite efectuar una estimación de la dispersión metálica.

En las Figuras 5.1 y 5.2 se muestran los resultados de la adsorción de 1 torr de CO sobre las muestras D1-0 y D1-5 respectivamente. Ambas muestras presentan una banda debida a la adsorción lineal del CO que se localiza entre 2080-2095 cm⁻¹ y otra que surge de la coordinación múltiple del CO sobre la superficie de Pd que se sitúa entre 2000 y 1800 cm⁻¹ [11]. Esta banda ancha está parcialmente resuelta con un pico en $\cong 1980$ cm⁻¹ y otro en $\cong 1930$ cm⁻¹ atribuidos a la adsorción de CO en los planos Pd(100) y Pd(111) respectivamente.

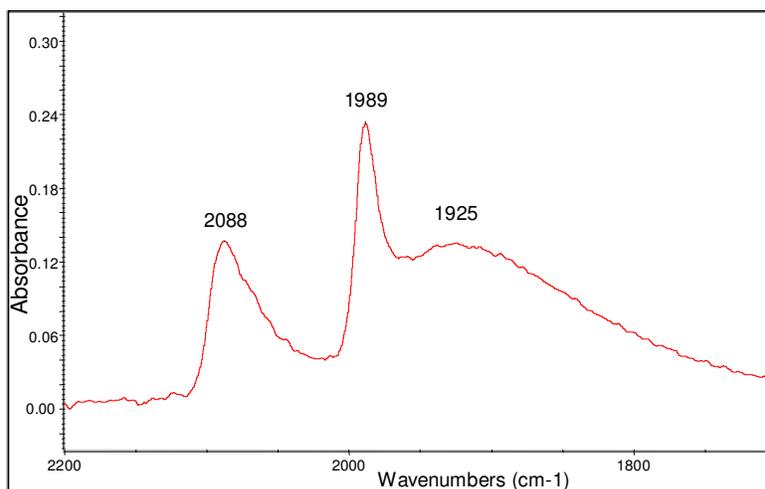


Figura 5.1: Adsorción de 1 torr de CO sobre el catalizador D1-0.

Comparando los espectros se observa el efecto de tratamientos térmicos de calcinación y reducción a alta temperatura sobre las partículas de Pd. Se observa una fuerte reducción de la intensidad de la banda lineal y el crecimiento de la banda correspondiente a CO múltiplemente coordinado. Este comportamiento esta de acuerdo con los resultados de quimisorción y TEM presentados en la Tabla 5.1.

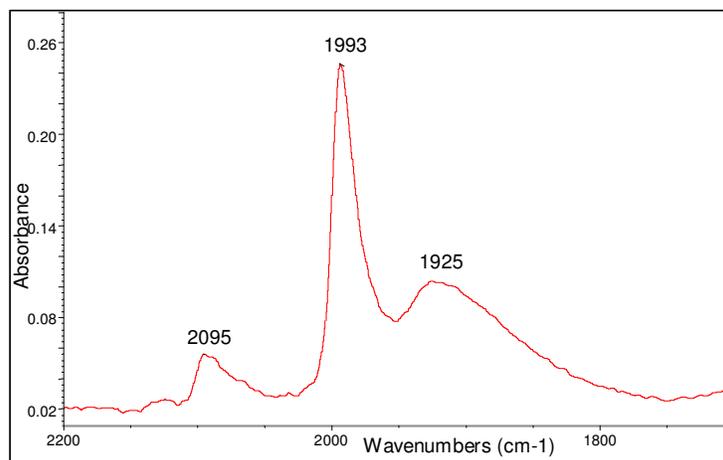


Figura 5.2: Adsorción de 1 torr de CO sobre el catalizador D1-5.

En la Figura 5.3 se comparan los espectros de las muestras D1-3 y D1-9, ambas con Ce. Estas muestras difieren en la temperatura de calcinación (736 y 500 °C respectivamente) posterior al agregado de Ce y en el contenido de Ce (0,47 y 0,33 % respectivamente). En comparación, los catalizadores mostrados en la Figura 5.3, no muestran cambios de frecuencia lo que nos lleva a descartar una interacción de carácter electrónico. Sin embargo, el agregado de Ce produce una apreciable atenuación de la banda asignada a la adsorción de CO en el plano (111), lo que indicaría la deposición de Ce sobre el mismo. La reducción de la señal es mayor en el espectro de la muestra D1-3 donde el contenido de Ce es más alto.

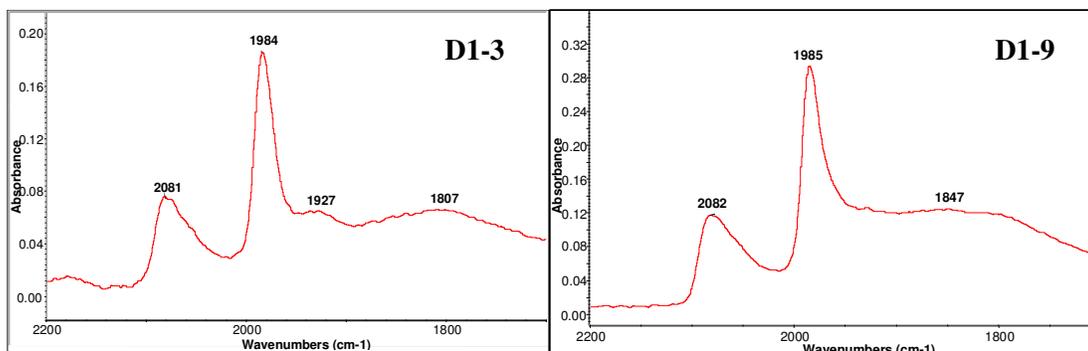


Figura 5.3: Adsorción de 1 torr de CO sobre los catalizadores D1-3 y D1-9.

En la Figura 5.4 se presenta el espectro de adsorción de CO sobre la muestra D1-11, que contiene 2,5 % de Ce. Al igual que las muestras D1-3 y D1-9 este catalizador no muestra cambios importantes en la intensidad o frecuencia de la banda lineal. La banda correspondiente a la adsorción puente se desplazo ligeramente, desde 1984 a 1979 cm^{-1} . Por otra parte, la banda de baja frecuencia que normalmente aparece en 1930 cm^{-1} está muy atenuada, comportamiento similar al de los catalizadores D1-3 y D1-9.

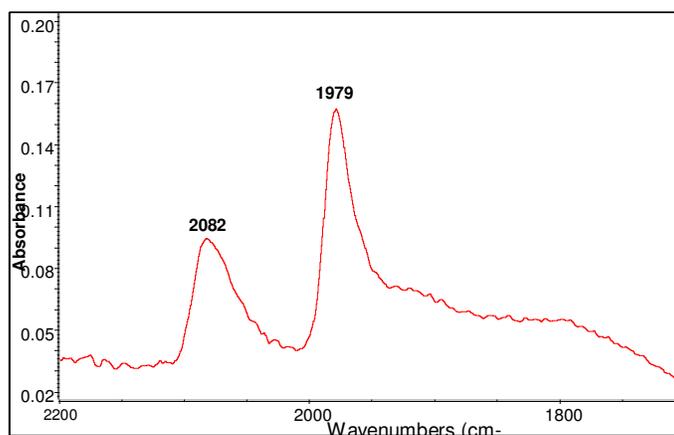


Figura 5.4: Adsorción de 1 torr de CO sobre el catalizador D1-11.

5.2.1.2 Caracterización de la Serie D1 mediante TPR.

Los resultados de la caracterización a través de esta técnica se muestran en la Figuras 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8.

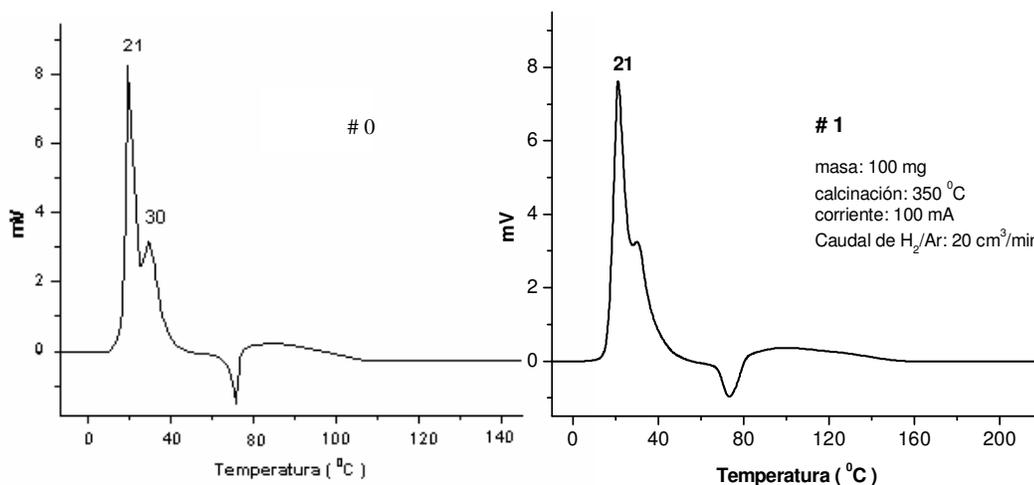


Figura 5.5: Estudio por TPR de los catalizadores D1-0 y D1-1.

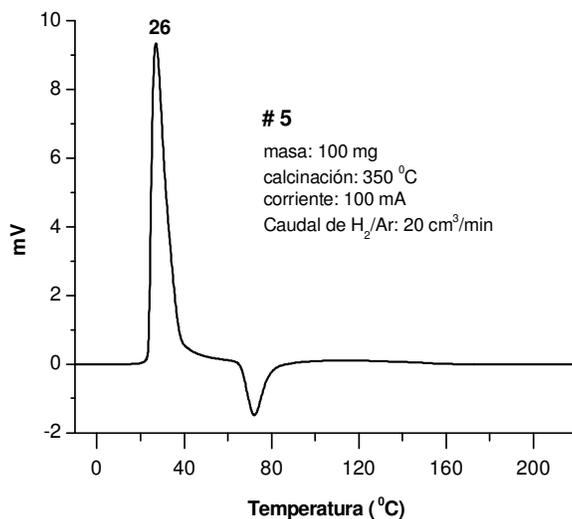


Figura 5.6: Estudio por TPR del catalizador D1-5.

En la Figura 5.5 se pueden observar los perfiles de consumo de H₂ de los catalizadores D1-0 y D1-1, los que son similares. Ambos muestran un pico a baja temperatura, 21 °C, correspondiente a la reducción del PdO, otro solapado a 30 °C que podría corresponder al consumo de H₂ para formar la fase β -hidruro (PdH_x) y un pico negativo a 75 °C debido a la descomposición de este hidruro. Otra interpretación posible para el pico en 30 °C es la reducción de partículas de Pd con mayor interacción con el soporte.

En la Figura 5.6 se muestra el perfil de reducción del catalizador D1-5. Este a diferencia de los anteriores presenta un solo pico de consumo de H_2 (se superponen la reducción y la absorción de H_2) y la señal de descomposición del hidruro es más intensa. Esto es consecuencia de una menor dispersión del Pd. Por efecto de los tratamientos térmicos las pequeñas partículas que podrían dar origen al pico en $30\text{ }^\circ\text{C}$ sinterizan y dicha banda desaparece. El mayor tamaño de las partículas de Pd en D1-5 fue demostrado por quimisorción de H_2 y TEM (ver Tabla 5.1).

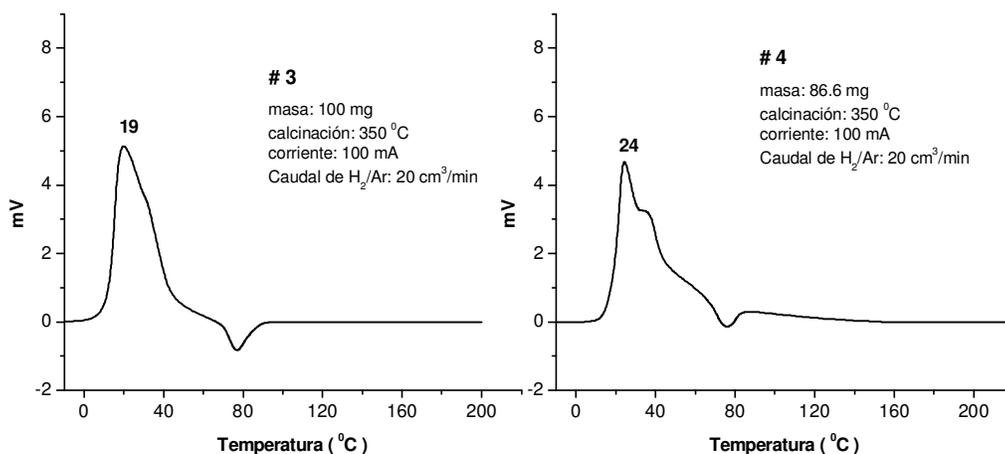


Figura 5.7: Estudio por TPR de los catalizadores D1-3 y D1-4.

Las Figuras 5.7 y 5.8 muestran los perfiles de reducción de tres catalizadores de la serie D1 dopados con Ce. La primera de ellas compara los perfiles de reducción de catalizadores que contienen 0,47 % de Ce, D1-3 y D1-4. El agregado de Ce provocó una disminución de la intensidad y un ensanchamiento del pico de reducción del paladio, en comparación con los que solo contienen Pd. El agregado de Ce también da lugar a una disminución de la señal debida a la descomposición del hidruro. La Figura 5.8 muestra el espectro del catalizador D1-11 (2,5 % Ce). Al aumentar el contenido de Ce se observa que el consumo de H_2 da lugar a un pico de menor intensidad pero muy ancho, lo que indica que la reducción del Pd se dificulta. El aumento de la cantidad de Ce provoca una reducción mayor de la señal de la descomposición de la fase hidruro.

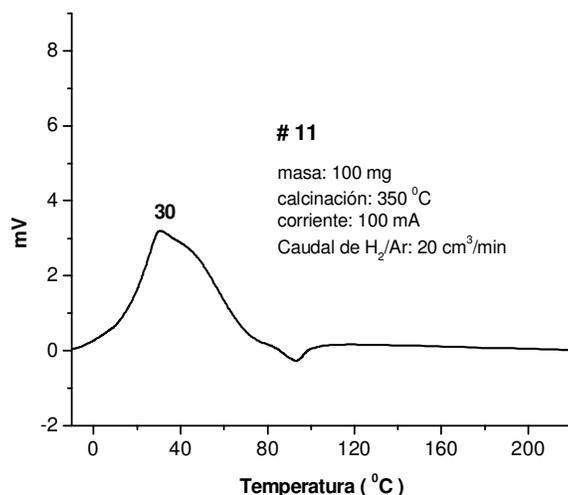


Figura 5.8: Estudio por TPR del catalizador D1-11.

Teniendo en cuenta los resultados de la caracterización por FTIR y TPR de los catalizadores de la serie D1 dopados con Ce parece existir un cubrimiento parcial del Pd que reduce la adsorción de H_2 y la formación-descomposición de la fase hidruro. Cabe considerar la posibilidad de un desplazamiento del Ce sobre el Pd como consecuencia del proceso de reducción, en forma similar a lo observado en los clásicos trabajos de SMSI (strong metal support interaction). Este efecto se manifiesta en aquellos casos en que el metal está en contacto con óxidos parcialmente reducibles.

5.2.1.3 Caracterización de la Serie D1 mediante XPS.

Tabla 5.3: Análisis por XPS de catalizadores Pd/ α - Al_2O_3 de la serie D1.

Catalizador	Tratamiento	Pd/Al x 10^{+2}	BE (eV)
D1-0	O ₂ (550 °C)	3,1	336,9
	H ₂ (550 °C)	3,0	334,6
D1-5	O ₂ (550 °C)	2,0	336,7
	H ₂ (550 °C)	1,7	334,7

En la Tabla 5.3 se detallan los resultados obtenidos de la caracterización por XPS de muestras de catalizador Pd/ α - Al_2O_3 , estudiadas en función del tratamiento térmico realizado in situ.

Se observa que las relaciones atómicas Pd/Al se mantienen constantes dentro del error admisible, es decir que no dependen del tratamiento térmico. Por otra parte, la relación Pd/Al disminuye al aumentar el tamaño de partícula (ver Tabla 5.3) como se espera. Las energías de ligadura de la última columna de la Tabla 5.3 muestran claramente el efecto del cambio en el estado de oxidación del Pd.

En la Tabla 5.4 se resumen los resultados obtenidos con las muestras dopadas con Ce. Al igual que los catalizadores de la Tabla 5.3 se analizó el efecto del tratamiento térmico.

Tabla 5.4: Análisis por XPS de catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ de la serie D1 dopados con Ce.

Catalizador	Tratamiento	Pd/Al x 10 ⁺²	Ce/Al x 10 ⁺²	Ce ⁺³ /Ce ⁺⁴	BE (eV)
D1-9 (0,33% Ce)	O ₂ (550 °C)	3,3	3,2	1,0	336,8
	H ₂ (550 °C)	2,6	2,8	2,9	335,2
D1-6 (0,47% Ce)	O ₂ (550 °C)	2,8	4,0	1,2	336,7
	H ₂ (550 °C)	2,3	4,6	Ce ⁺³	334,9
D1-11 (2,5% Ce)	O ₂ (550 °C)	2,4	6,0	0,3	337,3
	H ₂ (650 °C)	1,8	6,1	3,1	334,4

La relación atómica Pd/Al muestra una mayor variación en función del tratamiento térmico (oxidante o reductor), que la observada en las muestras de la Tabla 5.3. En todos los casos la relación es menor después del tratamiento de reducción. Esto podría indicar que hay un aumento en el tamaño de la partícula de Pd si bien la duración de los tratamientos a 550 °C es de solo una hora. Por otra parte la disminución de la relación Pd/Al, independientemente del tratamiento, disminuye con la dispersión de las muestras.

El análisis de las energías de ligadura del Pd 3d_{5/2} de los catalizadores D1-9 y D1-6 en comparación con la del catalizador base (D1-0) indica que el Pd, en presencia del CeO_x, no logra reducirse totalmente. Tomando en cuenta el tamaño de partícula de Pd (Tablas 5.1 y 5.2), se descarta que este aumento en la energía de ligadura pueda deberse a efectos de tamaño [5]. Al comparar los valores de energía de ligadura obtenidos para los catalizadores D1-5 y D1-6 puede verse que esta tendencia no se cumple debido, probablemente, a que el mayor tamaño de partícula acentúa el comportamiento metálico de la partícula de Pd.

Pasando al Ce el aumento de la relación Ce/Al con el contenido de Ce es evidente. En este caso el efecto del tratamiento térmico no parece afectar el resultado.

Asumiendo una mezcla uniforme de Ce^{+3} y Ce^{+4} , la intensidad relativa a la suma de las ocho contribuciones del Ce 3d del pico u''' puede usarse para cuantificar el Ce^{+4} presente en la muestra [6, 7]. Los resultados muestran que en condiciones oxidantes predomina la especie Ce^{+4} , mientras que después de una exposición a H_2 a alta temperatura el Ce presente en las muestras es mayoritariamente Ce_2O_3 (Ce^{+3}). Una discusión más extensa del estudio por XPS de muestras de la serie D1 con y sin Ce se encuentra en la referencia [8].

5.2.2 Catalizadores E y ESFE.

Como se mencionó en el Capítulo III, la preparación por recarga en la forma clásica también se empleó para preparar los catalizadores E y ESFE. Estos catalizadores fueron utilizados principalmente para continuar investigando el efecto del agregado de Ce en razón de haberse agotado la disponibilidad de catalizador de la serie D1. La muestra monometálica E-0 fue caracterizada por AA, FTIR y TPR. Presentó algunas características similares a los catalizadores de la serie D1 cuando fue caracterizado por FTIR y TPR, pero también ciertas diferencias. Los resultados de esta caracterización se observan en las Figuras 5.9 y 5.10, respectivamente.

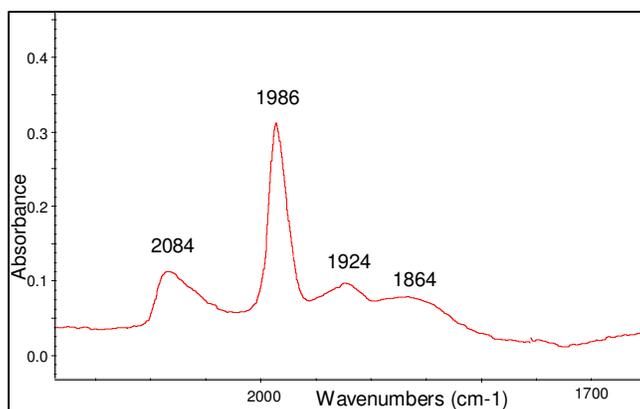


Figura 5.9: Adsorción de 1 torr de CO sobre el catalizador E-0.

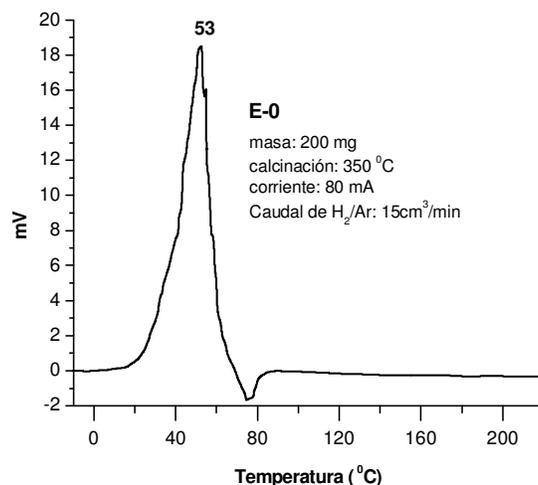


Figura 5.10: Estudio por TPR del catalizador E-0.

En la Figura 5.9 se observa que la adsorción de CO sobre el catalizador E-0 evidencia que es una muestra con baja dispersión ya que la adsorción en el formato puente es muy superior al de la forma lineal. Sin embargo, solo la banda en 1980 cm^{-1} es importante. La correspondiente al CO múltiplemente coordinado, a menor frecuencia, es débil, indicando que el plano (111) no se ha desarrollado. No se ha encontrado una explicación razonable para este resultado. Por otra parte el perfil de TPR en la Figura 5.10, muestra un pico bastante simétrico con máximo en 53 °C , sugiriendo que las partículas de Pd tienen mayor interacción con el soporte en relación a la serie D1. También se vio la señal de descomposición del hidruro que es evidencia de la existencia de partículas de tamaño importante en el catalizador.

El catalizador E dopado con Ce, dio lugar a las muestras E-1 y E-2, que no fueron caracterizadas. Solo se las empleó en ensayos de actividad, selectividad y estabilidad.

El catalizador ESFE, se preparó con el objetivo de evaluar un catalizador dopado similar a los de la serie D1 pero en condiciones más cercanas a la de una eventual operación industrial. En tal sentido este catalizador se preparó utilizando la alúmina comercial en esferas (partículas de $2,00 - 4,00\text{ mm}$ de diámetro). Después del agregado de Pd la muestra se caracterizó por AA y por FTIR. Los resultados de la caracterización por FTIR se muestran en la Figura 5.11. Se observa que este catalizador presenta un espectro de adsorción de CO similar al de D1-0 (Figura 5.1).

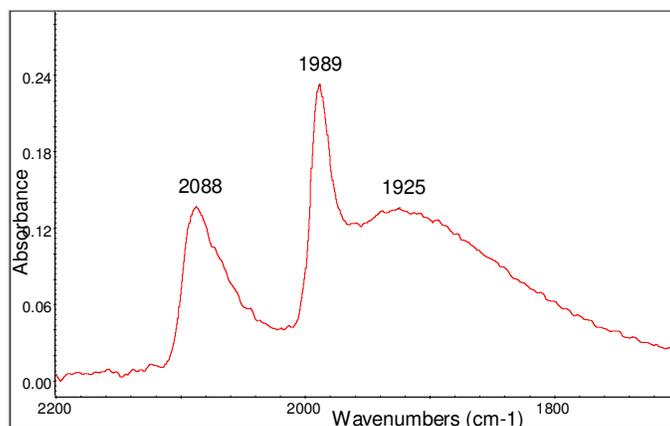


Figura 5.11: Adsorción de 1 torr de CO sobre el catalizador ESFE-0.

La muestra ESFE-0 presenta una banda localizada entre 2080-2095 cm^{-1} debida a la adsorción lineal del CO y otra que surge de la coordinación múltiple del CO sobre la superficie de Pd que se sitúa entre 2000 y 1800 cm^{-1} .

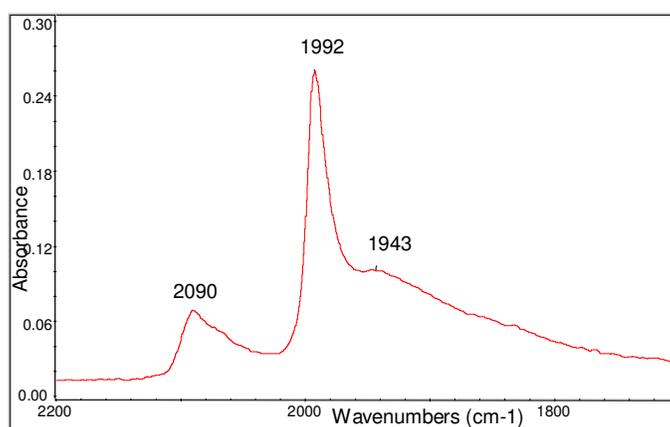


Figura 5.12: Adsorción de 1 torr de CO sobre el catalizador ESFE-1.

Las Figuras 5.12 y 5.13 muestran los resultados obtenidos con los catalizadores ESFE-1 y ESFE-2 respectivamente. El agregado de Ce y posterior tratamiento térmico para la eliminación del precursor del dopante, produjo sobre la muestra monometálica una caída en la dispersión, la cual se manifiesta en la disminución de la adsorción lineal de la molécula de CO y también de la adsorción múltiplemente coordinada.

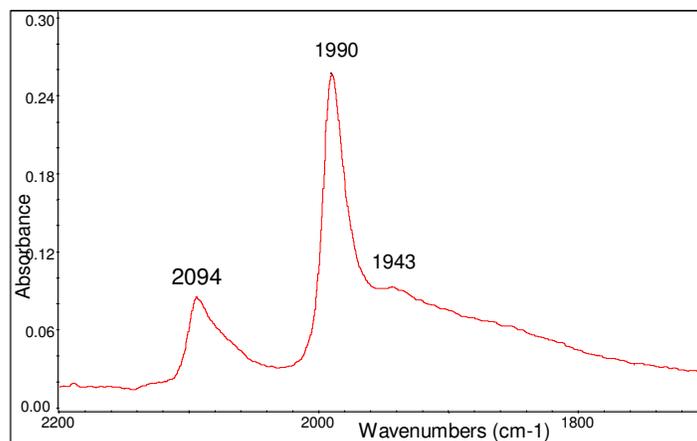


Figura 5.13: Adsorción de 1 torr de CO sobre el catalizador ESFE-2.

No parece haber diferencias importantes en cuanto a dispersión si se comparan ambas muestras, las que solo difieren en la temperatura de tratamiento posterior al agregado de Ce. Los espectros son casi similares. En ambas muestras se ve que existe el mismo efecto de atenuación de la banda de baja frecuencia que se observó en los catalizadores de la serie D1 en presencia de Ce. En la Figura 5.12, a diferencia de la Figura 5.11, se ve que existe un leve corrimiento a mayores longitudes de onda de la banda lineal, la cual se desplazó de 2088 cm^{-1} a 2094 cm^{-1} lo que nos lleva a suponer que en la muestra ESFE-2 puede existir una interacción de carácter electrónico.

5.3 Catalizadores de Alta dispersión ($(\text{H/Pd})_{\text{irr}} \geq 0,2$).

Este grupo está comprendido por los catalizadores con contenido de Pd inferior al 0,7 %;

- D2.
- Serie F, G y H.
- 011.

5.3.1 Catalizador D2.

Este catalizador sólo fue analizado por AA para conocer el contenido de Pd, realizándose además la caracterización por FTIR y TEM. Como se mencionó en el Capítulo III la carga de Pd resultó inferior a la esperada. El espectro de FTIR de la Figura 5.14 muestra las típicas bandas lineal y puente y es similar al de las muestras de

la serie D1. La dispersión metálica, estimada a partir del espectro FTIR de CO adsorbido (ver Anexo IV), fue de 0,41. A partir de este valor el tamaño medio de las partículas de Pd es 2,7 nm. Observando la distribución de tamaño de partícula obtenida por TEM (Anexo III) se encuentra que la mayor parte de las mismas tiene un tamaño entre 2 y 3 nm, lo que está de acuerdo con la estimación realizada a partir del espectro de FTIR.

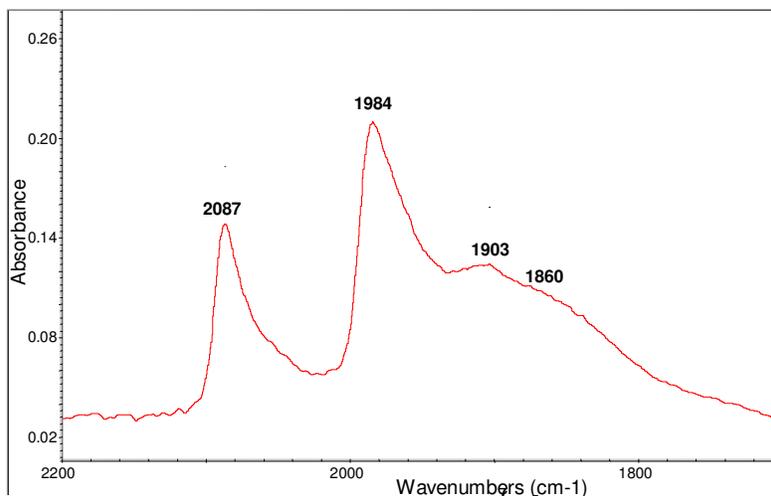


Figura 5.14: Adsorción de 1 Torr de CO sobre el catalizador D2-0.

5.3.2 Catalizadores de la serie F, G y H.

Estos catalizadores fueron preparados introduciendo etapas de lavado en el procedimiento de recarga. Después de cada impregnación se lavó el sólido dos o tres veces con el solvente puro (benceno o tolueno). En general se observó el espectro de adsorción de CO después de cada etapa de impregnación y lavado para seguir la evolución de la dispersión metálica en forma cualitativa. El catalizador F (0,49 % de Pd) y el G (0,63 %) se prepararon mediante cinco recargas, con dos lavados después de cada impregnación. Idéntico procedimiento pero incluyendo tres lavados después de cada impregnación dio lugar al catalizador H (0,37 % Pd).

5.3.2.1 Caracterización de la serie F, G y H mediante FTIR.

La Figura 5.15 muestra los resultados obtenidos al caracterizar por FTIR el catalizador F-0, con 1, 3 y 5 recargas. Se puede observar que aumentando el número de impregnaciones, el catalizador disminuye su dispersión evidenciada por el aumento de la señal correspondiente a la adsorción múltiplemente coordinada del CO con relación a la adsorción lineal de CO.

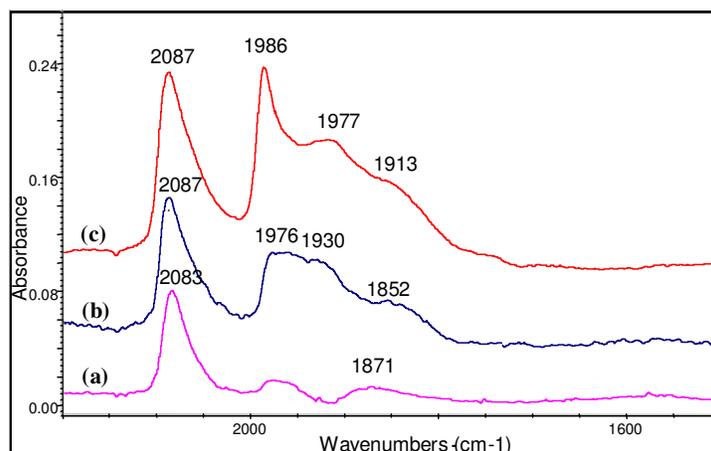


Figura 5.15: Adsorción de 1 torr de CO sobre el catalizador F-0 con una (a), tres (b) y cinco (c) impregnaciones.

Se observa que después de la primera impregnación el espectro muestra casi exclusivamente la banda de CO adsorbido linealmente. A medida que la carga metálica aumenta la intensidad de la banda puente crece en intensidad lo que indica la formación de partículas de mayor tamaño.

Pretendiendo obtener una mayor cantidad de catalizador de estas características se repitió la preparación con cinco recargas pero el resultado fue una muestra de mayor carga de Pd (muestra G), y menor dispersión. Este comportamiento probablemente guarda relación con una falta de reproducibilidad de las etapas de lavado.

Según la Figura 5.16 el catalizador G-0 es similar al obtenido en anteriores preparaciones sin lavado. La banda de mayor intensidad es la correspondiente al CO adsorbido en forma puente en 1990 cm^{-1} .

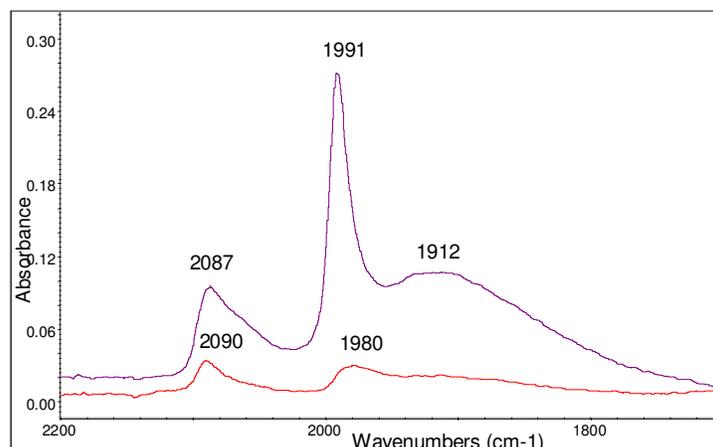


Figura 5.16: Adsorción de 1 torr de CO sobre el catalizador G-0 con una (a) y cinco (b) impregnaciones.

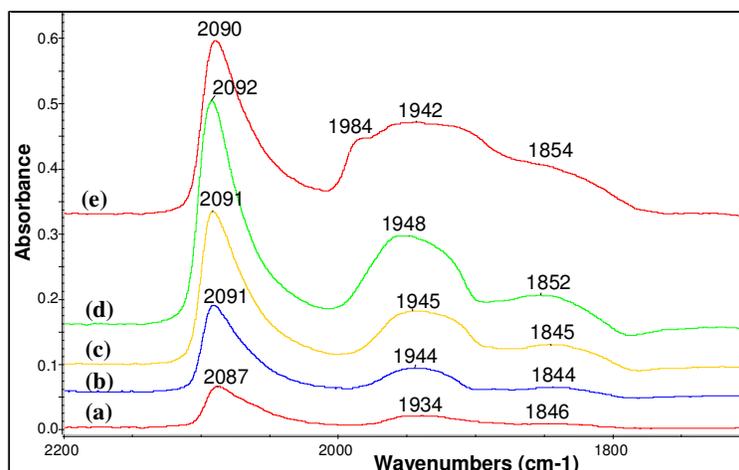


Figura 5.17: Adsorción de 1 torr de CO sobre el catalizador H, con una(a), dos(b), tres(c), cuatro(d) y cinco(e) impregnaciones con tres lavados entre etapas.

En la preparación siguiente se efectuaron 5 operaciones de carga y tres lavados después de cada impregnación. Así se obtuvo la muestra H con 0,37 % de Pd. En la Figura 5.17 se observa la variación del espectro de adsorción de CO a medida que va aumentando el número de impregnaciones. Entre 1 y 4 impregnaciones (trazos a, b, c, y d) se puede observar que este catalizador ha ido incrementando la intensidad de la banda lineal y de las múltiplemente coordinadas, pero a partir de la impregnación número 5 (trazo e) se ve un incremento de éstas y una disminución de la señal lineal.

La Figura 5.18 muestra como es el cambio de la intensidad integrada de las bandas lineal y múltiplemente coordinada con el número de impregnaciones para el catalizador serie H.

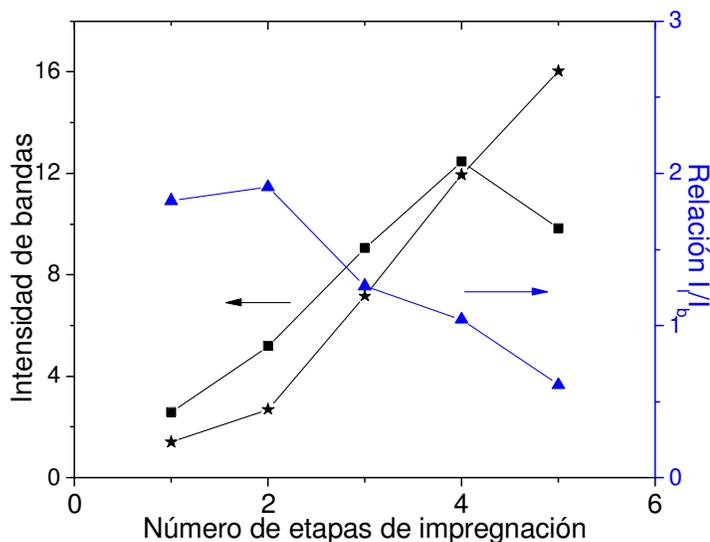


Figura 5.18: Evolución de la intensidad integrada de las bandas lineal (■) y múltiplemente coordinada (◆) y su cociente I_l/I_b (▲) para el catalizador H.

Se observa que hasta la segunda recarga la relación I_l/I_b es prácticamente constante y a partir de la tercera comienza a disminuir.

Los espectros FTIR finales de las muestras F-0 y H-0 son diferentes debido a que el primer catalizador tuvo un contenido de Pd mayor (ver Tabla 5.1). Sin embargo, si se compara el espectro del catalizador F-0 con tres recargas (0,3 % Pd) de la Figura 5.15 con el del catalizador H-0 con 5 recargas (0,37 % Pd) estos son similares. Esto demuestra que el aumento del número de lavados, de 2 a 3, tiene una notable influencia en la deposición del Pd.

Las Figuras 5.19-5.21 muestran los resultados de la caracterización obtenida por FTIR de los tres catalizadores obtenidos con el método de impregnación con lavado (F, G y H). En estos gráficos, además de las muestras con 1 torr de CO adsorbido, se incluyen los espectros de las muestras evacuadas. Como es característico de la adsorción de CO sobre Pd, la forma lineal tiene un enlace Pd-CO más débil y, por lo tanto, esta banda se atenúa en mayor grado al evacuar la celda.

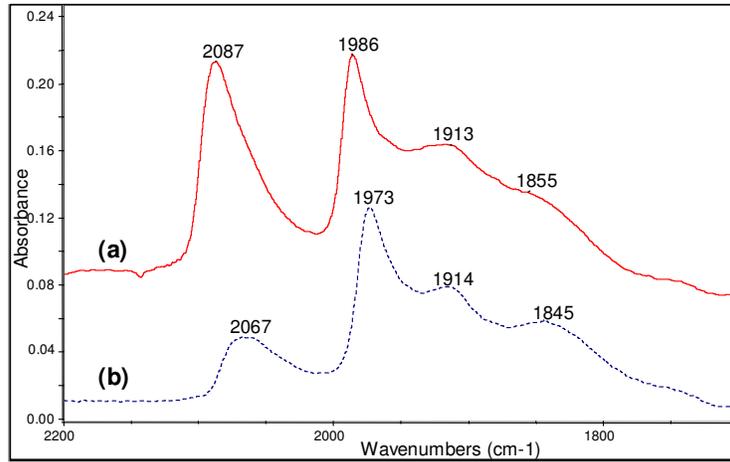


Figura 5.19: Catalizador F-0 con 1 torr de CO adsorbido a temperatura ambiente vs. muestra evacuada.

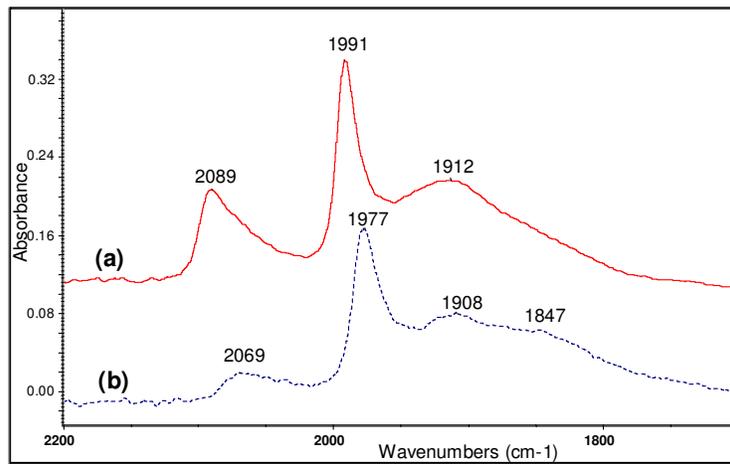


Figura 5.20: Catalizador G-0 con 1 torr de CO adsorbido a temperatura ambiente vs. muestra evacuada.

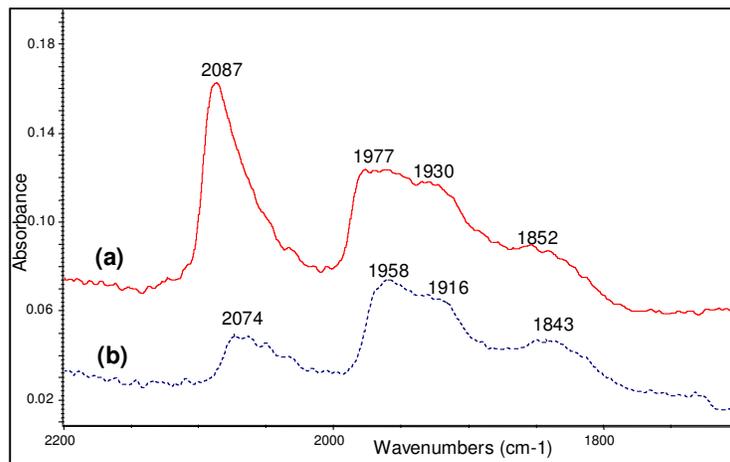


Figura 5.21: Catalizador H-0 con 1 torr de CO adsorbido a temperatura ambiente vs. muestra evacuada.

El efecto del agregado de Ce sobre el espectro de adsorción de CO se estudió solamente sobre la muestra G-0. En la Figura 5.22 se pueden observar los espectros obtenidos para los catalizadores G-1 y G-2.

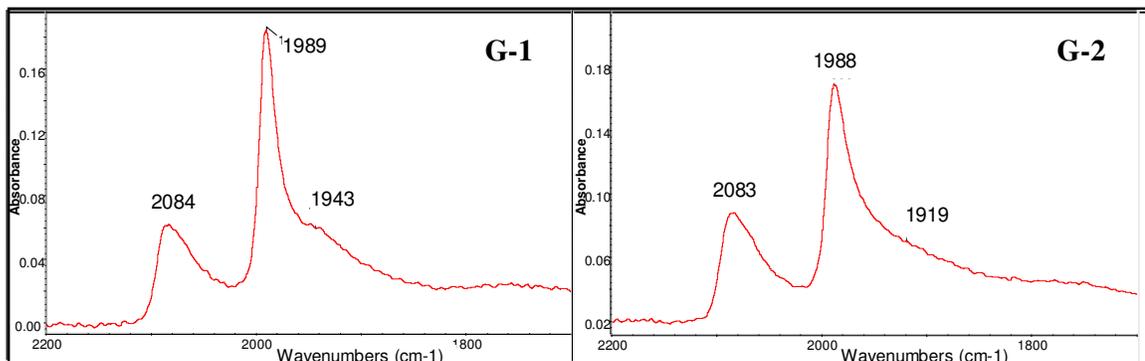


Figura 5.22: Catalizadores G-1 y G-2 con 1 torr de CO adsorbido a temperatura ambiente.

En estos catalizadores se observa que el agregado de Ce no provoca corrimientos de frecuencia y solo se atenúa la banda correspondiente al CO múltiplemente coordinado. Este comportamiento es similar al observado en la serie D1 dopada con Ce.

Lamentablemente no fue posible estudiar el efecto del Ce sobre los catalizadores de mayor dispersión, F-0 y H-0, porque la mayor parte de la masa disponible se empleó en ensayos de actividad, selectividad y estabilidad.

5.3.2.2 Caracterización de los catalizadores F y H por XPS.

En la Tabla 5.5, se detallan los resultados obtenidos mediante espectroscopía XPS, para los catalizadores F y H sometidos a tratamientos térmicos en H₂.

Tabla 5.5: Resultados XPS de las muestras F y H tratadas en H₂.

Cat.	Trat. <i>In situ</i> (H ₂)	BE Pd ⁰ 3d _{5/2} (eV)	Pd ⁰ /Al (x 10 ⁻²)	BE Pd ⁺² 3d _{5/2} (eV)	Pd ⁺² /Al (x 10 ⁻²)
F	-	335,1	1,74	337,7	0,41
	700 °C	334,7	1,51	--	0,00
	700 °C	334,7	1,43	--	0,00
H	-	335,3	1,71	337,6	0,35
	700 °C	335,8	0,89	337,5	0,28
	500 °C	334,9	0,89	337,7	0,26
	500 °C	334,5	0,93	337,9	0,13

El análisis de las señales correspondientes a la región del Pd3d, para los catalizadores reducidos a 300 °C pero sin tratamiento térmico in situ, muestran características similares para ambas muestras, tanto en su energía de ligadura y la distribución de las distintas especies de Pd (Pd^0 y Pd^{+2}) como en sus relaciones atómicas. Si bien el catalizador F posee mayor carga de Pd su dispersión es menor, lo que explicaría la constancia de la relación Pd/Al.

Luego de un primer tratamiento de reducción in situ, a 700 °C por 1 hora, la muestra F-0 se redujo completamente a Pd^0 . En la muestra de H-0 se observa una disminución en las relaciones atómicas pero no se elimina la fracción de Pd^{+x} . Analizada esta muestra luego de 2 tratamientos de reducción in situ, a 500 °C por 1 hora cada uno, se observó que la fracción de Pd oxidado disminuye. Sin embargo, no se logró eliminar la presencia de especies Pd^{+x} . Esto supone la existencia de una fracción del Pd en forma de pequeñas partículas (< 3 nm), que interactúan fuertemente con el soporte lo que impide su reducción. Teniendo en cuenta este resultado y las características del método de recarga puede suponerse que las muestras de catalizador reducido a 300 °C presentan una distribución bimodal de las partículas de Pd; pequeñas partículas fijadas al soporte y partículas de mayor tamaño con comportamiento metálico. La constante disminución de la relación atómica Pd^{+2}/Al y el aumento de la relación Pd^0/Al con los tratamientos en H_2 , indican que se produce un sinterizado de las partículas metálicas en el catalizador H-0.

5.3.2.3 Caracterización de los catalizadores G y H por TPR.

La Figura 4.23 muestra los datos obtenidos por TPR de dos de las muestras de dispersión mayor al 20 %. Como se puede observar la intensidad del pico de consumo de H_2 es mayor para la muestra G debido a la carga de Pd.

Ambos catalizadores presentan un consumo de H_2 entre 0 °C y 70 °C aproximadamente, que corresponde a la reducción del PdO. La señal debida a la descomposición del β -hidruro (PdH_x) no se observa en ninguna de las muestras, en parte por el menor tamaño de las partículas de Pd y también porque se superpone en parte con el pico de consumo de H_2 . El máximo consumo de H_2 se encuentra en 52 - 53 °C, con un hombro a menor temperatura (35 - 37 °C). Esto puede atribuirse a la

existencia de diferentes clases de partículas de Pd sobre la alúmina, las cuales son de distinto tamaño y/o bien poseen distinto grado de interacción con el soporte.

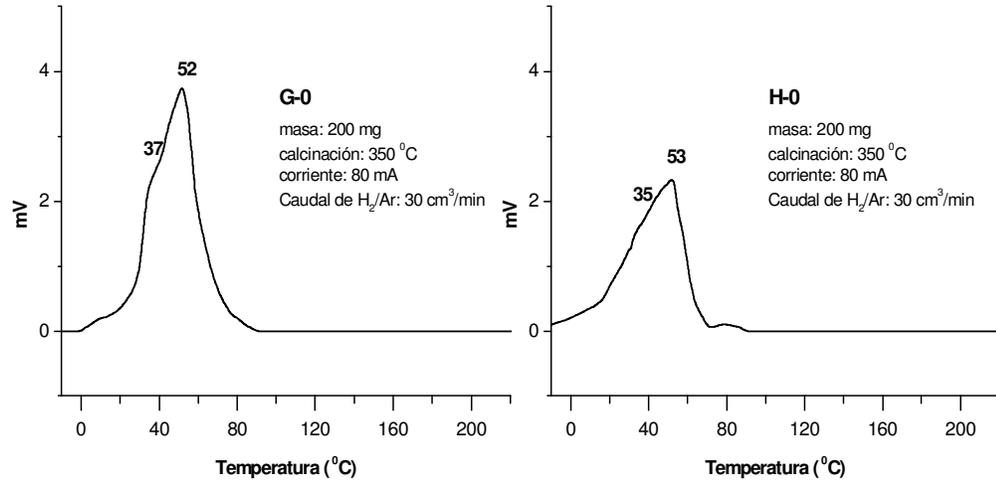


Figura 5.23: TPR de los catalizadores de alta dispersión G-0 y H-0.

5.3.3 Catalizador 011.

5.3.3.1 Caracterización del catalizador 011-0 mediante FTIR.

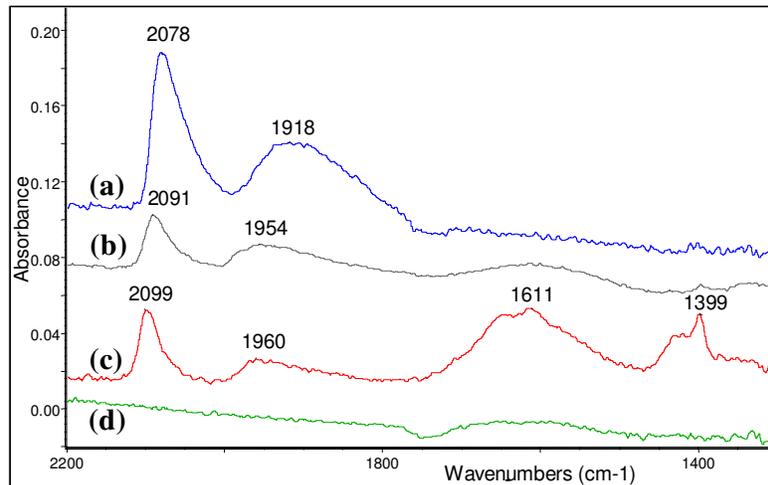


Figura 5.24: Espectros FTIR de adsorción de 5 tor de CO a temperatura ambiente sobre: (a) 011-0, (b) 011-1, (c) 011-2 y (d) Ce(1%)/ α -Al₂O₃.

El catalizador 011 es el de menor contenido metálico y mayor dispersión objeto de estudio en esta tesis. En los espectros presentados en la Figura 5.24 se comparan el catalizador de Pd (011-0), dos dopados con Ce (011-1 y 011-2) y una muestra de α - Al_2O_3 dopada con 1 % de Ce. En aquellos que contienen Pd se observan las bandas características de CO adsorbido en forma lineal, en $2080 - 2100 \text{ cm}^{-1}$, como así también una banda correspondiente a la molécula adsorbida en forma múltiplemente coordinada en el rango $1920 - 1960 \text{ cm}^{-1}$. El espectro (A), similar al de la muestra H (ver Figura 5.21), es característico de un catalizador de alta dispersión.

En función del agregado de Ce la banda correspondiente al CO lineal se atenúa y se desplaza a mayores frecuencias. Lo mismo sucede con la banda asignada al CO puente; originalmente en 1918 cm^{-1} , se desplaza a 1954 y luego a 1960 cm^{-1} . Esto puede atribuirse a una interacción de carácter electrónico, indicando una adsorción más débil. El desplazamiento de la banda lineal no había sido observado en trabajos previos de nuestro laboratorio ya que la cantidad de Pd siempre había sido superior a la de Ce. En este caso particular el contenido de Ce supera ampliamente al de Pd. En el catalizador con mayor carga de Ce se observan bandas en 1600 y 1400 cm^{-1} que pueden ser debidas a la formación de carbonatos. En principio se descarta que estas bandas de baja frecuencia sean debidas a CO adsorbido porque las mismas no fueron detectadas en la muestra Ce(1%)/ α - Al_2O_3 (espectro d). Sin embargo, el estado de oxidación del Ce puede ser modificado por interacción con el Pd.

5.3.3.2 Caracterización del catalizador 011-0 mediante TPR.

Este catalizador de Pd se estudió por reducción a temperatura programada y el resultado se muestra en la Figura 5.25. Se observa un consumo de H_2 que comienza a menos de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y llega hasta $60 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, correspondiente a la reducción del PdO y una señal muy débil a $\cong 75 \text{ }^\circ\text{C}$ debida a la descomposición del β -hidruro (PdH_x). Hay dos temperaturas de reducción; una con máximo en $22 \text{ }^\circ\text{C}$ que se asigna a las partículas con menor vinculación al soporte. Esta es la misma temperatura de reducción de la serie D1. El otro pico de consumo se ubica en $51 \text{ }^\circ\text{C}$ que puede atribuirse a especies de Pd con mayor interacción con el soporte. Dada la alta dispersión del catalizador, 78 %, no es atribuible la existencia de dos picos a un efecto de tamaño de

partícula, como podía ser el caso del catalizador H. Si se comparan los perfiles de consumo de H_2 de las muestras G, H y 011 (Figuras 5.23 y 5.25) se observan en todos los casos dos picos con máximos en aproximadamente la misma temperatura, aunque la intensidad relativa de los mismos cambia. La diferencia de temperatura entre picos es mayor para la muestra 011-0. Cabe recordar que este catalizador no incluyó la etapa de lavado después de la impregnación.

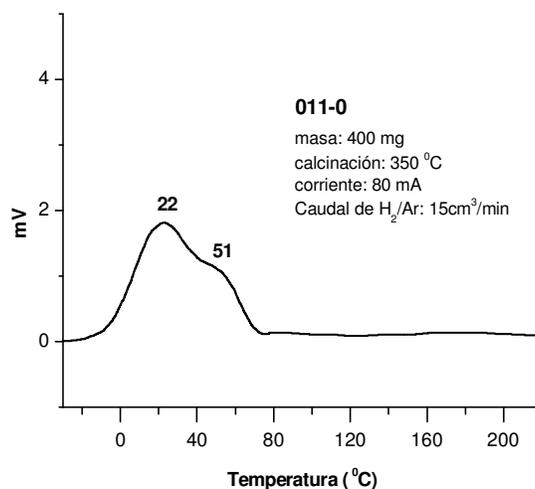


Figura 5.25: TPR del catalizador 011-0.

La muestra con comportamiento peculiar en TPR es la E-0 que solo mostró un pico de consumo en 53 °C, a pesar de alto contenido metálico. Cabe recordar que el espectro FTIR de esta muestra también mostró diferencias apreciables con las restantes.

5.4 Conclusiones.

Podemos concluir que las técnicas de caracterización utilizadas permitieron analizar las distintas muestras preparadas para esta tesis logrando identificar muestras con dispersión metálica en un amplio rango. Lo que nos ha permitido efectuar análisis a catalizadores con características fisicoquímicas muy distintas.

La introducción de etapas de lavado después de la impregnación permite evitar la deposición de Pd no vinculado al soporte y, por lo tanto, fue posible la obtención de catalizadores con menor contenido metálico pero con mejor dispersión. El efecto de la concentración de la solución de nitrato de Ce en la fijación del promotor no fue

investigado, pero los resultados analíticos mostraron que solo una fracción del Ce presente en la solución es retenida. Teniendo en cuenta el resultado de XPS y las características del método de recarga puede suponerse que las muestras H, F y G de catalizador reducido a 300 °C presentan una distribución bimodal de las partículas de Pd; pequeñas partículas fijadas al soporte y partículas de mayor tamaño con comportamiento metálico. La constante disminución de la relación atómica Pd⁺²/Al y el aumento de la relación Pd⁰/Al con los tratamientos en H₂, indican que se produce un sinterizado de las partículas metálicas en el catalizador H-0 al ser expuestos a una atmósfera rica en H₂ a alta temperatura.

En el catalizador 011 modificado con Ce, se pudo identificar un corrimiento de las bandas correspondientes a la adsorción lineal del CO sobre el Pd, evidenciando una interacción electrónica del Ce con el Pd. El desplazamiento de la banda lineal no había sido observado en los catalizadores con mayor contenido de paladio, ya que la cantidad de Pd siempre había sido superior a la de Ce.

5.5 Referencias.

- [1] J. H. Bitter, K. Seshan, J. A. Lercher, "The State of Zirconia Supported Platinum Catalysts for CO₂/CH₄ Reforming". *J. Catal.*, 171, 279, 1997.
- [2] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, "CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Pt Catalysts". *J. Catal.*, 173, 157, 1998.
- [3] A. Erdöhelyi, J. Csereányi, F. Solymosi, Activation of CH₄ and Its Reaction with CO₂ over Supported Rh Catalysts. *J. Catal.*, 141, 287, 1993.
- [4] H. Y. Wang, E. Ruckenstein, "Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts: The Effect of Support". *Appl. Catal. A*, 204, 143, 2000.
- [5] J. Goetz, M. A. Volpe, A. M. Sica, C. E. Gigola, R. Touroude, "Low Loaded Palladium on α -Al₂O₃ Catalysts: Characterization by Chemisorption, Electron Microscopy and Photoelectron Spectroscopy". *J. Catal.*, 153, 86, 1995.
- [6] J. Z. Shyu, K. Otto, W. L. H. Watkins, G. W. Graham, R. K. Belitz and H. S. Gandhi, "Characterization of Pd/ γ -alumina catalysts containing ceria", *J. Catal.*, 114, 23, 1988.

[7] J.Z. Shyu, K. Otto, “Characterization of Pt/ γ -alumina catalysts containing ceria”, J. Catal., 115, 16, 1989.

[8] C.E. Gigola, M. S. Moreno, I. Costilla, M. D. Sanchez, “Characterization of Pd-CeO_x interaction on α -Al₂O₃ Support”, Applied Surface Science, 254, 325 – 329, 2007.

Capítulo VI: Estudios de actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ y CeO_x-Pd/ α -Al₂O₃ para el reformado de CH₄ con CO₂.

En este capítulo se describe el equipo experimental empleado para el ensayo de los diferentes catalizadores de Pd y Ce-Pd, los resultados de actividad y selectividad obtenidos y la caracterización fisicoquímica de algunas muestras usadas.

6.1 Equipo experimental.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo. La Figura 6.1 muestra un esquema del equipo experimental.

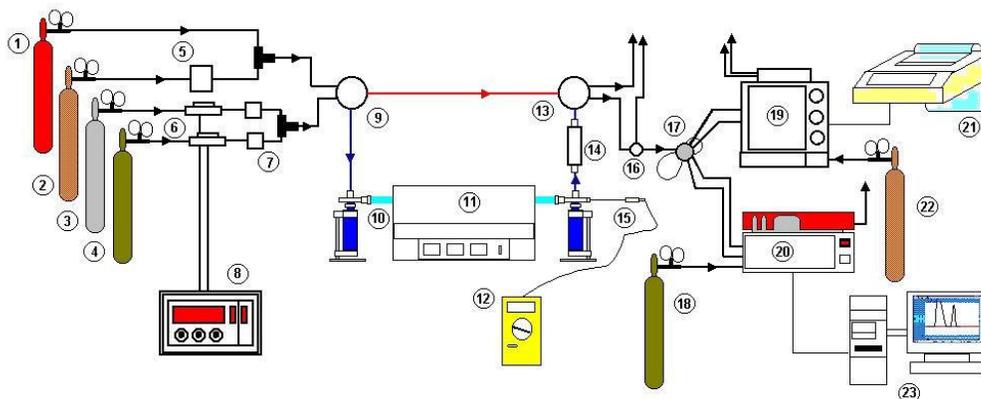


Figura 6.1: Diagrama del equipo experimental.

Referencias:

1. Tubo de gas Hidrógeno.
2. Tubo de gas Argón.
3. Tubo de Metano.
4. Tubo de Dióxido de Carbono en Argón.
5. Válvula reguladora del caudal de Argón.
6. Dispositivos electrónicos de control de caudal.
7. Válvulas on/off de Metano y CO₂ en Argón.
8. Caudalímetro digital. (Medidor de flujo volumétrico)
9. Válvula cuatro vías.
10. Reactor (tubo de cuarzo).

11. Horno Lindberg Blue M.
12. Tester para medir la temperatura de reacción.
13. Válvula de cuatro vías.
14. Filtro de sílica gel. (trampa de agua)
15. Termocupla.
16. Válvula tres vías.
17. Válvula Valco con lazos de inyección.
18. Tubo de gas Helio.
19. Cromatógrafo Shimadzu.
20. Cromatógrafo SRI.
21. Registrador de cromatogramas. (Integrador)
22. Tubo de gas Argón.
23. Computadora. (Integrador)

La sección de alimentación de los reactivos, CO_2 , CH_4 , Ar e H_2 usa un conjunto de controladores de flujo másico Brooks. La presión de entrada al reactor se midió con un manómetro Wallace and Tiernan. La sección de reacción consta de un tubo de cuarzo de 100 cm de longitud y 10 mm de diámetro interno colocado en un horno Lindberg Blue M horizontal con tres zonas de calefacción controladas individualmente. La porción central del tubo de cuarzo posee un tramo de 4 mm de diámetro y 8 cm de longitud donde se coloca el catalizador. Las muestras, diluídas con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de igual granulometría, fueron retenidas mediante lana de cuarzo. Para el ensayo del catalizador en esferas se utilizó directamente un tubo de cuarzo de 10 mm de diámetro. La temperatura de reacción es medida por una termocupla tipo K insertada en el lecho de catalizador. Los productos de reacción son analizados mediante dos cromatógrafos en línea previo paso por un lecho de sílica gel para retirar el agua. Las muestras se inyectaron mediante una válvula Valco de 10 vías provista de lazos de 125 y 250 μl con accionamiento neumático.

6.2 Análisis Cromatográfico de los componentes de la reacción.

Para el análisis de reactivos y productos se utilizaron dos cromatógrafos provistos de detectores de conductividad térmica.

Cromatógrafo 1(Shimadzu). Este cromatógrafo tiene un registro sobre papel y un integrador modelo Chromapac C-R6A que proporciona las áreas y los tiempos de retención. En él se analizó el contenido de H_2 , CO y CH_4 empleando una columna Chromosorb 102 (14 pies x 1/8") operada a 30 °C en flujo de Ar como gas carrier con

caudales de $28 \text{ cm}^3/\text{min}$. para la muestra y la referencia. La corriente de operación del detector fue de 80 mA.

Cromatógrafo 2(SRI). En este se utilizó una columna de sílica gel (6 pies x 1/8") operada a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ con flujo de He como carrier con un caudal de $46,5 \text{ cm}^3/\text{min}$. lo que permitió separar y cuantificar el CO_2 . El gas carrier utilizado en este cromatógrafo es He, lo que permite trabajar con una corriente de 250 mA. El equipo posee un sistema de adquisición de datos controlado por una PC. El programa utilizado en la PC para seguir el registro de los picos es Peak Simple 32-bit, versión 1.53.

Los resultados del análisis cromatográfico se emplearon para estimar la conversión de CO_2 y CH_4 y la formación de CO , H_2 y H_2O según el procedimiento detallado en el Anexo V.

6.3 Condiciones de operación.

La actividad catalítica se evaluó en el rango $600\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}$, dependiendo de la muestra ensayada, alimentado en la mayoría de las experiencias una mezcla $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ (25/25/50) a $\approx 1300 \text{ Torr}$. Cargas de catalizador de 0,4 –1,5 g, diluidas con igual cantidad de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se colocaron en el reactor de cuarzo (diámetro interno 4 mm) empleando un caudal total que oscilo entre 100 y $400 \text{ cm}^3/\text{min}$, dependiendo de la muestra ensayada. Los catalizadores fueron pretratados in situ a temperatura ambiente con mezcla $\text{H}_2(5 \text{ } \%) / \text{Ar}$ en flujo (previo a cada ensayo de actividad) o con H_2 puro, con posterior elevación de la temperatura hasta la de reacción en flujo de Ar, para dar inicio a la reacción de reformado de CH_4 con CO_2 .

Antes de comenzar el ensayo sistemático de las distintas muestras se efectuaron medidas de velocidad de reacción a alto caudal y baja conversión, para estimar la existencia o ausencia de resistencias a la transferencia de masa y calor. Estas experiencias se realizaron a $627 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura usada por Lercher [1] en su estudio de catalizadores Pt/ZrO₂. Con los resultados obtenidos se aplicaron los conocidos criterios de Weisz (transferencia de masa) y de Mears (transferencia de calor). Los resultados obtenidos forman parte de un trabajo ya publicado [2] por lo que solo se mencionarán aquí las principales conclusiones. Bajo las condiciones de reacción seleccionadas (temperatura y tamaño de partícula) la resistencia difusional interna es despreciable pero definitivamente será relevante a temperaturas mayores a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte, la

resistencia a la transferencia de calor entre la fase gas y la superficie de las partículas es significativa ya a 627 °C. Esta situación es similar a la que se presenta en el reformado con vapor y dificulta la obtención de datos cinéticos a alta temperatura, tal como se ha discutido ampliamente en la literatura.

6.4 Resultados de actividad, selectividad y estabilidad.

6.4.1 Resultados de muestras de la serie D1.

En las primeras experiencias se evaluó el efecto de la temperatura sobre el comportamiento del catalizador D1-0, y se obtuvo el comportamiento mostrado en la Figura 6.2. A la mayor temperatura de reacción la pérdida de actividad es muy importante desde el inicio de la reacción. La conversión de CO₂ supera a la de CH₄, debido a la reacción RWGS a las tres temperaturas. Sin embargo, existe una tendencia decreciente de la diferencia de conversiones a medida que la temperatura de reacción aumenta lo cual es razonable visto el carácter endotérmico de la reacción mencionada. Es evidente, en la Figura 6.2, la pérdida de actividad la cual como se verá mas adelante es debida al sinterizado del metal y a la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador.

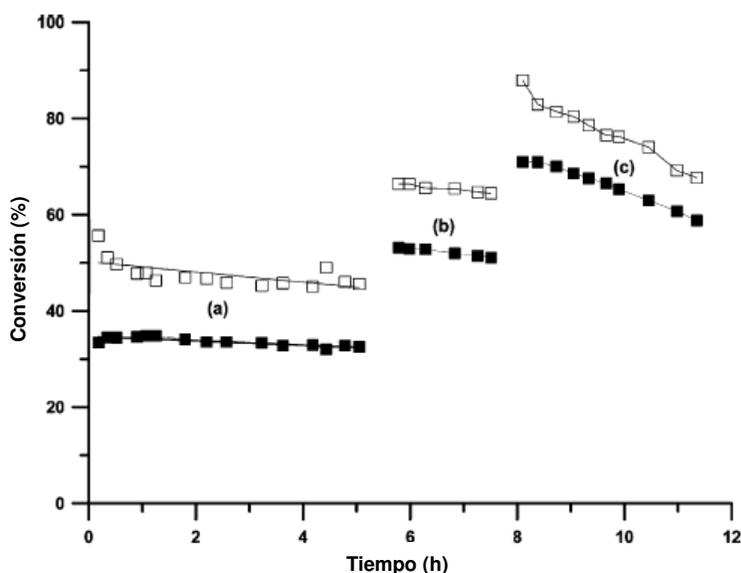


Figura 6.2: Catalizador D1-0. Efecto de la temperatura de reacción sobre las conversiones de CH₄ (■) y CO₂ (□). (a) 616 °C, (b) 671 °C y (c) 730 °C. (GHSV = 14250 h⁻¹)

Teniendo en cuenta que a una temperatura del orden de 600 °C el nivel de conversión es alto y la desactivación es más lenta se adoptó como temperatura de trabajo 650 °C.

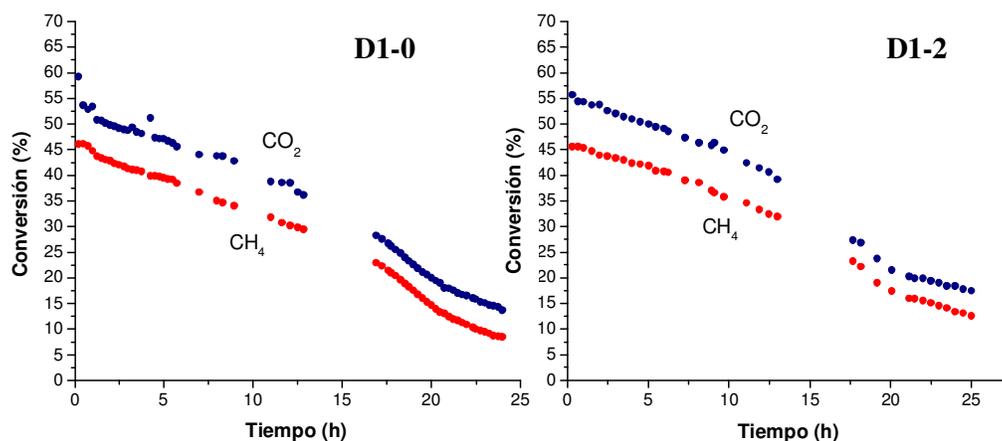


Figura 6.3: Catalizadores D1-0 y D1-2. Conversiones de CH₄ y CO₂ a 650 °C.

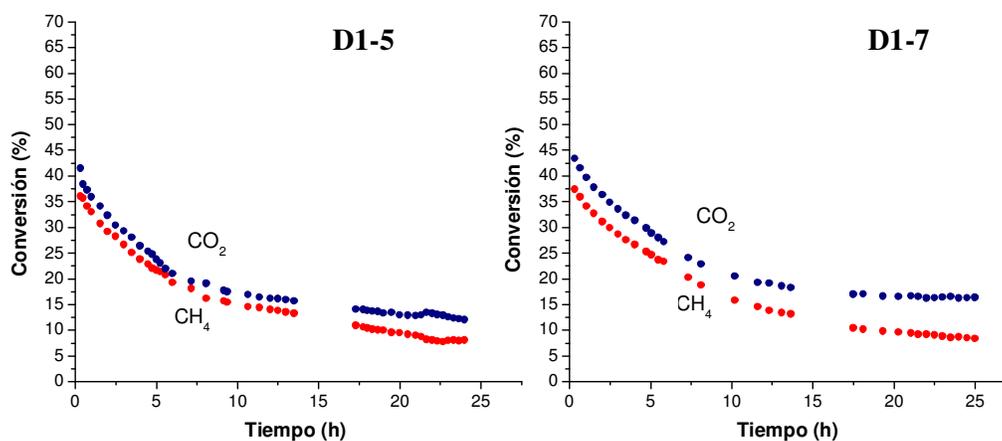


Figura 6.4: Catalizadores D1-5 y D1-7. Conversiones de CH₄ y CO₂ a 650 °C.

En las Figuras 6.3 y 6.4 se muestra el comportamiento en reacción de los catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ de la serie D1, para experiencias de 24 – 25 horas de duración. Si bien en todos los casos el fenómeno de desactivación es apreciable la variación de la actividad es prácticamente lineal para las muestras D1-0 y D1-2, mientras que es muy rápido para D1-5 y D1-7. Estas muestras poseen baja dispersión, 6–7 %, lo que indica una dependencia del proceso con el tamaño de partícula.

Es conocido que el Pd sinteriza con relativa facilidad en atmósfera de H₂ a alta temperatura [4]. Por lo tanto, es de esperarse que en condiciones de reacción, a 650 °C y en presencia de CO e H₂, el proceso de crecimiento de las partículas de paladio soportadas sobre α -Al₂O₃ muestra similares características. Teniendo en cuenta que la deposición de carbón y el proceso de sinterizado se manifiestan simultáneamente durante toda la experiencia, no es posible discernir cual es el principal responsable de la desactivación de los catalizadores. Por otra parte, la formación de carbón puede estar influenciada por el tamaño de las partículas. Lercher et al. [5] han demostrado que en Pt/ γ -Al₂O₃ el carbón formado sobre el metal es la principal causa de desactivación y este proceso es más importante si las partículas de Pt son grandes. En nuestro caso la cuantificación de la formación de carbón se determinó mediante los ensayos por TGA sobre muestras retiradas del reactor al concluir las experiencias. Estas medidas fueron complementadas con análisis por TEM y medidas de dispersión.

En la Tabla 6.1 se reportan las cantidades de carbón formado en las muestras D1-0 y D1-7 al ser sometidos a las condiciones de reacción por un periodo de tiempo de 24 horas. También se ha incluido el nivel de actividad inicial, las relaciones CO/H₂ y CO/H₂O, la variación de la dispersión y el porcentaje de desactivación. Estos datos nos permiten concluir que los catalizadores con grandes tamaños de partícula de Pd generan mayor cantidad de depósitos carbonosos, ya que el catalizador D1-7 produjo un 27 % más de carbón que el catalizador D1-0. El grado de desactivación es similar porque el catalizador de mayor dispersión experimenta una sinterización más importante.

Tabla 6.1: Ensayo y Caracterización de los catalizadores D1-0 y D1-7 frescos y usados.

Catal.	X _{CH₄} ⁰ (%)	X _{CO₂} ⁰ (%)	(H/Pd) _{irr}	CO/H ₂	CO/H ₂ O	% desactiv.	C (g/g _{cat})
D1-0	45,6	55,6	0,23 (0,06)	1,3	9,9	72,00	0,48
D1-7	37,4	43,4	0,06 (0,04)	1,2	12,7	77,00	0,61

Determinaciones del tamaño de partícula metálica, obtenidos a partir de imágenes de TEM de muestras reaccionadas se compararon con los correspondientes a catalizadores sin uso, para obtener los resultados que se muestran en las Figuras 6.5 (catalizador D1-0) y 6.6 (catalizador D1-5).

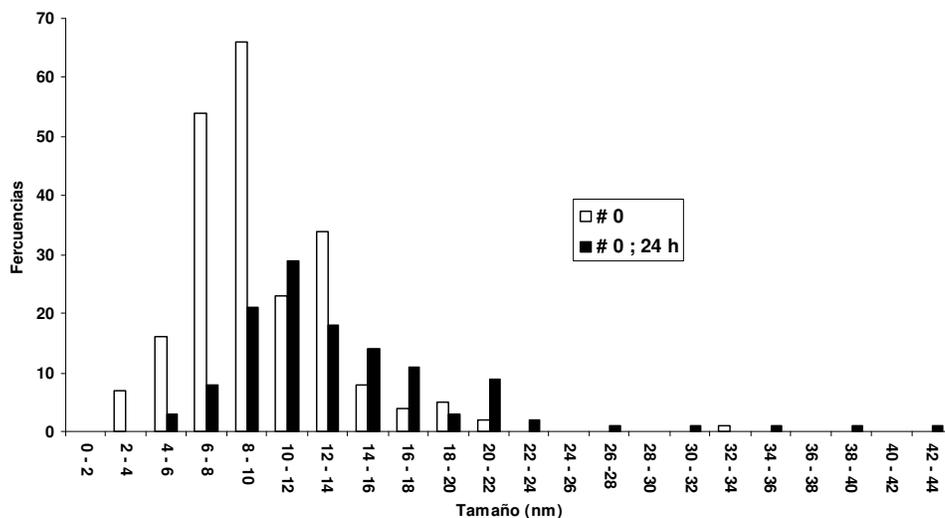


Figura 6.5: Distribución de tamaños de partículas metálicas del catalizador D1-0 nuevo y usado en reacción.

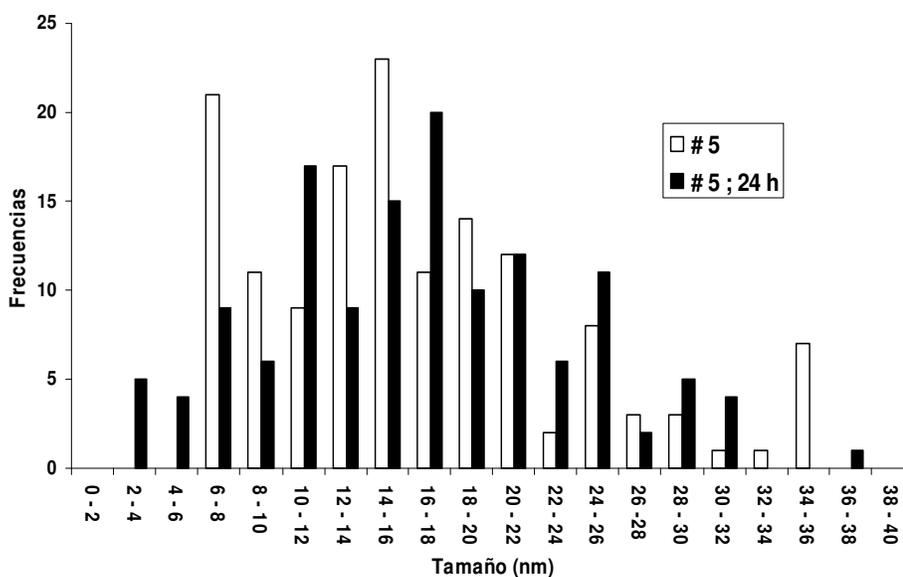


Figura 6.6: Distribución de tamaños de partículas metálicas del catalizador D1-5 nuevo y usado en reacción.

Al comparar la distribución de tamaño de partículas de los 2 catalizadores, se verifica la caída de dispersión observada por quimisorción. El catalizador que más experimenta el sinterizado es aquel que posee mayor número de partículas pequeñas.

Para la muestra D1-5, la distribución de tamaño de partícula es bastante estable, como lo muestran los resultados de distribución de partículas obtenidas a partir de

TEM, antes y después de reacción. Un comportamiento similar fue encontrado por Nagaoka y Aika [6] para un catalizador Pd(2 %)/ γ -Al₂O₃ con un tamaño medio de partícula de 20 nm, el cual había sido pretratado en H₂ a 800 °C. La reacción de reformado se llevó a cabo a 750 °C. Usando una mezcla estequiométrica de CH₄ y CO₂, ellos también observaron una disminución muy rápida en las conversiones de CH₄ y CO₂ en 24 horas. Conforme a nuestro estudio, la causa principal de desactivación de estos catalizadores fue la acumulación de carbón.

Como conclusión podemos decir que los catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ de la serie D1 presentan una disminución marcada en la actividad después de un tiempo de 24 horas de reacción. Sobre D1-0 y D1-2, el grado de desactivación es inferior y es debido a la formación de carbón y la aglomeración de las partículas metálicas, como fue demostrado por el análisis TGA y el cambio de la dispersión metálica. Sobre la muestra D1-5 y D1-7, el proceso de desactivación es muy rápido porque la formación de carbón se ve favorecida.

Las Figuras 6.7 y 6.8 muestran el comportamiento en reacción de catalizadores de la serie D1 modificados con Ce; D1-3, D1-8, D1-9 y D1-10. Aunque se agregaron pequeñas cantidades de Ce al catalizador D1-0, 0,30 – 0,50 %, se observa un notable efecto sobre la estabilidad de las muestras. Inicialmente se observa una caída de la conversión de CO₂ y CH₄, pero al cabo de 5 horas la disminución de la actividad es muy lenta.

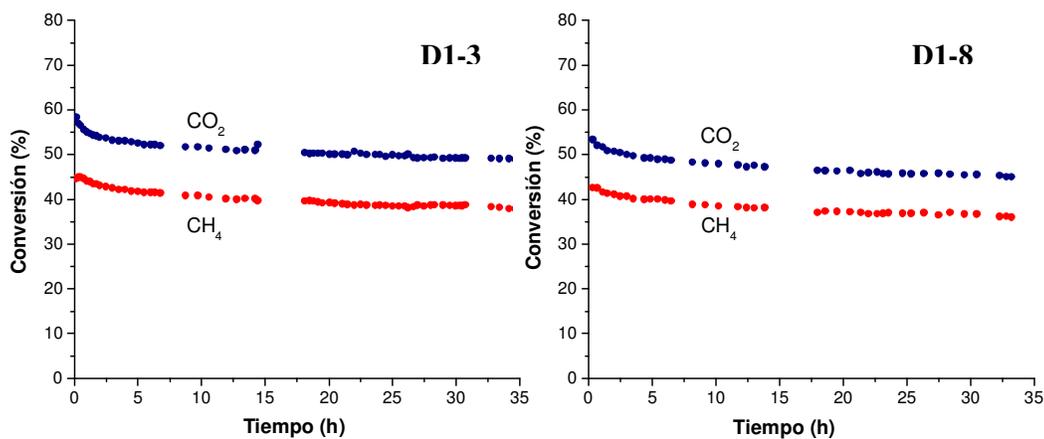


Figura 6.7: Catalizadores D1-3 y D1-8. Conversiones de CH₄ y CO₂ a 650 °C.

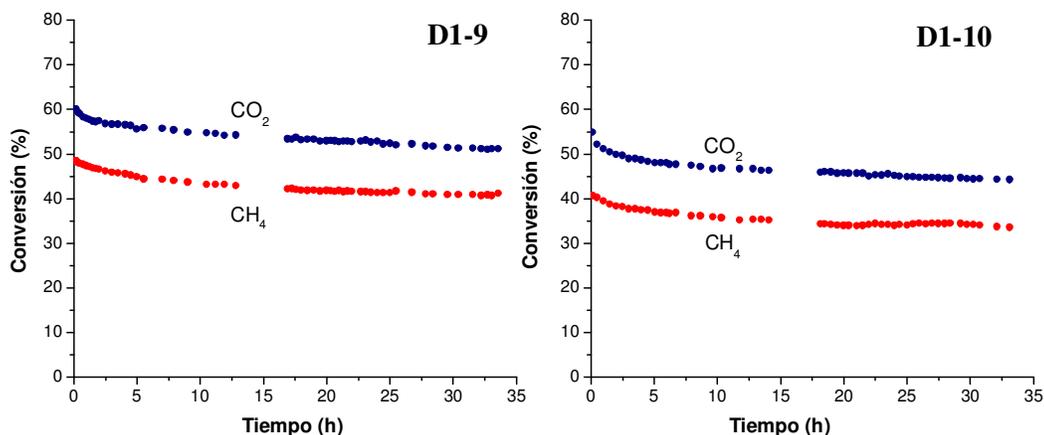


Figura 6.8: Catalizadores D1-9.y D1-10. Conversiones de CH₄ y CO₂ a 650 °C.

El comportamiento de todos los catalizadores Ce-Pd fue similar. La conversión de CO₂ se ha mantenido mayor a la de CH₄ debido a la reacción RWGS, la cual consume H₂ y genera CO y H₂O. La relación CO/H₂ en la corriente de salida fue de \cong 1,3, en cada una de las corridas realizadas.

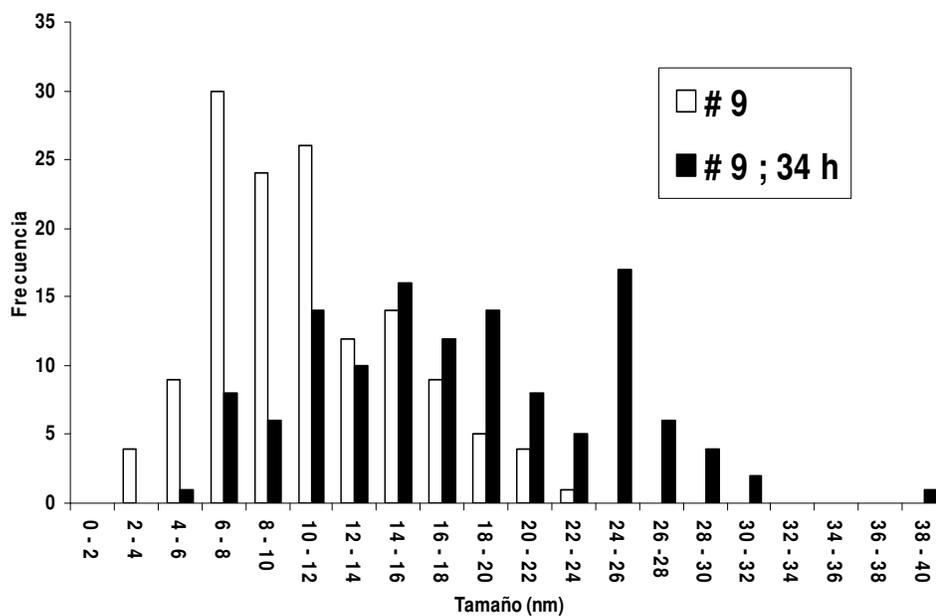


Figura 6.9: Distribución de tamaños de partículas metálicas del catalizador D1-9 nuevo y usado en reacción.

La Figura 6.9 muestra la distribución de tamaño de partículas de Pd del catalizador D1-9 usado en reacción 34 horas donde se observa claramente la existencia

de partículas de Pd de gran tamaño generadas por sinterizado. Por lo tanto, la desactivación observada se atribuye mayoritariamente a dicho proceso. Como se observa en las Figuras 6.7 y 6.8 la actividad de estos catalizadores tiende a un valor constante, el cual se corresponde a un tamaño medio de partícula de $\cong 20$ nm.

Tabla 6.2: Ensayo y Caracterización de catalizadores de la serie D1 dopados con Ce

Catalizadores	$X_{CH_4}^0$ (%)	$X_{CO_2}^0$ (%)	$(H/Pd)_{irr}$	CO/H ₂	CO/H ₂ O	% desactiv.	C (g/g _{cat})
D1-3	44,8	57,7	0,14 (0,035)	1,3	8,0	14,00	0,010
D1-4	45,7	58,8	0,21	1,3	8,5	25,00	0,010
D1-8	42,5	53,8	0,06	1,3	8,6	13,00	0,045
D1-9	48,1	59,4	0,15 (0,054)	1,3	8,0	14,00	0,005
D1-10	40,2	53,2	0,07	1,3	7,6	15,00	0,030
D1-11	33,0	47,5	0,075 (0,07)	1,2	7,0	21,00	0,020

La Tabla 6.2 resume la actividad inicial y algunas características fisicoquímicas de los catalizadores CeO_x-Pd/ α -Al₂O₃ de la serie D1 usados. Se destaca la inhibición del proceso de deposición de C, pero se mantiene la reducción de la dispersión metálica lo que señala la presencia del fenómeno de sinterizado. Teniendo en cuenta que, si bien las partículas de Pd aumentan de tamaño se mantiene el efecto promotor del Ce. Por lo tanto, cabe suponer que el Ce se encuentra en forma de pequeños cristales que migran sin que se altere su interacción con el Pd. El catalizador D1-11 que es el de mayor contenido de cerio, 2,5 %, es el de menor actividad inicial y el que muestra mayor porcentaje de desactivación. Además se observa más formación de C que para el catalizador D1-9 que solo posee un 0,33 % de Ce. Esto es razonable teniendo en cuenta la menor dispersión, 0,075, del catalizador fresco.

La función promotora del Ce en la reacción de reformado con CO₂ se puede explicar en base a la existencia de especies Ce₂O₃ en contacto o cubriendo parcialmente al Pd. El CO₂ puede oxidar estas especies a CeO₂ produciendo CO, mientras que el C producido por la activación del CH₄ sería responsable de la reducción del CeO₂ a Ce₂O₃.

El análisis de estas especies de Ce por XPS puede verse en la Figura 6.10. En esta se compara el espectro obtenido de la muestra D1-9 reaccionada con una muestra de este mismo catalizador fresca, calcinada y una reducida.

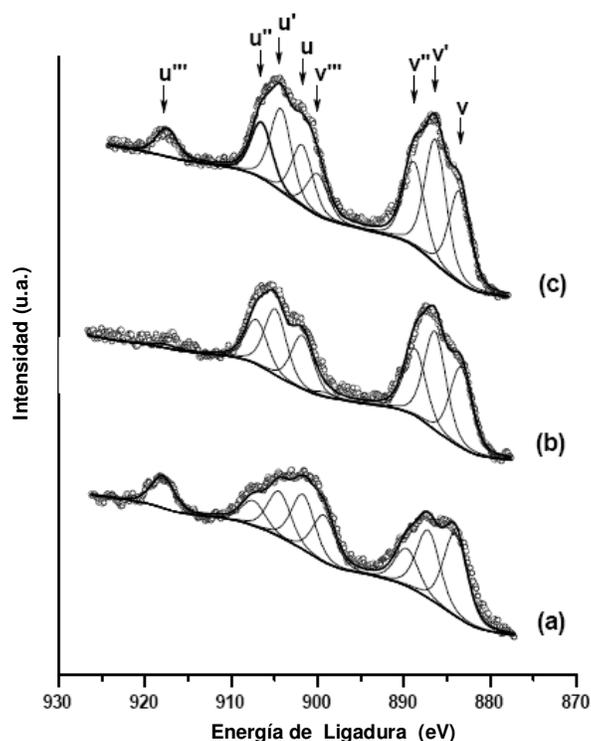


Figura 6.10: Espectros XPS para la región del Ce3d de la muestra D1-9. (a) oxidada *in situ* a 550 °C, (b) reducida *in situ* a 650 °C y (c) reaccionada 34 h sin tratamiento.

La comparación de los espectros de la Figura 6.10 (a) y (b), correspondiente al catalizador oxidado *in situ* a 550 °C y reducido *in situ* a 550 °C respectivamente, muestra una clara disminución de la señal u''' indicando que en estas condiciones de reducción, la mayor parte del Ce superficial se encuentra en estado de oxidación +3. Sin embargo, aún existen señales correspondientes a los picos v y v'' las cuales pueden deberse a la formación de óxidos de Ce no estequiométricos [7].

El espectro (c) de la Figura 6.10 corresponde a la muestra D1-9 usada en reacción 34 horas. A diferencia de la muestra sin reaccionar, esta fue analizada después de retirada del reactor sin tratamiento alguno. En éste se observa la coexistencia de ambos estados de oxidación avalando el mecanismo promotor del Ce propuesto anteriormente.

La Figura 6.11 muestra una imagen TEM de alta resolución del catalizador D1-9 reaccionado 34 horas. En la misma pueden observarse los planos de red de dos nanopartículas cuyo espaciado corresponden a los de especies CeO_x en contacto con una partícula de Pd. Estos resultados preliminares necesitan un análisis más extenso que

permita determinar las especies de Ce presentes, y será discutido con más detalle en el Capítulo VIII.

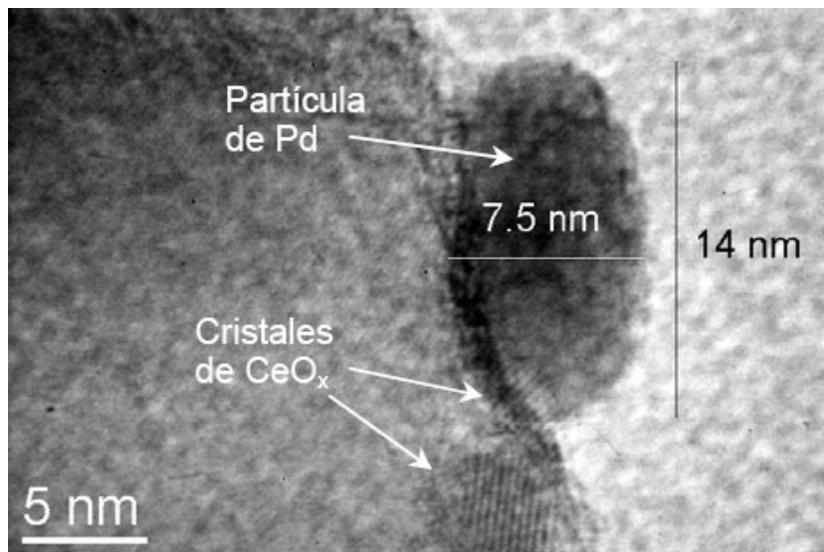


Figura 6.11: Imagen de alta resolución del catalizador D1-9 reaccionado 34 h donde se observa una partícula de Pd de gran tamaño y junto a ésta dos nanopartículas que corresponderían al CeO_x .

6.4.2 Resultados de las muestras de catalizador ESFE con Ce.

Con el objetivo de obtener catalizadores que puedan ser eventualmente usados a escala piloto en la reacción de reformado seco, se prepararon los catalizadores de la serie ESFE. En esta serie solo se evaluaron en reacción los catalizadores modificados con Ce.

En la Figura 6.12 se observa el comportamiento obtenido para el catalizador ESFE-2, con 0,5 % de Ce, al ser utilizado en el reformado seco de metano. Esta corrida se realizó con un caudal de mezcla de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$, con 600 mg de catalizador, una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ 40/40/20 y una temperatura de $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Se observa que este catalizador se desactivó notablemente en condiciones de reacción debido a la formación de depósitos carbonosos y tal vez al sinterizado de las partículas.

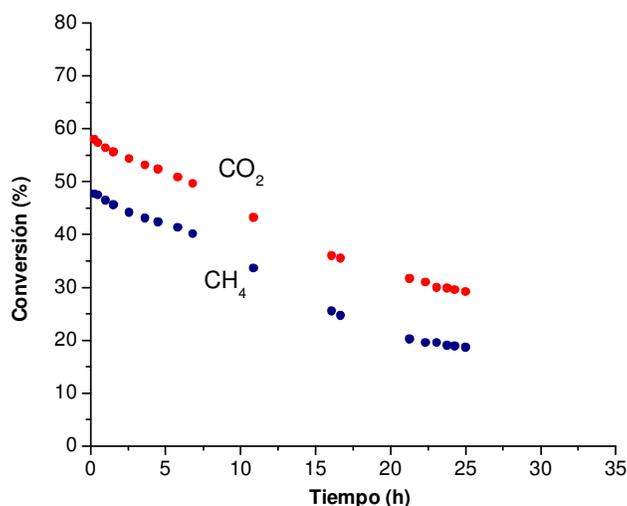


Figura 6.12: Catalizador ESFE-2. Conversiones de CH₄ y CO₂ a 750 °C.

La Figura 6.13 (a) muestra el comportamiento en condiciones de reacción del catalizador ESFE-1. Este catalizador, en iguales condiciones de reacción que el catalizador ESFE-2, se mostró más estable pero comenzó a operar con niveles de conversión inferiores. La conversión inicial de CH₄ fue del 37,5 % con una lenta caída hasta 33 %. El catalizador ESFE-2 comenzó con una conversión de 47,7 % y finalizó al cabo de 25 horas con 19 %.

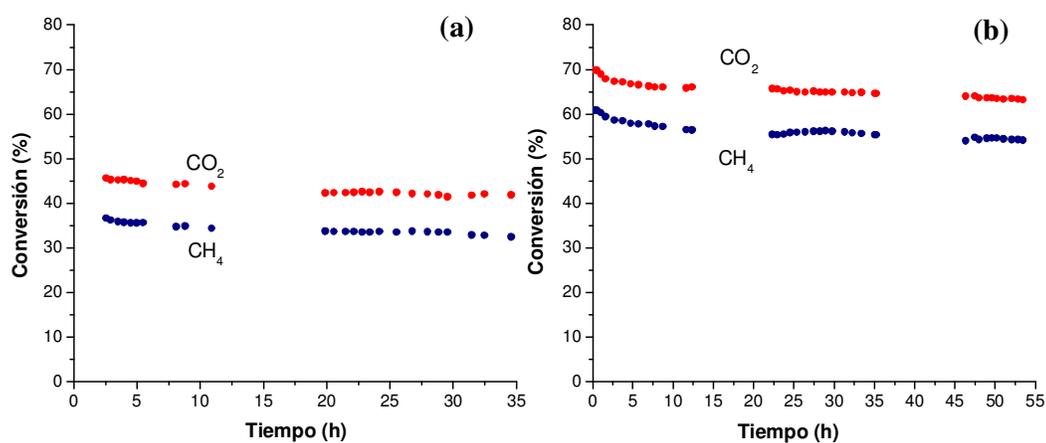


Figura 6.13: Catalizador ESFE-1. Conversiones de CH₄ y CO₂ a 750 °C. (a) 600 mg y (b) 1453 mg.

Cabe recordar que la preparación de ambas muestras, ESFE-1 y ESFE-2 fue idéntica, pero los tratamientos térmicos posteriores al agregado de Ce fueron diferentes. La muestra ESFE-1, de excelente estabilidad, fue calcinada y reducida a 736 °C, mientras que ESFE-2 fue calcinada a menor temperatura y solo fue reducida en las condiciones normales después de cargada en el reactor. Este hecho podría indicar que la interacción Ce-Pd que es efectiva para evitar la desactivación del catalizador se logra por efecto de dichos tratamientos.

No puede descartarse la posibilidad de un contenido de Ce muy bajo en ESFE-2, por defecto en la preparación. Cabe recordar que el contenido de 0,5 % es nominal, ya que en estas muestras no se hicieron los análisis por ICP.

Como el catalizador ESFE-1 mostró un buen comportamiento en condiciones de reacción con niveles de conversión estables pero lejos de los valores de equilibrio se decidió aumentar la masa de catalizador. Con una masa de 1453 mg se realizó una experiencia de mayor duración. Los resultados se muestran en la Figura 6.13 (b). La Tabla 6.3 resume el efecto de la masa de catalizador, a caudal constante en la actividad, selectividad y estabilidad de la muestra ESFE-1.

Tabla 6.3: Actividad y selectividad y estabilidad de la muestra ESFE-1 en función de la masa de catalizador.

Masa de catalizador(mg)	Tiempo de reacción(hs)	$X_{CH_4}^0$	$X_{CH_4}^f$	$X_{CO_2}^0$	$X_{CO_2}^f$	CO/H ₂	CO/H ₂ O
600	50	37,0	33,0	48,2	45,1	1,40	7,0
900	28	48,5	41,2	60,4	52,8	1,40	7,0
1453	53	60,8	54,1	69,8	63,2	1,33	9,5

En la Tabla 6.3 se observa que los niveles de desactivación logrados son comparables y que la relación CO/H₂ es aproximadamente constante. A la menor V.E. empleada (8500 h⁻¹) con niveles de conversión más elevados la relación CO/H₂O aumenta.

6.4.3 Resultados de la muestra E con Ce.

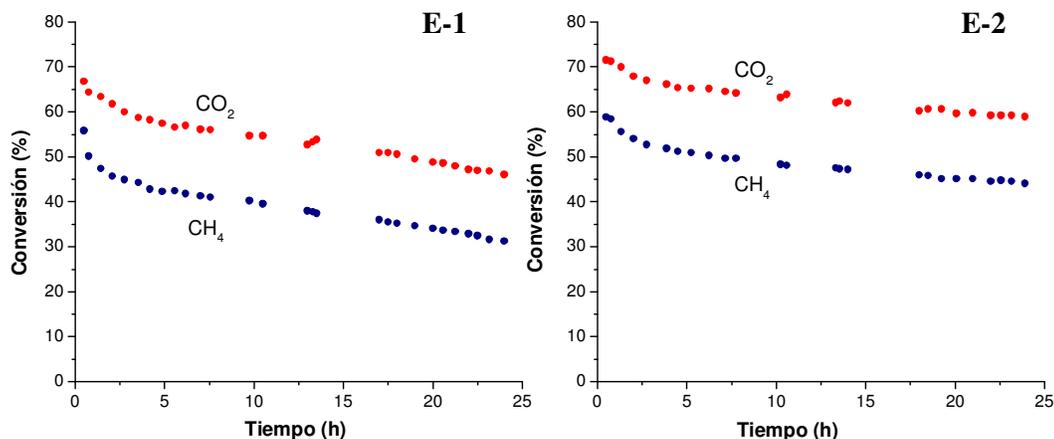


Figura 6.14: Catalizadores E-1 y E-2. Conversiones de CH₄ y CO₂ a 650 °C,

Solo se ensayaron en reacción las muestras de catalizador E con Ce. Estos catalizadores son similares a los de la serie D1. En los gráficos de la Figura 6.14 se observa la desactivación que experimentan a 650 °C.

La comparación de los gráficos muestra que al aumentar la cantidad de Ce, de 0,52 a 0,9 %, en esta serie se logra un aumento de estabilidad del catalizador E. Si bien la muestra E-2 presenta una desactivación inicial se observa una tendencia hacia una conversión estable al cabo de 25 horas de operación.

6.4.4 Resultados de muestras de la serie F, G y H.

La actividad catalítica de estas muestras se evaluó a 650 °C y 1300 Torr, alimentando una mezcla CH₄/CO₂/Ar (25/25/50), con cargas de catalizador de 0,4 g, diluidas con igual cantidad de α -Al₂O₃, empleando un caudal total de 200 cm³/min. Los catalizadores fueron pretratados in situ a temperatura ambiente con H₂ puro en flujo, con posterior elevación de la temperatura hasta 650 °C en Ar.

El catalizador F-0 tuvo una caída muy rápida de la actividad como se muestra en la Figura 6.15. Este comportamiento es similar al observado en catalizadores de la serie D1 de baja dispersión. El proceso de desactivación puede estar incentivado por la menor carga metálica. La formación de carbón y el sinterizado del Pd conducen a una caída de la conversión de CH₄ de 50 % a 15 % al cabo de 5,5 horas de reacción.

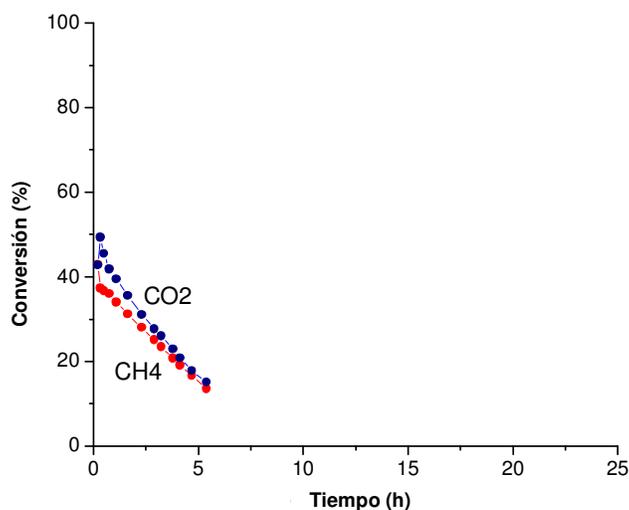


Figura 6.15: Catalizador F-0. Conversiones de CH₄ y CO₂ a 650 °C.

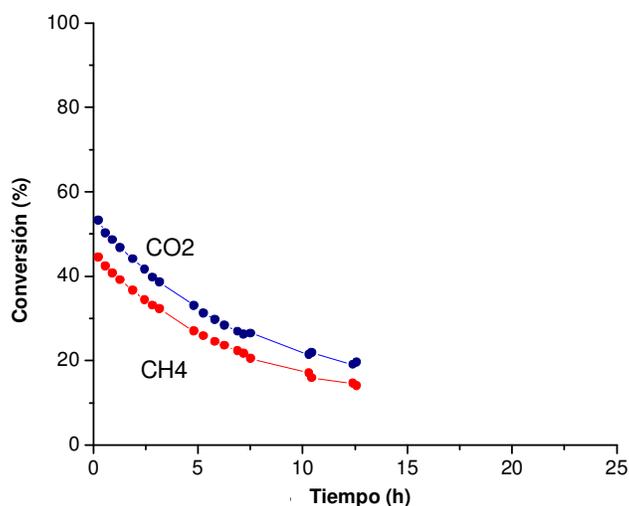


Figura 6.16: Catalizador F-1. Conversiones de CH₄ y CO₂ a 650 °C.

La Figura 6.16 muestra el efecto que posee el agregado de un 0,6 % de Ce al catalizador de la serie F. En este gráfico se ve que el agregado de Ce, en cantidad similar a la colocada en los catalizadores de las series D1, ESFE y E, no logra mejorar la estabilidad en forma significativa. Quizá también en estos casos no se ha logrado una efectiva interacción Ce-Pd o la carga de Ce resultó menor a la deseada. Cabe señalar que solo en algunas muestras el contenido de Ce fue cuantificado por ICP (ver Tabla 5.2, Capítulo V).

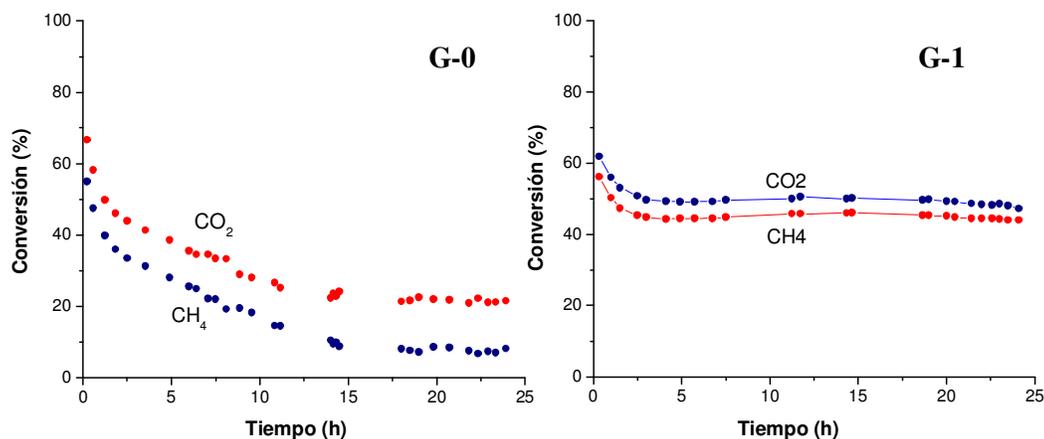


Figura 6.17: Catalizadores G-0 y G-1. Conversiones de CH₄ y CO₂ a 650 °C.

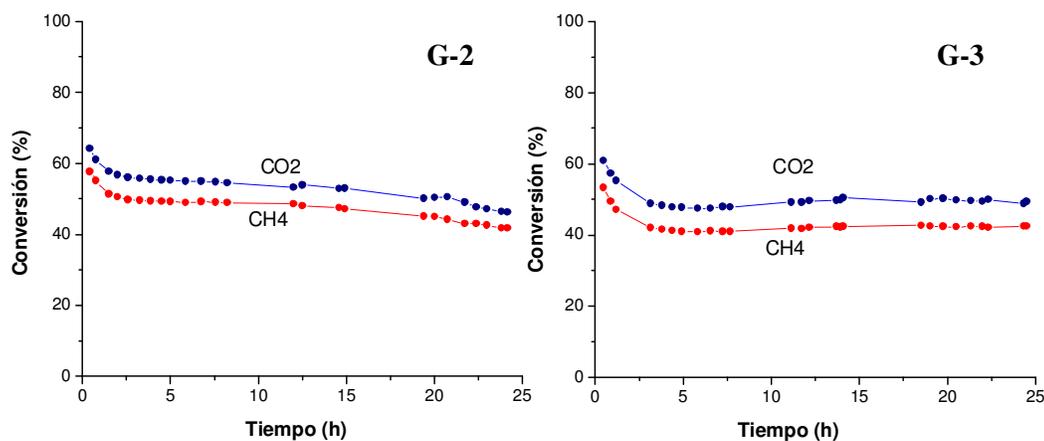


Figura 6.18: Catalizadores G-2 y G-3. Conversiones de CH₄ y CO₂ a 650 °C.

En la Figura 6.17 se muestra el comportamiento en condiciones de reacción de los catalizadores G-0 y G-1. En este caso el efecto del Ce, 0,6 %, es notable. En la Figura 6.18 se ve el efecto del agregado de una mayor carga de Ce al catalizador G-0. No se observa un cambio importante en la actividad inicial, pero el catalizador de mayor contenido de Ce (G-3) parece ser el más estable.

El catalizador preparado con cinco impregnaciones y lavados entre etapas, H-0, mostró el comportamiento ilustrado en la Figura 6.19. En la misma se puede apreciar que este catalizador a diferencia de todos los anteriores experimenta un proceso de activación en función del tiempo. La reacción comienza con una conversión de CH₄ del 2 %, y al cabo de 24 horas de reacción alcanza un valor cercano al 11,5 %.

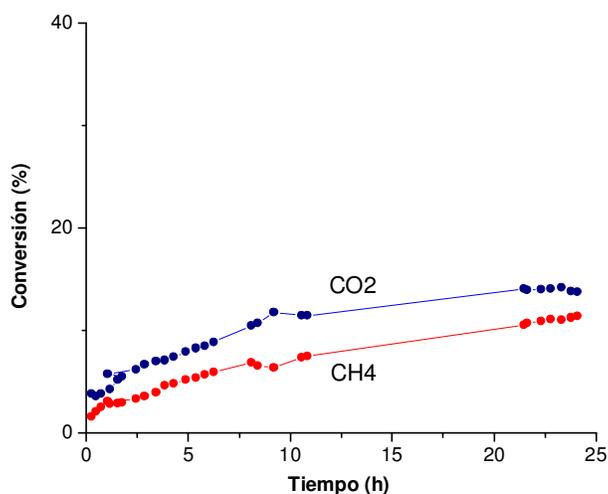


Figura 6. 19: Catalizador H-0. Conversiones de CH₄ y CO₂ a 650 °C.

Este comportamiento del catalizador H-0 se atribuye a la presencia en el catalizador fresco de partículas de pequeño tamaño en estado oxidado que no permiten la adsorción y disociación del metano. A medida que transcurre el tiempo de reacción la atmósfera reductora facilitaría la formación de partículas de mayor tamaño de Pd metálico que permiten la adsorción y disociación del metano. Estas partículas se caracterizan por presentar una estructura superficial con predominio del plano (100), como lo demuestra la caracterización por FTIR. El ensayo catalítico efectuado al catalizador H-0 mostró notables diferencias en comparación a los catalizadores F-0 y G-0.

Tabla 6.4: Actividad, selectividad y estabilidad para catalizadores de alta dispersión.

catalizador	Tiempo de reacción (h)	X _{CH₄} ⁰	X _{CH₄} ^f	CO/H ₂ ⁰	CO/H ₂ ^f	CO/H ₂ O ⁰	CO/H ₂ O ^f
F-0	5,5	43,0	13,5	1,33	1,31	13,4	21,9
F-1	12,5	44,4	14,0	1,34	1,59	8,8	7,3
G-0	24	55,0	8,2	1,23	1,68	11,2	4,6
G-1	24	56,2	44,1	1,35	1,32	10,2	10,2
G-2	24	57,7	41,8	1,29	1,33	10,6	9,5
G-3	24	53,3	42,5	1,35	1,37	9,4	8,6
H-0	24	2,0	11,5	6,00	1,31	1,5	6,6

La Tabla 6.4 resume los resultados de actividad y selectividad de los catalizadores de las series F, G y H incluyendo el efecto del agregado de Ce sobre F-0 y G-0. La muestra H conduce a una relación CO/H₂ inicial muy alta que podría estar indicando que prevalece la reacción $\text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{C}$ sobre la descomposición de CH₄.

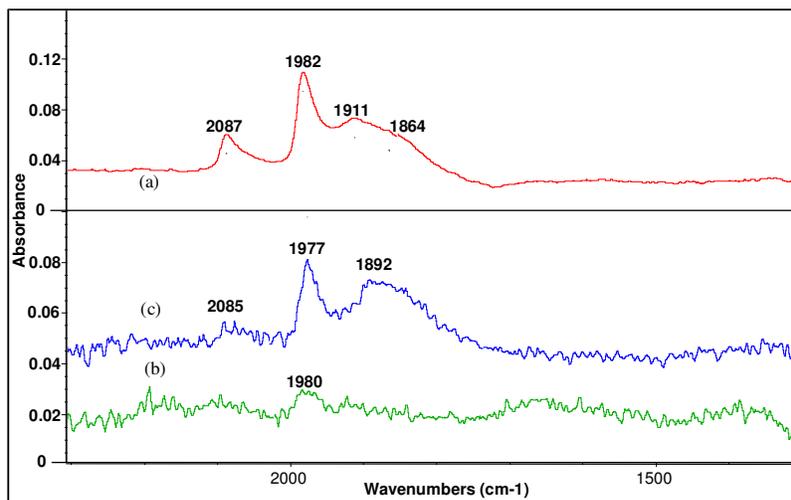


Figura 6.20: Adsorción de 1 torr de CO sobre el catalizador con cinco recargas de la serie H. (a)- Sinterizado a 700 °C. (b)- Después de 24 horas de reacción. (c)- Usado, calcinado y reducido a 350 °C.

La muestra H-0 fue observada por HRTEM después de la reacción. Las imágenes mostraron un tamaño medio de partículas de entre 8-10 nm mientras que la muestra fresca indicó un tamaño medio de entre 2-4 nm. También se observó la formación de nano-estructuras de carbono en forma de fibras (en escasa cantidad). Otra observación importante fue el cambio en el contraste de las partículas de Pd, que puede atribuirse a C que ha migrado hacia las primeras capas superficiales del metal.

Para mostrar el proceso de sinterizado del catalizador del H-0 se le efectuó, a una fracción del mismo, una reducción a 700 °C en flujo de H₂ durante 2,5 horas. Luego a esta muestra se le efectuó la caracterización por FTIR obteniéndose el espectro de la Figura 6.20. En el mismo se observa que la banda correspondiente a la absorción lineal cae notablemente pasando a ser más importantes las correspondientes a la adsorción múltiplemente coordinada del CO propias de un catalizador con baja dispersión. Se observa el predominio de la banda en 1982 cm⁻¹ correspondiente a la estructura (100).

En dicha figura también se han incluido los espectros correspondientes al catalizador usado, los cuales son evidentemente de menor intensidad. El espectro (b) corresponde al catalizador sin tratamiento previo y el (c) tiene una calcinación y una

reducción a 350 °C durante 30 min. Como se observa, los espectros (a) y (c) son similares en cuanto a la intensidad relativa de las distintas bandas. En ambas las bandas de coordinación múltiple (entre 1982 y 1864 cm^{-1}) son más importantes que la banda lineal ubicada en 2087 cm^{-1} . Idéntica característica se observó en el catalizador G-0. Estas bandas corresponderían a átomos de Pd responsables de la actividad del catalizador favoreciendo la adsorción y disociación del CH_4 .

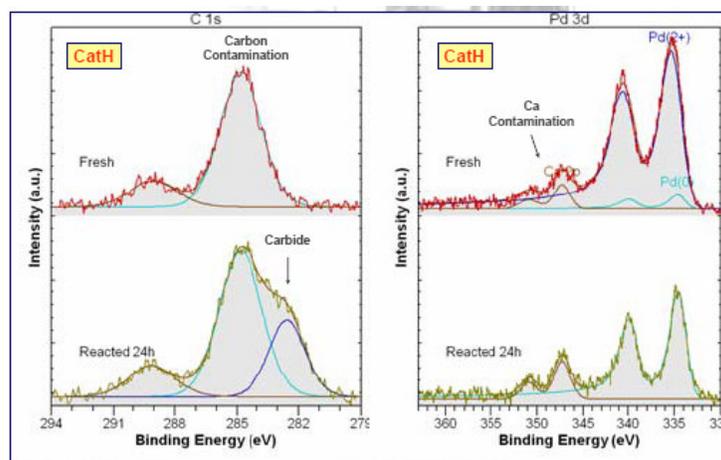


Figura 6.21: Caracterización por XPS del catalizador H-0; región del paladio y región del carbón.

Otro análisis post reacción de la muestra H-0 fue la caracterización por XPS. Los resultados de este análisis y su comparación con los obtenidos para un catalizador fresco se muestran en la Figura 6.21. En esta figura se compara la región del Pd 3d y la región del C 1s antes y después de reacción. Se observa la existencia de importantes cambios para ambos elementos.

En la región del paladio se observa que hay una caída de la señal correspondiente al Pd 3d producida por el sinterizado de las partículas. Por otra parte la muestra fresca mostró la existencia de Pd^{+2} y Pd^0 . También se observó en las dos muestras una señal debida al Ca, el cual está presente en la alúmina.

El análisis de la región del carbón mostró que en la muestra reaccionada aparece una nueva especie de carbón que puede atribuirse a la formación de un carburo de Pd. Este resultado estaría de acuerdo con la observación realizada por HRTEM en cuanto al contraste de las partículas. La lenta incorporación de C a la estructura metálica podría explicar el lento proceso de activación de la muestra H-0. Varios estudios relacionados con el uso de catalizadores de Pd para reacciones de hidrogenación selectiva [8, 9] han

demostrado que la interacción de hidrocarburos no saturados, a temperaturas $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, con el metal permite la inclusión de C en la red cristalina, la cual es detectada por la expansión de la misma. Teniendo en cuenta que en reformado seco, el metano está en contacto con el Pd a alta temperatura, podrían darse las condiciones para la inclusión de C o la formación de una capa superficial que condicione la actividad catalítica.

6.4.5 Resultados de la muestra D2.

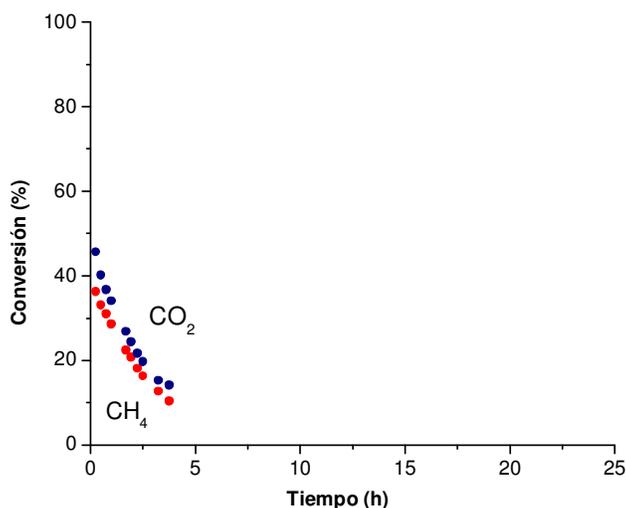


Figura 6.22: Catalizador D2-0. Conversiones de CH₄ y CO₂ a 650 °C.

Para el ensayo de este catalizador se usaron cargas de 200 mg y un caudal de mezcla de 400 cm³/min.

Como se observa en la Figura 6.22 la desactivación del catalizador fue muy rápida; la conversión de CH₄ disminuyó de un valor inicial de 36,3 % a 10,3 % en 4 horas, comportamiento similar al del catalizador F-0. La caracterización realizada por HRTEM mostró la formación de nanofibras después de 4 horas de reacción. El estudio de la formación de depósitos carbonosos se desarrolla en el Capítulo VII de esta tesis.

6.4.6 Resultados del catalizador 011.

La actividad y selectividad de los catalizadores fueron determinadas a temperatura y alimentación similar, pero utilizando una masa de 800 mg. sin dilución y

un caudal de 100 cc/min. para compensar la importante reducción en el contenido de Pd. La velocidad espacial en estas condiciones fue de 5500 hr^{-1} . Los catalizadores fueron pretratados a temperatura ambiente con H_2 puro de alta pureza, con posterior elevación de la temperatura hasta $650 \text{ }^\circ\text{C}$ en Ar.

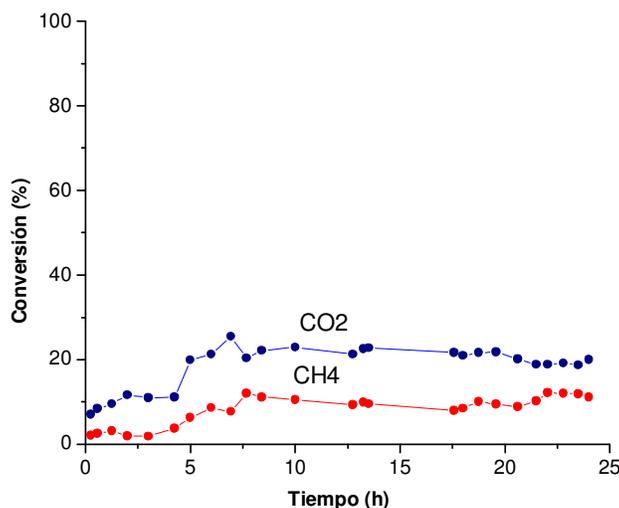


Figura 6.23: Catalizador 011-0. Conversiones de CH_4 y CO_2 a $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 6.23 se observa el comportamiento del catalizador 011-0, donde se destaca un proceso de activación similar al observado con la muestra H-0. La actividad inicial es muy baja, se mantiene durante 4-5 horas y luego aumenta alcanzando un valor máximo de conversión de CO_2 del 25 % para disminuir luego lentamente. El comportamiento de la conversión de CH_4 fue similar aunque los valores son menores debido a la participación de la reacción RWGS y la conversión se mantuvo constante para tiempos superiores a las 10 horas.

Nuevamente aquí, al igual que lo acontecido con el catalizador H-0, la actividad inicial es baja y el catalizador se fue activando en condiciones de reacción. Este catalizador presenta un periodo de inducción de aproximadamente 4 horas que puede atribuirse al crecimiento de las partículas de Pd que se encuentran distribuidas sobre el soporte y a la formación de planos preferenciales que favorecen el desarrollo de la reacción de reformado. Al cabo de 4-5 horas se produce un quiebre en las curvas conversión vs tiempo.

El comportamiento inicial de las muestras se atribuye, como en la muestra H-0, a la presencia de partículas de pequeño tamaño en estado oxidado que no permiten la

adsorción y disociación del metano. A medida que transcurre el tiempo de reacción la atmósfera reductora facilita la formación de partículas de mayor tamaño de Pd metálico que permiten la adsorción y disociación del metano. Si bien la actividad aumenta también lo hace la formación de depósitos carbonosos lo que limitaría el grado de conversión de CO_2 y CH_4 .

La caracterización de la muestra usada por TEM mostró un importante incremento del tamaño de partícula de paladio en la muestra usada. La Figura 6.24 muestra la comparación de la distribución de tamaño de partículas para una muestra fresca y una usada del catalizador 011-0.

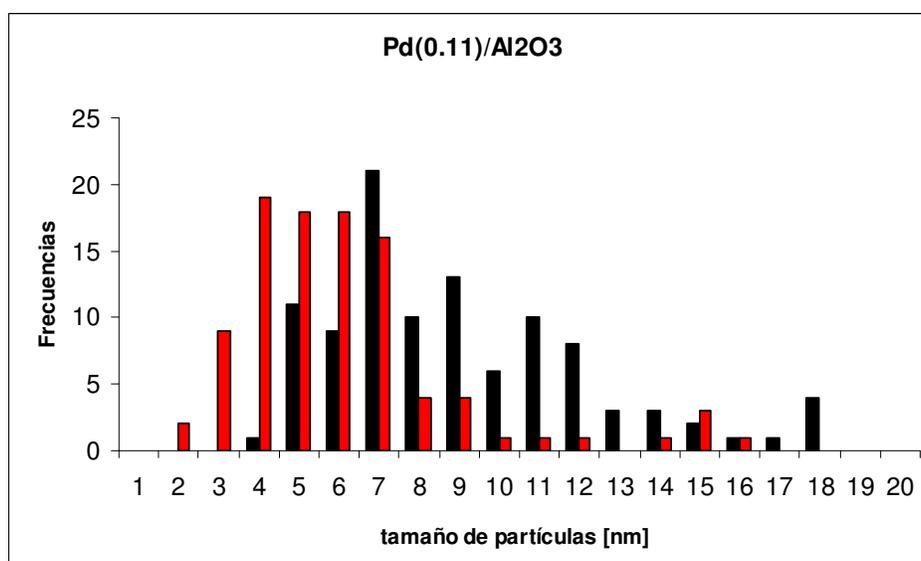


Figura 6.24: Distribución de tamaños de partículas del catalizador 011-0 nuevo y usado en reacción.

Al comparar la distribución de tamaño de partículas de las 2 muestras, se observa claramente el efecto del sinterizado. No fue posible determinar si este proceso ocurre en las primeras horas de reacción o es el resultado de la migración y coalescencia continua de las partículas de Pd.

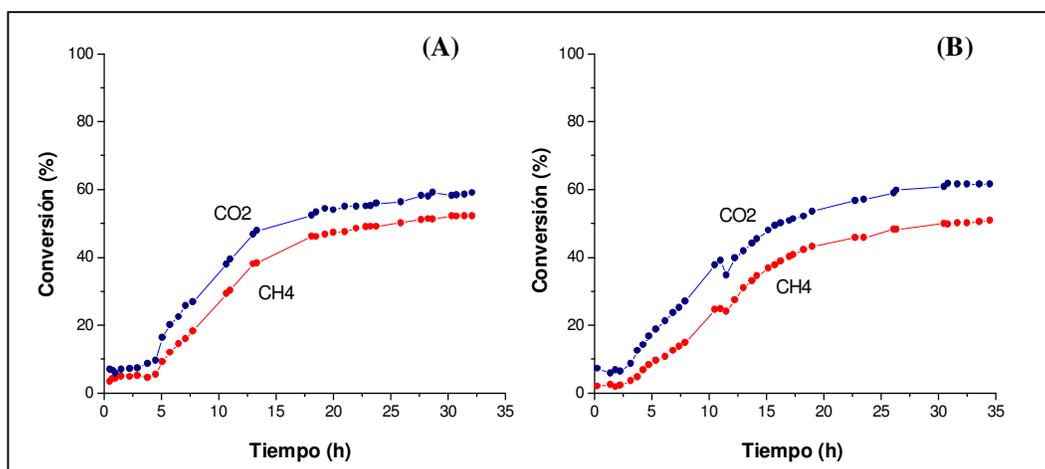


Figura 5.25: Catalizador 011-0 dopado con Ce. Conversión de CH₄ y CO₂ a 650 °C en función del tiempo de reacción. (A) 011-1 y (B) 011-2.

Los ensayos catalíticos también se realizaron sobre las muestras dopadas con Ce. Estos mostraron notables diferencias con respecto a la conversión de CH₄ y CO₂, alcanzando niveles muy superiores a los logrados con la muestra 011-0. En este caso particular hay un marcado efecto del Ce en la actividad del catalizador Pd/ α -Al₂O₃ como se observa claramente en la Figura 6.25.

Nuevamente aquí la actividad inicial es muy baja y los catalizadores presentan un periodo de inducción de aproximadamente 4 horas que puede atribuirse al crecimiento de las partículas de Pd que se encuentran distribuidas sobre el soporte y/o a la formación de planos preferenciales que favorecen el desarrollo de la reacción de reformado. Al cabo de 4-5 horas se produce un quiebre en las curvas conversión vs tiempo las cuales pasan de un perfil lineal a uno logarítmico.

Después de 5 horas de operación la conversión aumenta significativamente alcanzando valores cercanos al 60 % para el CO₂, sin observarse desactivación. Si bien la V.E. es baja se obtienen niveles de conversión cercanos al equilibrio ($X_{\text{CH}_4} = 63 \%$; $X_{\text{CO}_2} = 71 \%$) con una carga muy baja de Pd. Se observa en los gráficos de la Figura 6.25 que los niveles de conversión de ambas muestras es muy similar. Por lo tanto, se puede concluir que un 0,6 % de Ce es suficiente para lograr alta actividad y estabilidad. El Ce posee un efecto remediador de la formación de carbón en catalizadores de baja dispersión, como hemos observado anteriormente en los catalizadores de las series D1, ESFE y G, pero en el caso de catalizadores de alta dispersión parecería desempeñar un

rol importante en la actividad para el reformado seco, producto de una especial interacción Ce-Pd.

Con la finalidad de comparar la alta actividad de estos catalizadores dopados con Ce a 650 °C se emplea el concepto de TON o actividad por centro metálico a un determinado tiempo de reacción. Los resultados obtenidos de este análisis se encuentran relatados en el Anexo VI. En el mismo se comparan los resultados obtenidos para las muestras D1-0, D1-5, D1-11, H-0, 011-0 y 011-1. Al analizar el catalizador 011-1 se obtuvo una velocidad de reacción específica muy superior a la obtenida con las demás muestras, el valor de TON hallado para esta muestra es casi 4 veces superior al obtenido para el catalizador monometálico, 011-0. Este resultado demuestra que el catalizador 011-1 es mucho más activo que las demás muestras, y esto se debe a que en este catalizador el CeO_x interviene en el mecanismo de reacción de reformado seco mejorando la actividad de los catalizadores monometálicos.

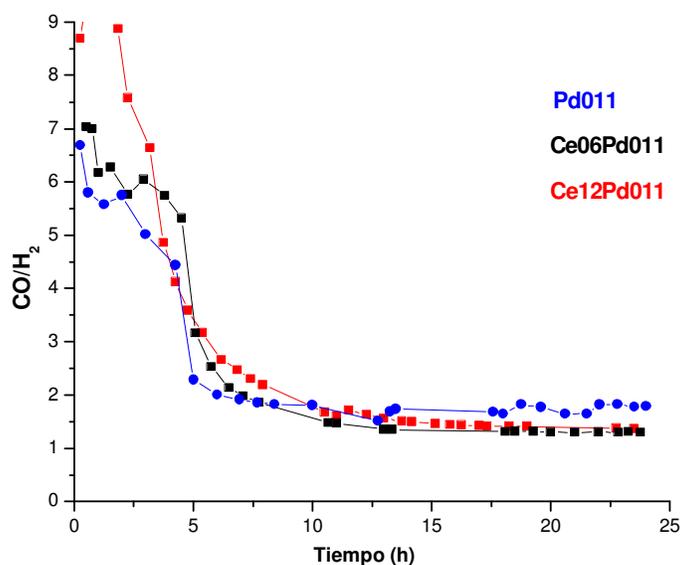


Figura 6.26: Relación CO/H_2 en función del tiempo para los catalizadores 011-0 (azul), 011-1 (negro) y 011-2(rojo). $T = 650\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 6.26 se muestra la variación de la relación CO/H_2 en función del tiempo para los tres catalizadores de la serie 011. Inicialmente, cuando los catalizadores son poco activos, esta relación es de 6 – 7, como se observó para la muestra H (Tabla 6.4). Este valor disminuye rápidamente al final del período de inducción de 4 – 5 horas

alcanzando un valor estable de 1,8, 1,28 y 1,33 para las muestras 011-0, 011-1 y 011-2, respectivamente. El valor más cercano a 1 se obtuvo con el catalizador con 0,6 % de Ce.

Con el objetivo de averiguar cual era la razón por la cual las curvas de conversión en función del tiempo tenían un brusco cambio al cabo de 4-5 horas de reacción, produciéndose un quiebre de las mismas, es que se decidió realizar reacciones a tiempos más cortos, con el catalizador monometálico, y analizar las muestras usadas por XPS. Los resultados analíticos obtenidos a tiempos de reacción cortos se muestran en la figura siguiente.

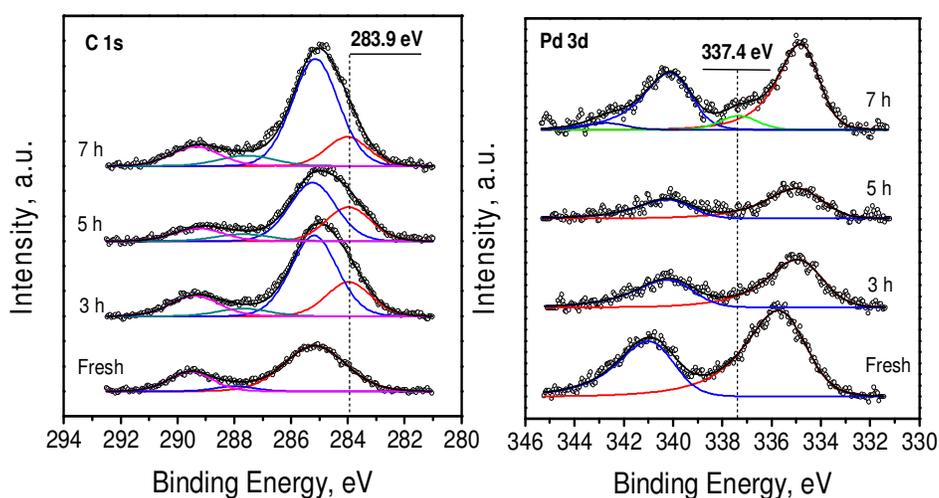


Figura 6.27: Espectros de XPS de las señales del C 1s y del Pd 3d para el catalizador 011-0. Muestras fresca oxidada a 500 °C y muestras reaccionadas a distintos tiempos.

Una muestra del catalizador Pd011 después de 3, 5 y 7 horas de reacción fueron analizadas mediante XPS (Figura 6.27). La muestra fresca solo evidencia la existencia de Pd oxidado, porque no se le pudo realizar una reducción insitu, y carbón que viene de contaminación. A las 3 y 5 horas de reacción se observa una disminución del pico correspondiente a paladio metálico, con un incremento del tamaño del pico de carbón. En la zona, correspondiente al C 1s se manifiesta la aparición de una especie nueva de C la cual por bibliografía [8, 9] se asigna a carbón formando carburo de Pd. La cual queda bien identificada en 283,9 eV. Al cabo de 7 horas de reacción el pico correspondiente a Pd⁰ aumenta, como si la superficie del mismo se librara del carbón y aparece un pico en 337,4 eV el cual, no corresponde a Pd oxidado, y que si fue asignado en estudios de otros autores a Pd formando parte del carburo de Pd [9]. El resultado es compatible con

la formación de una fase de Carburo de Pd [9] como es evidenciado por las componentes en 283,9 eV en la región del C 1s y en 337,5 eV en la región del Pd 3d del espectro. Según TEM, un aumento similar del tamaño de partícula debido a la aglomeración térmica también fue observado sobre Pd011-0 y Pd011-1.

El comportamiento inicial de las muestras se atribuye a la presencia, en catalizadores frescos, de partículas de pequeño tamaño en estado oxidado que no permiten la adsorción y disociación del metano, las cuales lentamente crecen en tamaño y adquieren estado metálico. Si bien la actividad aumenta también lo hace la formación de depósitos carbonosos lo que limitaría el grado de conversión de CO_2 y CH_4 . En presencia de Ce se minimiza la formación de estos depósitos y tal vez el Ce limite el crecimiento de las partículas por sinterizado. Esto explicaría los altos niveles de actividad para la reacción de interés. La simple observación de los catalizadores usados indica que el contenido de carbón en 011-0 es mayor que en las muestras con Ce. En razón del bajo contenido de Pd y la presencia de carbón la caracterización de los catalizadores 011-1 y 011-2 por FTIR no ha sido posible. Se espera poder lograr la caracterización de los catalizadores usados mediante TPR y TEM para explicar la notable diferencia en los niveles de actividad que surgen de comparar los resultados de las Figuras 6.23 y 6.25. La eventual formación de carburos también deberá ser investigada.

6.5 Conclusiones.

Se ha estudiado el comportamiento de catalizadores $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con distinto grado de dispersión, en la reacción de reformado de CH_4 con CO_2 a 650 °C y utilizando una alimentación estequiométrica, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$. Debido a la presencia de la reacción RWGS se obtuvo para todos los catalizadores ensayados una relación $\text{CO}/\text{H}_2 \cong 1,3\text{-}1,5$.

En las muestras de baja dispersión, las conversiones de CH_4 y la de CO_2 disminuyen con el tiempo debido a procesos de desactivación vinculados a la formación de depósitos carbonosos y/o la sinterización del metal. Ambos procesos han sido observados claramente mediante estudios por TEM y TGA.

El agregado de Ce a las muestras reduce las caídas de las conversiones de los reactivos, como consecuencia de la eliminación de los depósitos carbonosos que envenenan al Pd.

Como se mencionó en párrafos anteriores, satisfactoriamente preparamos catalizadores de Pd sumamente dispersos soportados. Al ser estudiados en el reformando de CH₄ con CO₂, los mismos expusieron un proceso de activación que podría ser relacionado con la formación de una fase de Carburo de Pd como lo muestran los resultados de XPS. El catalizador modificado con Ce mostró un proceso de activación similar. Sin embargo, la interacción de Ce-Pd observada sobre el catalizador fresco parece desempeñar un papel importante en el mecanismo de reacción que conduce a una mejorada actividad catalítica, la cual resulta ser cuatro veces más alta que la del catalizador monometálico.

6.6 Referencias.

- [1] J. H. Bitter, K. Seshan, J. A. Lercher, *J. Catal.*, 171, 279, 1997.
- [2] P. G. Schulz, M. G. González, C. E. Quincoces, C. E. Gigola, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 9020-9029, 2005.
- [3] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Norskov , *Adv. Catal.*, 47, 65-139, 2002.
- [4] R.T.K. Baker, E. B. Prestidge, G. B. McVicker, *J. Catal.*, 89, 422, 1984.
- [5] J.H. Bitter, K. Seshan and J.A. Lercher, *J. Catal.*, 183, 336, 1999.
- [6] K. Nagaoka, K. Aika, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74, 1841, 2001.
- [7] J.Z. Shyu et al, *J. Phys. Chem.*, 92, 4964, 1988.
- [8] S. B. Ziemecki, G. A. Jones, D. G. Swarzfager, R. L. Harlow, , *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4547-4548, 1985.
- [9] N. Seriani, F. Mittendorfer, G. Kresse, *The Journal of Chemical Physics*, 132, 024711, 2010.

Capítulo VII: Formación de material carbonoso.

Como se mencionó, en el capítulo anterior, los catalizadores de paladio utilizados en esta tesis varían su actividad con en transcurso del tiempo cuando sobre ellos se produce la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono. Esta variación de actividad puede ser un descenso en la misma, como se vio en la mayoría de los catalizadores, o un incremento como se vio en el catalizador H-0 y en los correspondientes a la serie 011. Este cambio en la actividad en los catalizadores es debido a dos razones que son competitivas, uno de ellos el proceso de sinterizado que sufren las partículas de Pd y la otra razón es la aparición de depósitos carbonosos que interfieren en la actividad catalítica. La alta relación C/H que existe en los productos de alimentación, con relación al reformado con vapor, y la elevada temperatura necesaria para lograr un adecuado grado de conversión, conducen a la formación de depósitos carbonosos y, por consiguiente, a la desactivación del catalizador. La formación de estos depósitos se atribuye a la reacción de descomposición del CH_4 y a la reacción $2 \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, aunque también se ha mencionado que el carbono deriva del CO_2 .

Por la técnica de TGA se ha podido identificar un incremento en la masa en los catalizadores debida a la formación de carbón, y por técnicas como HRTEM se pudo ver que estos aparecen en forma de fibras y carbón amorfo. También, por XPS se observó la presencia de carburos en las primeras capas de las partículas de Pd.

7.1 Formación de depósitos carbonosos.

En la última década el estudio de materiales nanocarbonosos (MNC), ha despertado un gran interés tanto del punto de vista fundamental como de las prometedoras y múltiples aplicaciones [1]. Diferentes estructuras o tipos de MNC pueden ser producidos por medio de distintas técnicas. Las más comúnmente usadas en la actualidad son: descarga de arco [2,3], ablación láser [4] y deposición química de vapor o descomposición catalítica de hidrocarburos [5]. Desde el punto de vista de su estructura, los MNC pueden clasificarse en nanotubos (NTC), que a su vez pueden

dividirse en pared simple (SWNT) o pared múltiple (MWNT), y nanofibras de carbono (NFC). Mientras que los NTC presentan una estructura de arquitectura conocida, las NFC son estructuras gráficas generalmente sólidas. Dependiendo de la orientación de las capas de grafeno que las componen, las fibras pueden clasificarse en “nanohilos”, cuando las capas de grafito se disponen perpendicularmente al eje de la fibra; “cinta”, las capas son paralelas al eje y “oblicua” en la cual las capas se orientan en forma oblicua al eje de la fibra.

Desde un punto de vista operativo y de la calidad del producto obtenido, la descomposición catalítica de hidrocarburos ofrece algunas ventajas respecto de los métodos de descarga de arco y ablación láser; proporcionando un proceso económico, fácil de escalar y con una muy alta selectividad hacia el material buscado [6]. Típicamente los catalizadores más utilizados en este método se basan en catalizadores soportados de metales de transición tales como: Fe, Co, Ni y sus aleaciones modificados con Mo, W, Cr, Cu y Mn [7-12]. Se ha mostrado en la literatura que la modificación de distintos parámetros, tales como la temperatura de reacción la composición del gas y la velocidad del flujo, duración del tratamiento y tamaño de la partícula metálica, afectan la naturaleza del material carbonoso obtenido.

Recientemente Lee y colaboradores [13] presentaron un trabajo sobre síntesis de nanotubos y nanofibras de carbono utilizando catalizadores de Pd soportados para la descomposición catalítica de acetileno. Estos autores encontraron que a 700 °C el material carbonoso está mayormente formado de nanofibras de entre 9 y 26 nm de diámetro y que su estructura presenta mayor cristalinidad para bajas carga de metal (0,5 %wt) que para cargas mayores (2,5 %wt). Asimismo muestran que a 800 °C se favorece la formación de nanotubos de capas mejor definidas.

En este capítulo se estudian las nanofibras de carbón y los demás depósitos carbonosos obtenidas a partir de la reacción de CH₄ con CO₂ sobre algunos de los catalizadores de paladio soportado en α -Al₂O₃.

7.2 Experimental.

Para el desarrollo de este capítulo se analizaron muestras de catalizadores con distintos contenidos de Pd, las cuales fueron utilizadas para reformado seco de metano a 650 °C.

Las formaciones carbonosas fueron estudiadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en un microscopio Philips CM200 UT, operando a 200 kV y temperatura ambiente. El catalizador fue dispersado en ultra sonido y colocado sobre una película delgada de C amorfo.

7.3 Resultados y discusión.

Como se mostró en el Capítulo VI, los catalizadores de Pd sufren desactivación por sinterizado y por formación de depósitos carbonosos. De las distintas muestras la D2 fue motivo de un mayor análisis con respecto a la formación de material carbonoso, habiéndose empleado HRTEM, por lo que será tratada en primer término, y a continuación se mostraran resultados obtenidos con las muestras D1, H, G y 011.

7.3.1 Catalizador D2.

El análisis del catalizador D2 sin reaccionar mostró una distribución de tamaños de partícula con un valor medio de 3-4 nm lo que permite estimar que la dispersión metálica (H/Pd) es de 20-40 %.

Como resultado de la reacción de reformado a 650 °C (Capítulo VI) se observó una pronunciada desactivación del catalizador en un período de 4 horas; la conversión de CH₄ disminuyó de un valor inicial de 36,3 % a 10,3 %. Como se mencionó anteriormente, la desactivación se origina en el proceso de deposición de carbón, producto de la disociación del CH₄, como así también en la sinterización de las partículas metálicas, como se desprende del estudio por TGA y TEM de catalizadores de similares características.

Las imágenes de HRTEM del catalizador usado en reacción permiten observar la presencia de partículas de Pd y de NFC con diferente grado de interacción. En la Figura 7.1 se muestra la formación de fibras carbonosas. La mayor parte de éstas fueron fibras individuales, mientras que una pequeña fracción presento ramificaciones como la que se muestra en la Figura 7.2.

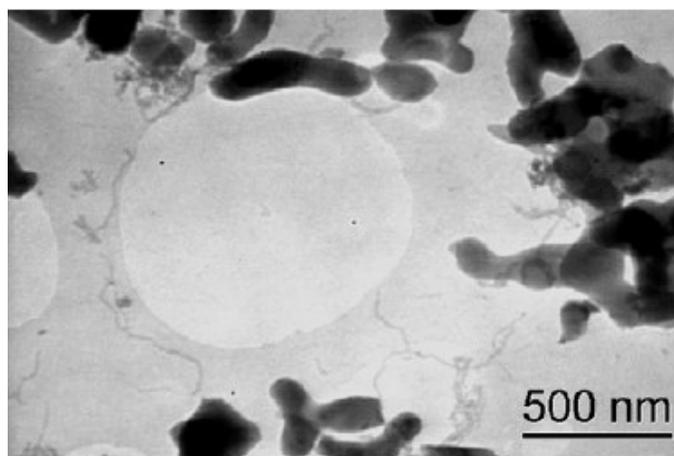


Figura 7.1: Imagen TEM de alta resolución donde se observa la formación de fibras de carbón.

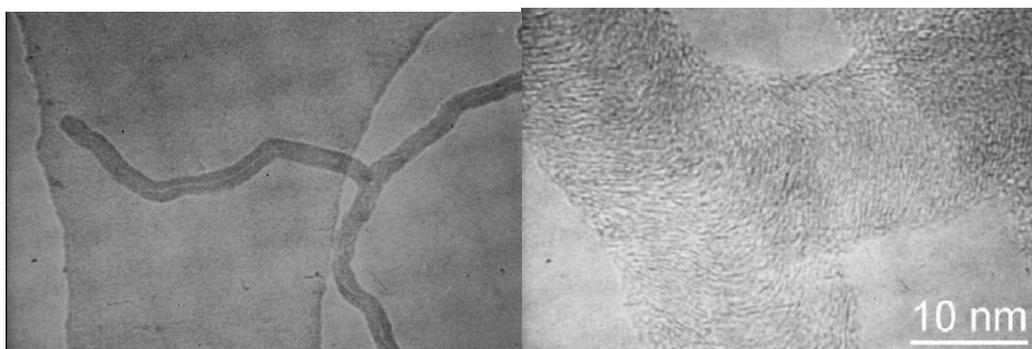


Figura 7.2: Imagen TEM de alta resolución del crecimiento ramificado de una nanofibra de C.

Nótese la ausencia de partículas de Pd en las ramificaciones. Si bien la formación de estructuras ramificadas ya ha sido reportada por Takenaka y colaboradores [15], en ese estudio se observó la presencia de partículas metálicas en la juntura de las ramas. Por lo tanto, nuestros resultados estarían revelando un mecanismo distinto de formación de estas ramificaciones.

En la Figura 7.3 se muestran partículas de Pd sin formación de estructuras carbonosas luego de 4 horas de reacción, donde es evidente el aumento de tamaño por sinterizado, como así también cambios morfológicos.

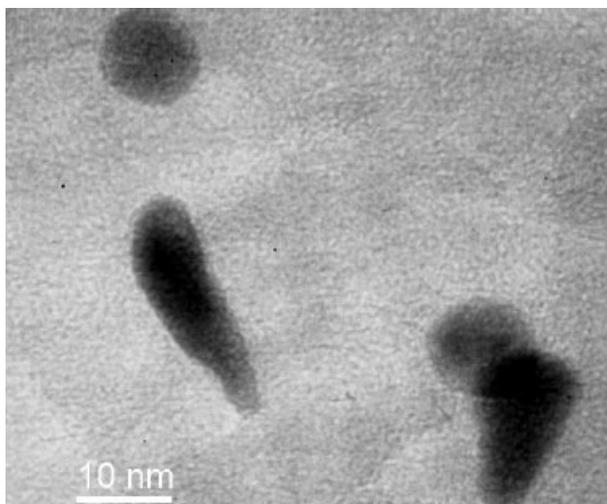


Figura 7.3: Morfologías de las partículas de Pd observadas después de 4 horas de reacción.

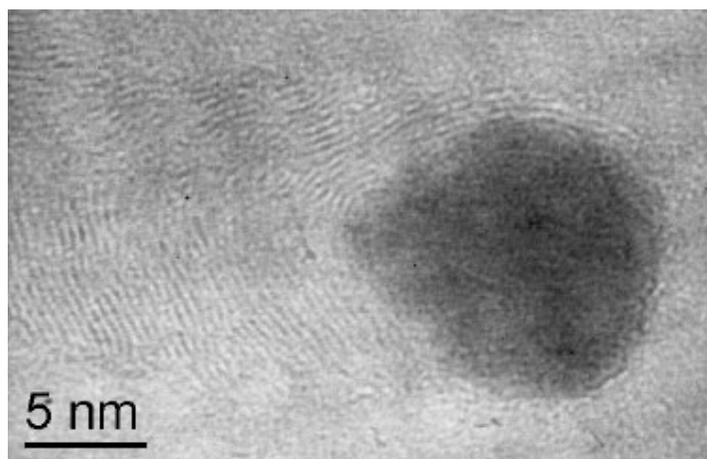


Figura 7.4: Imagen TEM de alta resolución donde se observa el crecimiento de una nanofibra de carbón a partir de una partícula de Pd. Nótese que el crecimiento se logra a partir de las capas gráficas que rodean la partícula.

Hemos observado, por otra parte, que las fibras presentan diferentes terminaciones. La mayoría muestran partículas de Pd en un extremo, como se destaca en la Figura 7.4, y una fracción minoritaria termina sin nanopartículas, como en la Figura 7.5. Es evidente que las nanofibras con diferentes terminaciones presentan distintas orientaciones de las capas gráficas. En la Figura 7.4 las capas están orientadas formando un ángulo que varía entre $30 - 40^\circ$ con respecto al eje de la nanofibra, aparentemente determinado por la forma de la partícula, y en la Figura 7.5 se observa que las capas gráficas están orientadas en forma perpendicular al eje de la fibra. En el ejemplo de la Figura 7.4 se ve una fibra típica que termina en una partícula de Pd de

aproximadamente 11 nm de diámetro. En estos casos se observa por un lado que la partícula ha aumentado su tamaño con respecto al diámetro promedio inicial y por otro lado debe observarse que la partícula ha modificado su forma, presentando un lado alargado, posiblemente cónico, coincidente con alguna de las morfologías observadas en la Figura 7.3.

También puede verse, en la Figura 7.4, que la partícula de paladio se encuentra rodeada de algunas capas de carbono con estructura grafítica, siendo éstas las responsables de la formación de la fibra. Este resultado, en acuerdo con lo obtenido por otros autores para sistemas similares [13], no se corresponde con ninguno de los mecanismos de crecimiento, ya sea para NFC o NTC, descritos en la bibliografía. Estos mecanismos suponen la difusión de átomos de carbono por dentro de la partícula metálica [16,17] o el crecimiento desde la partícula mediante la formación de una capa grafítica sobre la superficie curva del metal con la incorporación de átomos o dímeros de carbono desde la base de la partícula [18,19].

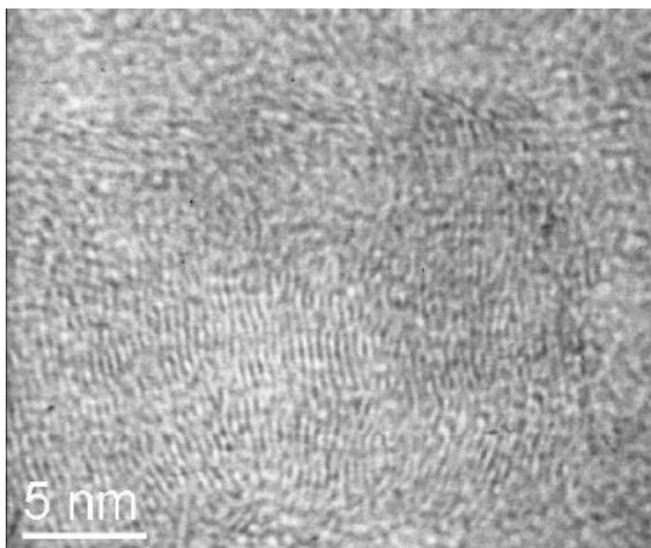


Figura 7.5: Imagen TEM de alta resolución donde se observa el un extremo plano de una nanofibra con sus capas orientadas perpendicularmente al sentido de crecimiento.

El análisis de las Figuras 7.4 y 7.5 sugiere que el tipo de crecimiento de la fibra depende de la forma en que la fibra se originó. Esta evidencia posiblemente esté reflejando la coexistencia de diferentes mecanismos de crecimiento a la misma temperatura de reacción. Las menciones previas en la literatura, respecto de este punto,

han comunicado cambios morfológicos pero en función de la temperatura de reacción o de la carga de Pd [13].

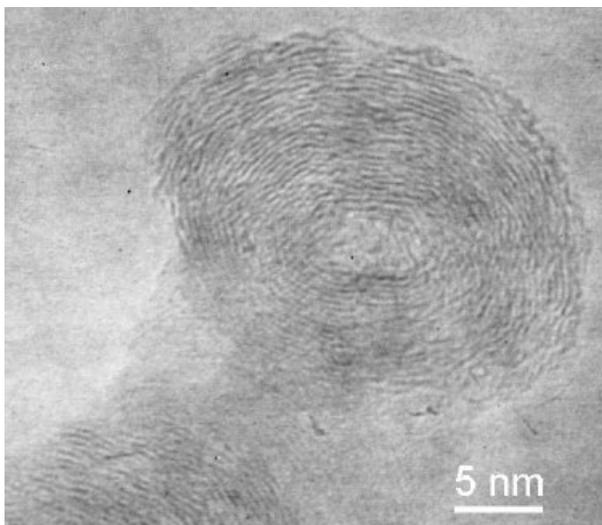


Figura 7.6: Imagen TEM de alta resolución del extremo de una nanofibra curvada.

En la Figura 7.6 se observa una fibra curvada la cual sugiere que las mismas son huecas, hecho no evidente en las imágenes anteriores.

Debe notarse que las fibras obtenidas no presentan una sección interior de contraste diferente, semejante a la de los nanotubos. El diámetro interior es ligeramente mayor que el diámetro medio de las partículas iniciales. Una fibra hueca con un diámetro interno de ese orden de magnitud explica claramente las formas elongadas de las nanopartículas de Pd observadas en la Figura 7.3 y en particular el hecho de que esas partículas presentan uno de sus extremos de diámetro similar al del diámetro interior de las fibras. Esas partículas habrían estado situadas en el extremo de la fibra, como en el caso de la Figura 7.4, para luego desprenderse.

7.3.2 Catalizadores de la serie D1.

En esta serie de catalizadores también se observó la formación de fibras y depósitos carbonosos pero el análisis de las muestras se efectuó por TEM de baja resolución. En la Figura 7.7 vemos la formación de una fibra en cuyo extremo posee una partícula de Pd; esta imagen corresponde a la muestra D1-0 reaccionada 24 horas.

También puede observarse en la misma la gran cantidad de depósitos carbonosos que no esta en estado fibroso.

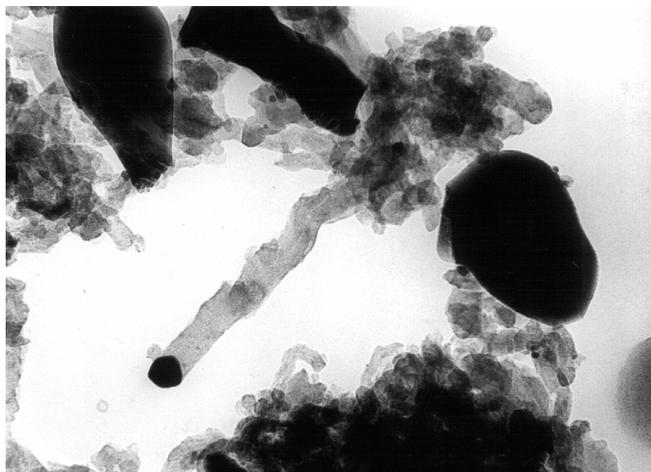


Figura 7.7: Imagen TEM del catalizador D1-0 reaccionado 24 horas.

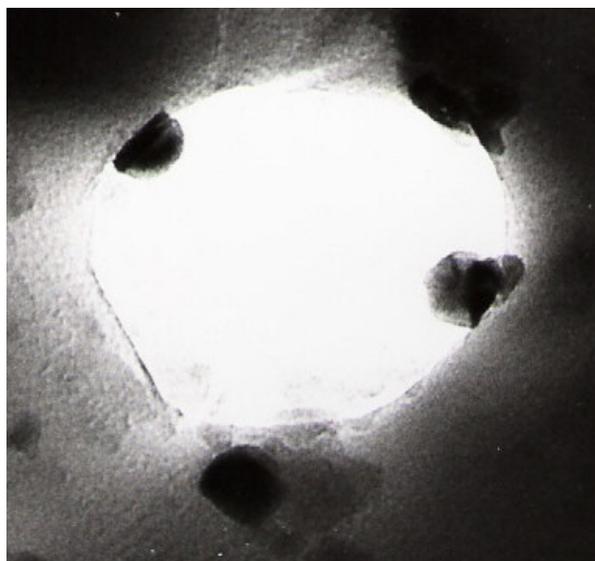


Figura 7.8: Imagen TEM del catalizador D1-9 reaccionado 35 horas.

Los catalizadores de esta serie modificados con Ce mostraron una reducción importante de depósitos carbonosos. En la Figura 7.8 se muestra una fotografía TEM del catalizador D1-9; en la misma se observa la ausencia de depósitos carbonosos después de 35 horas de reacción. Solo se evidenció por esta técnica de caracterización el crecimiento de las partículas de paladio que se comentó en el Capítulo VI de esta tesis.

Esta carencia de carbón post reacción en los catalizadores dopados con Ce también fue evidenciada por TGA. Precisamente se comprobó que el catalizador D1-9, experimentó la menor pérdida de masa.

7.3.3 Catalizador H.

Las imágenes mostradas en la Figura 7.9 comparan muestras del catalizador H-0, fresco y utilizado en reacción por 24 horas. Las imágenes son muy buenas y muestran que el catalizador sin reaccionar tiene partículas que rondan entre los 2-4 nm de tamaño, mientras que el reaccionado muestra un tamaño que oscila entre los 8-10 nm. En la muestra reaccionada se observaron algunas fibras sueltas (pero en escasa cantidad). La imagen de la muestra reaccionada parece poseer algo de C difundido en las primeras capas superficiales de las partículas de Pd, porque si bien las partículas son más grandes el contraste de la imagen cambia mucho si uno comparada ambas muestras.

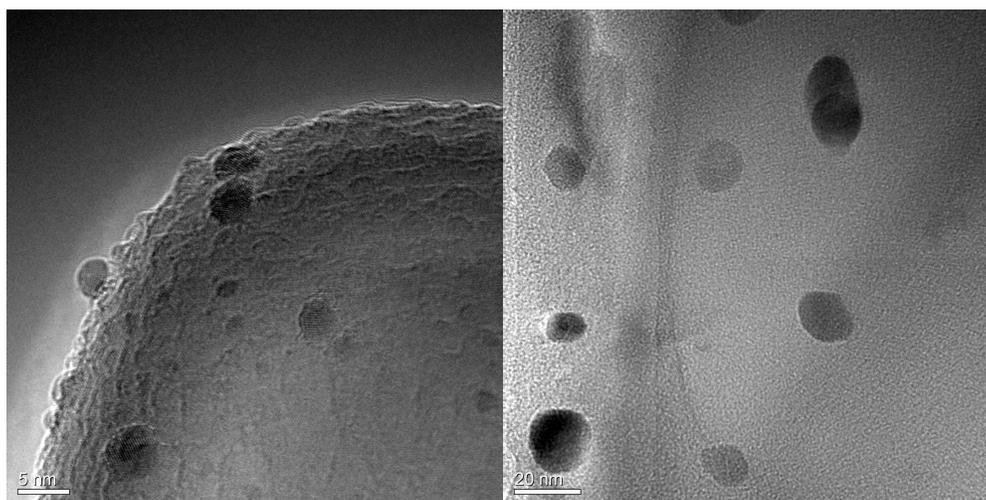


Figura 7.9: Imagen TEM del catalizador H-0 fresco y reaccionado 24 horas.

Por otra parte la formación de carbón puede estar influenciada por el tamaño de las partículas. Lercher y colaboradores [20] han demostrado que en $Pt/\gamma-Al_2O_3$ el carbón formado sobre el metal es la principal causa de desactivación y este proceso es más importante si las partículas de Pt son grandes. En nuestro caso, la cuantificación de la formación de carbón en función del tiempo podría dar respuesta a esta cuestión.

El análisis por XPS, comentado en el Capítulo VI, mostró un aumento de la concentración porcentual atómica total del C en el catalizador H-0 después de 24 horas de reacción, principalmente debido a una nueva señal en $\sim 282,5$ eV que podría estar relacionada con la formación de carburos metálicos. En tal sentido es oportuno considerar la posible incorporación de C a la estructura del Pd, formando un carburo.

7.3.4 Catalizador 011.

La formación de nanofibras sobre el material soporte en este catalizador de bajo contenido metálico se muestra en la Figura 7.10. Por otra parte la distribución de tamaño de las partículas de paladio presentada en la Figura 6.24 mostró claramente que hay un proceso de crecimiento de las mismas, en concordancia con la imagen de TEM de la Figura 7.11.

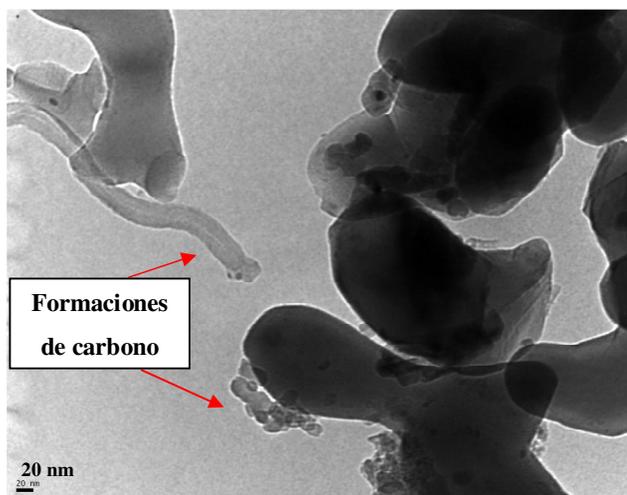


Figura 7.10: Imagen TEM del catalizador 011-0 reaccionado 24 horas. Formación de depósitos carbonosos.

El catalizador 011 con agregado de Ce también mostró formación de depósitos carbonosos, aunque la presencia de los mismos es relativamente baja. La Figura 7.12 da evidencia de la formación de nanotubos de C de distintos tamaños formados en condiciones de reacción para la muestra 011-2. En la Figura 7.13 también se pudo observar la formación de aglomeraciones de carbón. Hay que tener en cuenta que estas imágenes corresponden a muestras analizadas después de 24 horas de reacción, es decir después del período de activación. Por lo tanto, no es posible establecer si el material

carbonoso se ha formado en el período inicial o si este proceso se mantiene en el tiempo.

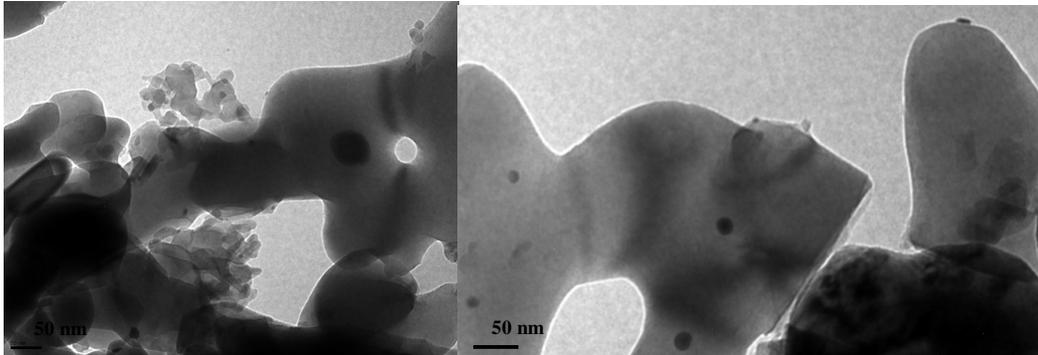


Figura 7.11: Imagen TEM del catalizador 011-0 reaccionado 24 horas. Crecimiento de las partículas de Pd.

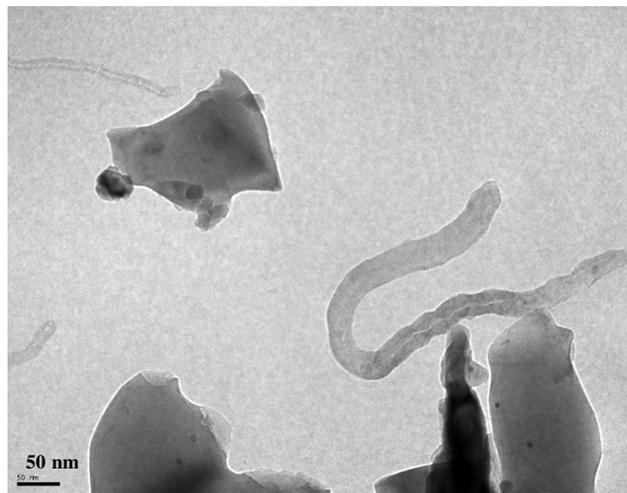


Figura 7.12: Imagen TEM del catalizador 011-2 reaccionado 24 horas. Formación de nanotubos.

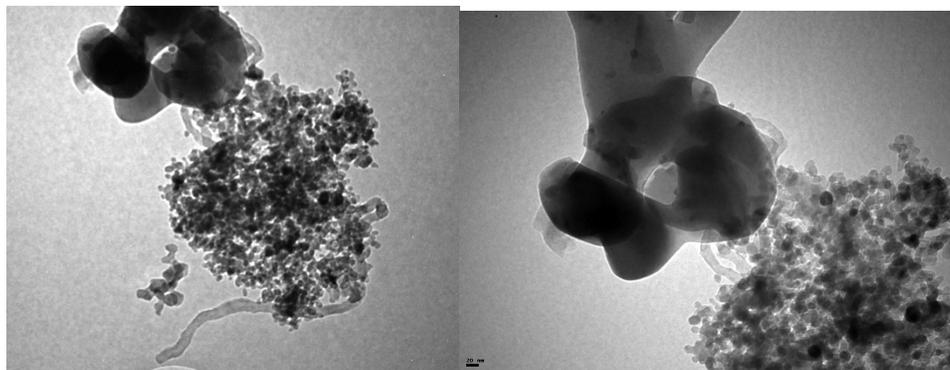


Figura 7.13: Imagen TEM del catalizador 011-2 reaccionado 24 horas. Formación de depósitos carbonosos.

Otro análisis posreacción que se realizó a la muestra 011-0, fue la caracterización por XPS a periodos de tiempo de reacción cortos de 3, 5 y 7 horas. En la Figura 7.14 se muestra el espectro obtenido después de 7 horas de reacción en la zona del C1s y del Pd 3d.

La muestra del catalizador 011-0 después de 7 horas en condiciones de reacción mostró la aparición de nuevas especies tanto de paladio como de carbono. Este resultado fue compatible con la formación de una fase de carburo de Pd [21,22] como es evidenciado por los componentes en 283,9 eV, en la región del C 1s, y en 337,4 eV, en la región del Pd 3d del espectro. Este comportamiento es similar al observado en la muestra H-0, que se presentó en el Capítulo VI.

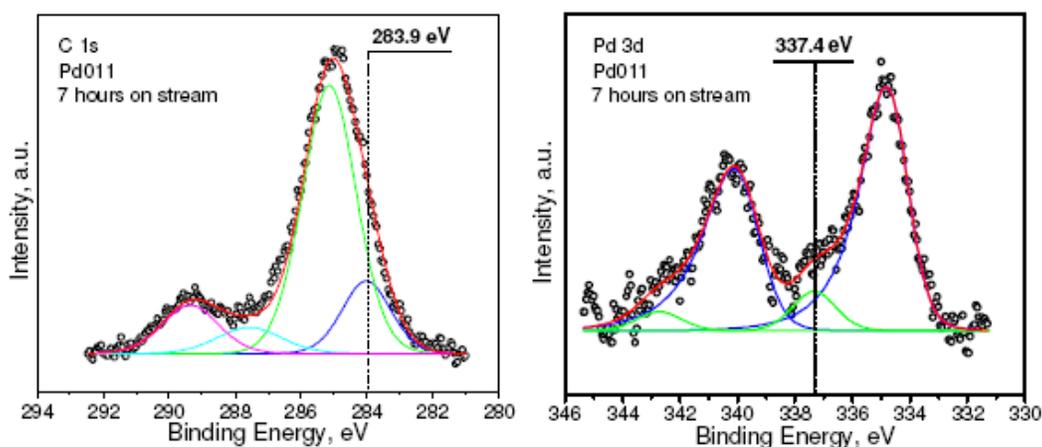


Figura 7.15: Espectros de XPS de las señales del C 1s y del Pd 3d para el catalizador 011-0 expuesto 7 horas a condiciones de reacción.

7.4 Conclusiones.

La desactivación de los catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ durante el reformado de CH₄ con CO₂ a 650 °C se debe en gran medida a la formación de depósitos carbonosos. La caracterización realizada por HRTEM mostró la formación de nanofibras de entre 8 y 18 nm de diámetro con distintas orientaciones de sus capas gráficas, y también nanotubos. Se determinó que el crecimiento de la fibra se origina en la formación de algunas capas gráficas que envuelven a la partícula metálica. También se observaron fibras sin partícula en su extremo y la formación de nanofibras con ramificaciones. En catalizadores de bajo contenido metálico con y sin Ce también se observó la formación

de fibras y en particular de nanotubos aunque la producción es menor a la observada en muestras con grandes partículas de Pd. No ha sido posible determinar si en tal caso la formación de fibras ocurre en el período de activación inicial donde probablemente se desarrolle la interacción Ce-Pd que evita la acumulación masiva de depósitos.

Al analizar las muestra Pd011, que es la muestra con mayor dispersión, encontramos que sobre este tipo de catalizadores la técnica de XPS permitió identificar la formación de la fase Pd-carburo. Este resultado fue evidenciado por la aparición de una componente en 283,9 eV en la región del C 1s y por la componente situada en 337,4 eV en la región del Pd 3d del espectro.

7.5 Referencias.

- [1] C. Liu, H.M. Cheng, *J Phys D: App. Phys.*, 38, R231, 2005.
- [2] S. Iijima, *Nature*, 1991, 345, 56. 3. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, 363, 603, 1993.
- [4] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. DeVries, G. Gorman, R. Savoy and R. Beyers, *Nature*, 363, 605, 1993.
- [5] J.H. Hafner, M.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Kolbert, K.A. Smith and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 296, 195, 1998.
- [6] D.E. Resasco, W.E. Alvarez, F. Pompeo, L. Balzano, J.E. Herrera, B. Kitiyanan and A. Borona, *J. Nano. Res.*, 4, 131, 2002.
- [7] T. Zhang and M.D. Amiridis, *Appl. Catal. A*, 167, 1161, 1998.
- [8] N. Catón, J.I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, A. Monzón, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 139, 391, 2001.
- [9] J.I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J.A. Montoya, P. Del Angel, A. Monzón, *Appl. Catal. A*, 252, 2, 363, 2003.
- [10] Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J.F. Colomer, K. Mukhopadhyay, R. Doome, S. Lazarescu, L.P. Biro, P. Lambin, P. Thiry, D. Bernaerts, J. B.Nagy, *Appl. Catal. A*, 67, 11, 1998.
- [11] Kitiyanan, W.E. Alvarez, J.H. Harwell, D.E. Resasco, *Chem. Phys. Lett.*, 317, 492, 2000.
- [12] J.E. Herrera, L. Balzano, A. Borgna, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *J. Catal.*, 204, 129, 2001.

- [13] S.Y. Lee, M. Yamada and M. Miyake. *Sci Tech. Adv. Mat.*, 6, 420, 2005.
- [14] P. G. Schulz, M.G. Gonzalez, C.E. Quincoces, C.E. Gigola, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 9020, 2005.
- [15] S. Takenaka, Y. Shigeta, E. Tanabe and K. Otsuka, *J. Catal.*, 220, 468, 2003.
- [16] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen and J.K. Nørskov, *Nature*, 427, 426, 2004.
- [17] M. Pérez-Cabero, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón, A. Guerrero-Ruíz and I. Rodríguez-Ramos, *J. Catal.*, 224, 197, 2004.
- [18] J.-Y. Raty, F. Gygi and G. Galli, *Phys. Rev. Lett.*, 95, 096103-1, 2005.
- [19] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, *J. Phys. Chem. B* 105, 11424, 2001.
- [20] K. Nagaoka, K. Seshan, K. Aika, J. A. Lercher, *J. Catal.* 197, 34, 2001.
- [21] B. Sung Ahn, S. Goo Jeon, H. Lee, K. You Park, Y. Gun Shul, *Appl. Catal. A*, 193, 87-93, 2000.
- [22] D. Teschner, E. Vass, M. Hävecker, S. Zafeirotos, P. Schnörch, H. Sauer, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, M. Chamam, A. Wootsch, A. S. Canning, J. J. Gamman, S. David Jackson, J. McGregor, L. F. Gladden, *J. Catal.*, 242, 26-37, 2006.

Capítulo VIII: Estudio de la interacción Ce-Pd.

Se ha investigado la interacción entre el Pd y el Ce en la búsqueda de una interpretación razonable para explicar el rol del Ce en la reacción de reformado. Nagaoka et al. [1] mostraron que el empleo de CeO_x , con una carga cinco veces más elevada que la de Pd (2 %), fue efectivo para reducir la formación de depósitos carbonosos en un catalizador de Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1023 K. Estudios por TEM hecho a catalizadores Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizados para la reducción de NO con CO con una alta carga de Ce (5-30 % de peso), indicaron que el promotor se localiza en las vecindades o en contacto con las partículas de Pd [2], minimizándose la posibilidad de cubrimiento del Pd. Por lo tanto, la inhibición de formación C en la reacción de reformado no puede ser explicada suponiendo que el Ce limita la activación del CH_4 sobre las partículas de Pd. En este capítulo, se muestran los resultados de la investigación de la interacción de Ce-Pd realizada sobre catalizadores $\text{CeO}_x(0,3\text{-}2,5\%)\text{-Pd}(1\%)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuya actividad, selectividad y estabilidad en la reacción de reformado de CH_4 con CO_2 ha sido demostrada. La caracterización de los catalizadores, en particular la fase la $\text{CeO}_x\text{-Pd}$, se ha realizado mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y de espectroscopía de fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los catalizadores reducidos también fueron caracterizados por varias técnicas de microscopía electrónica, como mapeo elemental y espectroscopia de pérdida de energía de electrones para entender el papel de Ce a escala microscópica. La alta resolución espacial al hacer un mapeo elemental indicó que CeO_x esta localizado en la proximidad de las nanopartículas de paladio. Imágenes de microscopía de alta resolución y espectros de pérdida de energía obtenidos en los alrededores de las partículas de Pd mostraron una distribución anisótropa de los cristalitas de CeO_x limitado con la región interfacial entre el Pd y el sustrato, pero la superficie de las nanopartículas de Pd no está cubierta. Los espectros de pérdida de energía cerca de la estructura de la línea M de Pd revelaron que las nanopartículas de Pd no estaban oxidadas.

Por otra parte, se observó el importante efecto que la adición de una pequeña carga de CeO_x provocó sobre la formación de carbón. La disminución en la dispersión

es atribuida a la aglomeración de partícula de Pd en el proceso de reacción. El rol del Ce, como promotor, en la reacción de reformado con CO_2 se explica sobre la base de la existencia de especie Ce_2O_3 sobre la superficie de catalizador. El CO_2 puede oxidar a esta especie produciendo de CeO_2 y CO, mientras que C producido por la activación de CH_4 sería responsable de la reducción de CeO_2 a Ce_2O_3 . Este cambio del estado de oxidación del CeO_2 fue evidenciado por los resultados obtenidos por XPS para la región 3d del Ce (ver Capítulo VI).

8.1 Resultados del estudio de la interacción Ce-Pd por XPS y técnicas de caracterización tradicionales.

El espectro XPS del Ce 3d presenta cierta complejidad debido al desdoblamiento múltiple del estado a consecuencia de la hibridización del Ce 4f con orbitales ligantes y la ocupación parcial de orbitales de estado valencia 4f [3] que puede ser resuelto en ocho componentes. Utilizando la notación de Burroughs et al. [4] los picos se identifican como v; v'; v'' y v''' para Ce 3d_{5/2} y u, u', u'' y u''' para Ce 3d_{3/2}. Shyu investigó los sistemas Pd y Pt/ γ - Al_2O_3 modificados con Ce [5, 6] y CeO_2/γ - Al_2O_3 [7] correlacionando la carga de CeO_2 con el pico u''' correspondiente a la transición entre los estados iniciales y finales 4f0. Por lo tanto, u''' se convierte en la huella digital de la especie Ce^{+4} , ya que Ce^{+3} (Ce_2O_3) no tiene estados 4f0 en la configuración.

Asumiendo una mezcla uniforme de Ce^{+3} y Ce^{+4} , la intensidad relativa para la suma de las ocho contribuciones del Ce 3d al pico de u''' pudo ser usada para cuantificar el Ce^{+4} presente en la muestra.

La comparación de los espectros de la Figura 8.1 (a) y (b), correspondiente al catalizador oxidado y reducido in situ a 823 K, muestra una disminución clara de la señal u''' que indica que, en estas condiciones de reducción, la mayor parte de Ce superficial está en estado de oxidación +3. Sin embargo, puede observarse que las señales v y v'' siguen presentes luego del tratamiento, debido probablemente a la formación de óxidos de Ce no estequiométricos [7].

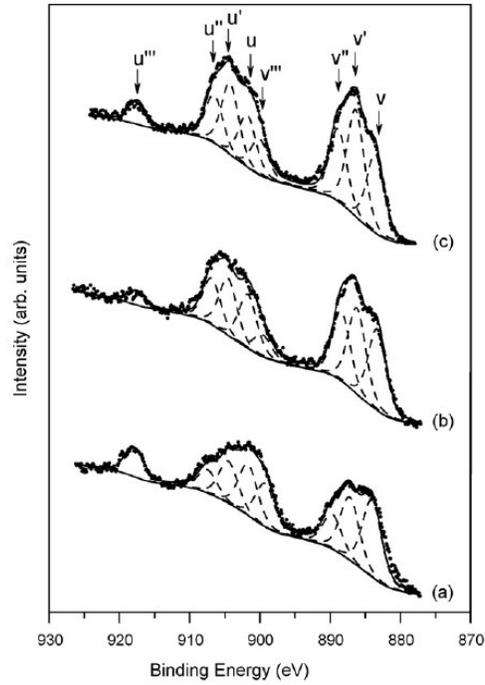


Figura 8.1: espectros XPS del Ce 3d para la muestra de D1-9: (a) oxidado in situ a 823 K, (b) reducido in situ a 823 K, y (c) después de 34 horas de reacción.

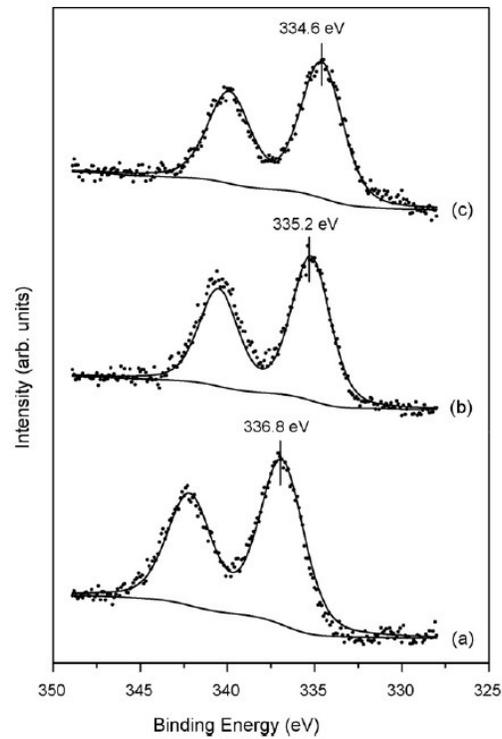


Figura 8.2: Espectros XPS del Pd 3d: (a) D1-9 muestra oxidada in situ a 823 K, (b) D1-9 muestra reducida in situ a 823 K, (y c) D1-0 muestra reducida in situ a 823 K.

La Figura 8.1 (c) corresponde a los espectros de la muestra de Ce-Pd D1-9 usada en reacción 34 horas. A diferencia de la muestra fresca, esta fue analizada después de ser quitada del reactor sin ningún tratamiento térmico posterior. Se observa la coexistencia de ambos estados de oxidación, lo que explica el mecanismo promotor del Ce, antes propuesto.

La Tabla 8.1 resume los resultados obtenidos de XPS para las diferentes muestras estudiadas como una función del tratamiento térmico in situ, y en la Figura 8.2 (a-c) se muestran los espectros XPS para la región correspondiente al Pd 3d de los catalizadores D1-9, oxidado y reducido in situ en 823 K, y D1-0, reducido in situ a 823 K, respectivamente.

Tabla 8.1: Análisis por XPS de muestras de la serie D1 con y sin Ce.

Catalizador	Tratamiento	Pd/Al x 10 ⁺²	Ce/Al x 10 ⁺²	Ce ⁺⁴ (%)	BE Pd (eV)
D1-0	O ₂ (550 °C)	3,1	-----	-----	336,9
	H ₂ (550 °C)	3,0	-----	-----	334,6
D1-9 ^b (0,33 %Ce)	O ₂ (550 °C)	3,3	3,2	51	336,8
	H ₂ (550 °C)	2,6 (1,4)	2,8	26 (38)	335,2 (335,3)
D1-11 (2,5 %Ce)	O ₂ (550 °C)	2,4	6,0	76	337,3
	H ₂ (650 °C)	1,8	6,1	32	335,3
D1-5	O ₂ (550 °C)	2,0	-----	-----	336,7
	H ₂ (550 °C)	1,7	-----	-----	334,7
D1-6 (0,47 %Ce)	O ₂ (550 °C)	2,8	4,0	46	336,7
	H ₂ (550 °C)	2,3	4,6	0	334,9

^b Las cantidades entre paréntesis corresponden a la muestra reaccionada por 35 horas.

La alta energía de ligadura del Pd 3d_{5/2} (335,2 eV) para el catalizador D1-9 en comparación con el obtenido para el catalizador D1-0 (334,6 eV), después de un tratamiento de reducción, da pruebas de la interacción de Pd-CeO_x. La presencia de CeO_x mantiene la partícula de Pd parcialmente oxidada. Sin embargo, comparando los valores de las energías de ligadura obtenidas para los catalizadores D1-5 y D1-6 (Tabla 8.1) podemos ver que esta tendencia no es efectiva, probablemente debido al mayor tamaño de partícula de Pd (baja dispersión) que incrementa el carácter metálico. Por otra parte, el catalizador D1-11 fue un caso particular en el cual, a pesar de que la partícula de Pd es más grande al igual que estos catalizadores, la interacción es otra vez

evidente debido a la mayor cantidad de Ce (2,5 % de peso), revelando una situación de compromiso entre el tamaño de partícula de Pd y la carga de Ce. La Tabla 7.1 también muestra las proporciones Ce/Al, con una buena correlación con la carga de Ce.

Una excelente correlación de los resultados puede ser observada graficando las relaciones Pd/Al determinadas por XPS en función del diámetro de partícula de Pd (ver Tabla 8.1), obtenido por TEM y quimisorción H₂ (ver Tablas 5.1 y 5.2 del Capítulo V).

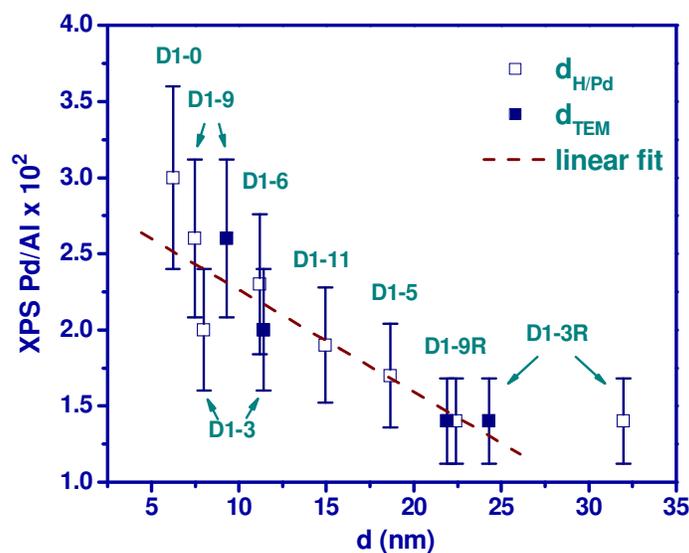


Figura 8.3: Proporciones Pd/Al-XPS vs. diámetro de partícula de Pd. La barra de error representa el error absoluto en XPS en la determinación de la relación Pd/Al.

En la Figura 8.3, el símbolo vacío representa los diámetros de partícula sacados de la relación $d_{H/Pd} = 1,12/(H/Pd)$ asumiendo el modelo de partícula hemisférica y una densidad superficial de átomos de $1,27 \times 10^{19}$ átomos/m² [8]. El símbolo lleno representa los diámetros de partícula obtenidos de la relación de volumen/área $d_{TEM} = \sqrt[3]{\frac{1}{4} \sum n_i d_i^3}$, donde n_i es el número de partículas con el diámetro d_i determinado al digitalizar las imágenes TEM usando la definición de diámetro de partícula de círculo equivalente [9]. El ajuste lineal fue hecho considerando sólo los diámetros $d_{H/Pd}$ obtenido para las muestras frescas.

Como lo esperábamos, cuando el tamaño de partícula crece las proporciones Pd/Al-XPS disminuyen como consecuencia de la reducción de área expuesta. Cuando consideramos las muestras D1-3 y D1-9 analizadas después de reacción (indicado con la letra R en el gráfico) ambas muestras, dentro del error experimental, mantienen la

correlación indicando que la disminución de proporción Pd/Al-XPS es sólo debida a la aglomeración del Pd. Una gran diferencia en el tamaño de partícula puede ser observada en la muestra D1-3R dependiendo del método usado para su determinación. Esta evidente discrepancia es debida al error de las isoterms de quimisorción H_2 para muestras con dispersiones muy bajas (o tamaño de partícula grande).

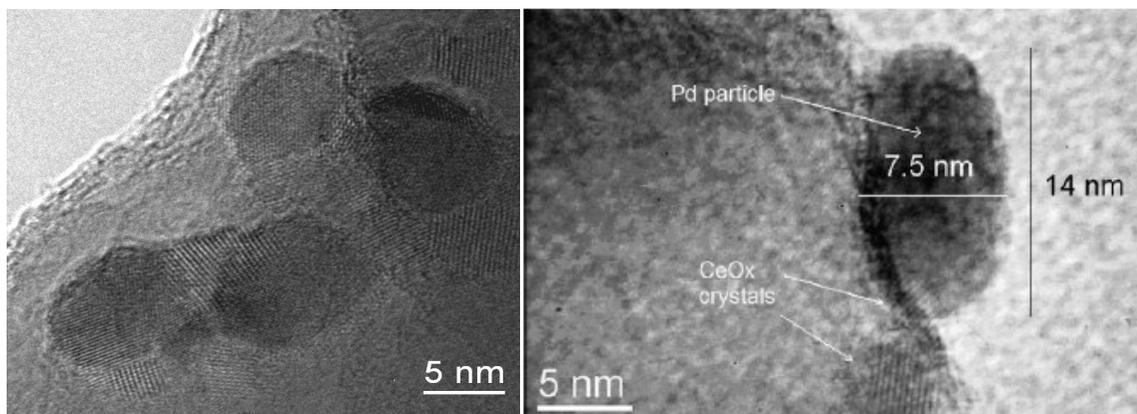


Figura 8.4: Imagen HRTEM tomada al catalizador D1-9 antes y después de 34 horas de reacción (se observa el gran tamaño de la partícula de Pd y, a su lado, dos nanopartículas de CeO_x).

La Figura 8.4 muestra una imagen de alta resolución del catalizador D1-9 fresco y usado en la reacción de reformado durante 34 horas. Se observan claramente los planos cristalográficos de dos nanopartículas, con espaciados de entre $3,25 \text{ \AA}$ y $3,20 \text{ \AA}$. Estos espaciados pueden corresponder a PdO y también a más de una fase de óxido de Ce, lo que haría necesaria la realización de estudios complementarios que permitan una determinación precisa. Sin embargo, basándonos en las condiciones de reacción y la historia catalítica desechamos la posibilidad de la existencia PdO y pensamos que estas nanopartículas corresponden a fases de CeO_x . Las imágenes HRTEM obtenidas de las muestras, antes y después de la reacción, no mostraron espaciados cristalinos correspondiente a la formación de una aleación de interfase de Pd-Ce.

Estos resultados nos permiten establecer que la especie óxido de Ce se localiza cercana, pero no encima, a la partícula de Pd en oposición con los resultados obtenidos por otros autores para sistemas similares [2]. Por otra parte, esta conclusión esta de acuerdo con los resultados de quimisorción H_2 y de difracción de rayo X.

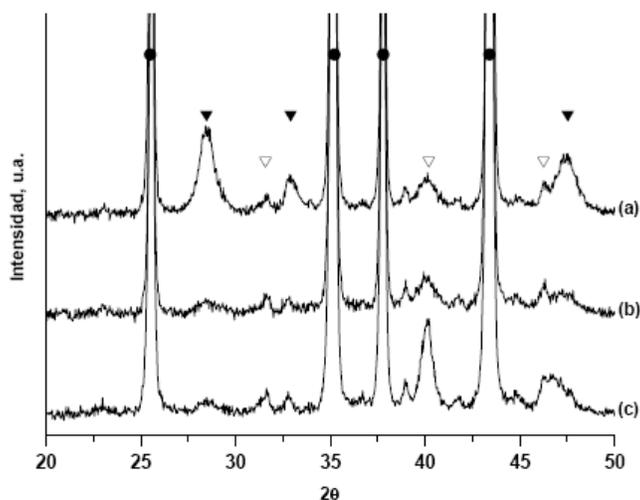


Figura 8.5: Difractogramas de los catalizadores (a) D1-11, (b) D1-3 y (c) D1-3 reaccionado 35 horas. Los símbolos indican las reflexiones de los distintos componentes según: (●) α - Al_2O_3 , (▼) CeO_2 y (◊) Pd.

La Figura 8.5 (a-c) muestra los difractogramas de las muestras D1-11 sin reaccionar y D1-3 sin reaccionar y reaccionado por 35 horas. En esta se observa la existencia de cristales de CeO_2 aún cuando su proporción, en el catalizador, disminuya notablemente (comparar Figuras 8.5 (a) y 8.5 (b)).

Por otro lado, la Figura 8.5 (c) refleja el sinterizado de la partícula de paladio luego de reaccionar el catalizador por 35 horas, evidenciado en la mayor intensidad de las reflexiones y en su mayor cristalinidad (menor ancho de línea), mientras que las señales correspondientes al CeO_2 se mantienen sin cambio.

Sobre los resultados obtenidos podemos concluir que la interacción entre el paladio y la especie reducida de cerio ocurre. En este sentido, las determinaciones XPS muestran una energía de ligadura más elevada para Pd cuando el catalizador modificado está reducido y que el estado de valencia del cerio, bajo estas condiciones, está cerca de Ce^{+3} como lo demuestra la disminución de la intensidad del pico u''' observado en el espectro del Ce 3d. El análisis hecho sobre muestras diferentes mostró que esta interacción depende principalmente del tamaño de partícula de Pd y del contenido de cerio. Las caracterizaciones mediante quimisorción H_2 y HRTEM indicarían que la especie Ce forma pequeños cristales en contacto con las partículas de Pd, que es compatible con la notable correlación entre las proporciones Pd/Al-XPS y el tamaño de partícula de Pd antes y después de reacción. También, los resultados de HRTEM no mostraron la formación de alguna aleación en la región interfacial de Pd-Ce, limitando

la interacción de Pd-Ce a una de tipo químico en el cual la reducción del CeO_x causa la oxidación parcial del Pd después del tratamiento de reducción, como lo demuestran los resultados de XPS.

8.2 Caracterización de la interacción Pd-Ce por espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS), microscopía electrónica de transmisión filtrada en energía (EFTEM), microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM) y Contraste-Z.

Para entender el papel de Ce en la reacción de reformado, fue necesario examinar como este actúa recíprocamente con las partículas de Pd a una escala microscópica. Usando técnicas como la difracción de rayo X (XRD), reducción y desorción a temperatura programada (TPR y TPD), y espectroscopia XPS, se obtiene información indirecta o promediada sobre aspectos como la ubicación Ce y el estado de oxidación del Pd, si bien XPS, como se mencionara en la sección precedente, proporciona información relevante en cuanto a la interacción Pd-Ce.

Los estudios a nivel nanoscópico necesitan la utilización de microscopios electrónicos de transmisión analíticos de alta resolución (AEM-FEG) equipados con espectrómetros de R-X (EDX) y de pérdida de energía de los electrones transmitidos (EELS). La descripción teórica de cada una de estas técnicas, al igual que el equipo experimental utilizado, se presentó en el Capítulo IV.

En su publicación, Holles et al. [2] emplean TEM de alta resolución observando pequeños cristales cerio de aproximadamente 3 nm de tamaño promedio dispersados sobre la alúmina. Su trabajo fue realizado sobre catalizadores Pd-Ce/ γ - Al_2O_3 con altas cargas de Ce (5-30 % de peso), indicando que Ce podría estar localizado en los alrededores y/o sobre las partículas de Pd. Sin embargo, los exámenes de fases de óxidos de Ce en muestras con concentraciones bajas requieren técnicas que permitan una visualización directa de la distribución del Ce y un estudio local del estado de oxidación inicial del Pd. A continuación, se describe una investigación por TEM de un catalizador $\text{CeO}_x(0,47\%)\text{-Pd}(1\%)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (D1-3) revelando información directa tanto sobre las composiciones elementales, la ubicación del CeO_x relativa a la del Pd, y el estado de oxidación del Pd.

8.2.1 Resultados del estudio de la interacción Ce-Pd por EELS, EFTEM, STEM y Contraste-Z.

La Figura 8.8 muestra una imagen representativa de contraste-Z de la muestra D1-3 y la distribución de tamaño de partícula de Pd correspondiente. La imagen claramente muestra muchas partículas de Pd, vistas como puntos brillantes en la figura. La distribución de tamaño de partícula muestra que la fracción principal de partículas tiene un diámetro inferior a los 15 nm y que sólo una pequeña porción son superiores a los 16 nm.

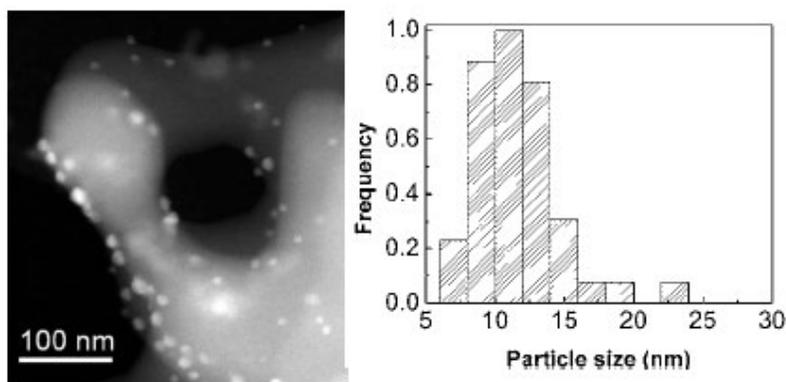


Figura 8.8: Izquierda, imagen de campo oscuro de baja magnificación (contraste-Z). Derecha, distribución de tamaño de partícula de Pd. Catalizador D1-3

La Figura 8.9 (a) muestra una imagen TEM de alta resolución del catalizador. Las partículas de Pd son vistas más oscuras en la imagen (señaladas con flechas). Un segundo aspecto interesante es la presencia de pequeños cristales cerca de las partículas de Pd. A causa de sus orientaciones arbitrarias, la mayor parte de partículas muestran sólo una dirección cristalográfica. Por medio de la transformada rápida de Fourier (FFT) se obtuvieron espaciados de entre 0,27 – 0,33 nm. Este procedimiento proporciona espaciados medios confiables en partículas inclinadas a diferencia del examen de distancias entre planos individuales obtenidas a partir de imágenes de alta resolución que pueden dar valores más pequeños o más grandes que el verdadero [10]. Estos valores son claramente mayores que el espaciado máximo de ~0,24 nm correspondiente a aleaciones de CePd₃ y CePd₅ o Pd metálico [11]. Las técnicas de difracción proporcionan a menudo una medida más confiable de espaciados entre planos que la

imagen con reflexiones de Bragg mensurables mucho más allá el límite de resolución de un TEM.

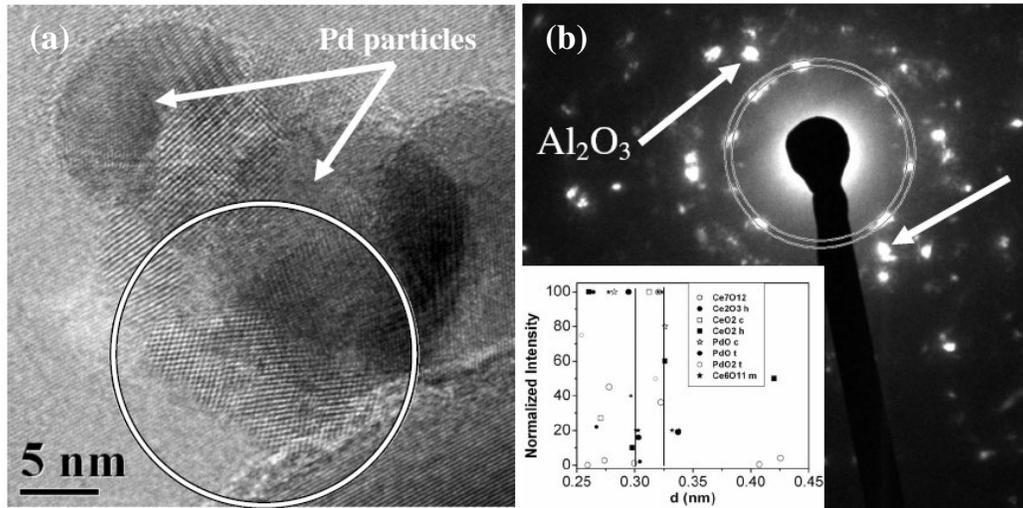


Figura 8.9: (a) Imagen del catalizador D1-3. El círculo indica la región analizada por la difracción en (b). NBD modelo de la región marcada en (a). Los círculos corresponden a espaciados en los verdaderos espacios de 0,3 y 0,325 nm. La inserción muestra todas las fases posibles y sus espaciados. Flechas blancas indican las reflexiones de Al₂O₃ usada como estándar interno.

La Figura 8.9 (b) muestra un modelo de Nuclear Bragg Diffraction (NBD) del área comprendida por el círculo en la Figura 8.9 (a). En la inserción se muestran todas las fases que pueden ser encontradas en este sistema. Los dos círculos en el modelo de NBD confirman una gama de los espaciados que no pueden ser atribuidos a otras fases de CeO_x o PdO_x. Como mostraremos debajo, la presencia de fases de PdO_x puede ser excluida. Una identificación exacta de fase de estos cristales CeO_x es difícil debido a varios factores. (i) la orientación es tal que sólo es posible observar un juego de espaciados. (ii) la falta de los espaciados grandes (más alto que 0,33 nm) no nos permite asignar estas fases inequívocamente, aunque una medida cuidadosa de estas imágenes sugiere que los pequeños cristales probablemente correspondan a algunas fases de CeO_x, como Ce₂O₃ y fases intermedias, Ce₆O₁₁ y/o Ce₇O₁₂. La existencia de fases intermedias es termodinámicamente factible [12, 13] en las condiciones de los tratamientos térmicos presentes y su presencia está de acuerdo con resultados de XPS, que confirmó la presencia de Ce en varios estados de oxidación. Debe notarse que los pequeños cristales están anisotrópicamente distribuidos alrededor de las partículas de Pd. Las partículas localizadas en el borde del sustrato alúmina permiten distinguir

claramente la superficie de la partícula y del sustrato, y permiten una evaluación más exacta de la distribución de los cristales de CeO_x . Por otro parte, observábamos que los cristales de Ce no cubren la superficie de la partícula de Pd.

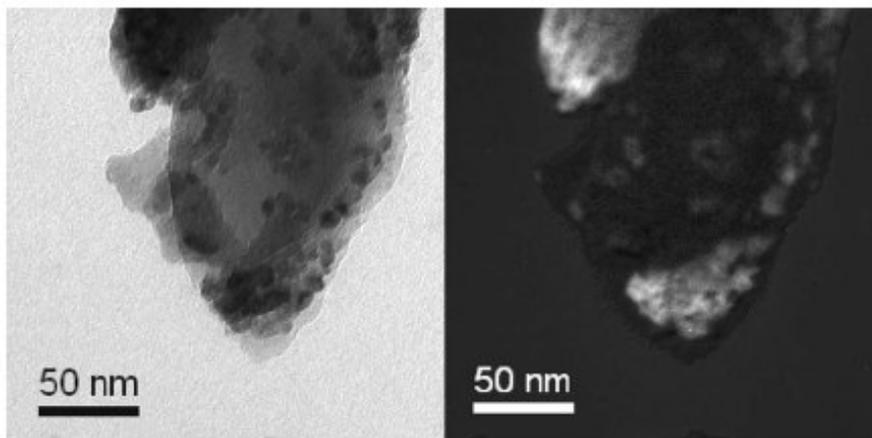


Figura 8.10: Imagen filtrada pérdida cero (izquierda) y el correspondiente mapa elemental del Ce (derecha).

Una imagen filtrada de pérdida de energía cero y el correspondiente mapa elemental de Ce se muestra en la Figura 8.10. El mapa claramente muestra que el Ce está localizado en los alrededores de partículas de Pd (visto como las regiones más oscuras en la imagen filtrada de pérdida de energía cero). Este fenómeno proporciona un soporte adicional a las observaciones mostradas en la Figura 8.9 e implica que los pequeños cristales pueden ser una fase óxido de Ce.

La Figura 8.11 muestra a una imagen ampliada de contraste-Z de la muestra, en la cual se observada una partícula de Pd que coexiste con un cristal alúmina debido a la gran diferencia entre los números atómicos de Pd, Al y O. Aunque la detección Ce contra alúmina tenga las mismas condiciones favorables que el Pd, no fue posible distinguir los cristales de CeO_x alrededor de la partícula de Pd posiblemente porque la diferencia de contraste-Z entre el Pd y el Ce no es suficiente para distinguir al Pd de los óxidos de Ce. Los espectros de pérdida de energía fueron adquiridos de las posiciones indicadas en la imagen de la Figura 8.11 para determinar el estado de oxidación local del Pd. El fondo de estos espectros fue restado usando un ajuste de ley de potencias estándar [14], y los espectros se muestran sin ningún procesamiento adicional. La Figura 8.12 (a) muestra los espectros EEL adquiridos de una nanopartícula de Pd sola, como se marcó en la Figura 8.11, en la superficie (s) y en el centro (c). Los espectros

muestran los bordes $M_{4,5}$ (en 335 eV) y $M_{2,3}$ (en 520 eV) del Pd. En la Figura 8.12 (b) se muestran los espectros de referencia [15] para el Pd metálico y el PdO. Puede observarse claramente los bordes $M_{2,3}$ y $M_{4,5}$ del Pd, superpuestos con el borde K del O (en 532 eV) en la fase óxido de paladio.

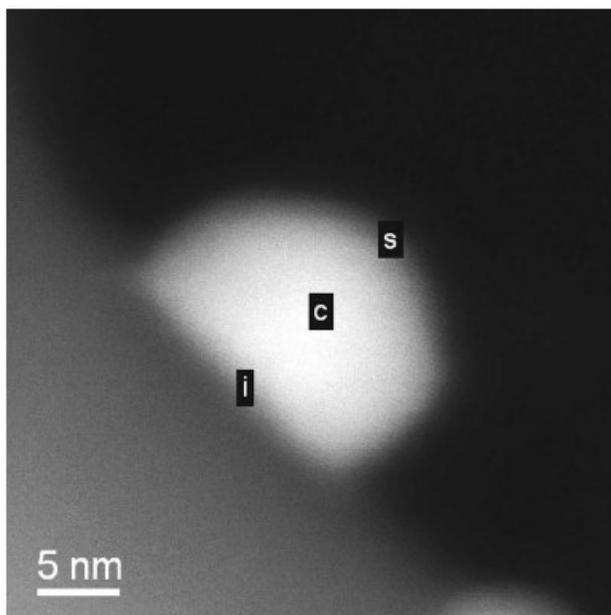


Figura 8.11: Imagen de contraste z mostrando las posiciones de los espectros EEL adquiridos de una partícula de Pd, en la superficie (s), centro (c), e interfaz (i).

Para determinar el estado de oxidación del Pd es importante identificar rasgos característicos en el espectro que permite distinguirse entre el Pd metálico y sus óxidos. Debería notarse que los bordes M del Pd son bordes retrasados. Por consiguiente hay poca diferencia en la estructura fina que permite distinguir entre el Pd y las fases de PdO analizando sólo los bordes $M_{4,5}$ del Pd. La única diferencia aparece en el umbral del borde (marcado con una flecha en la Figura 8.12) donde pueden ser vistos dos picos más pronunciados correspondientes al PdO, y en la forma del borde con PdO se tiene un pico en aproximadamente 395 eV mientras que el Pd metálico muestra dos picos en 385 y 400 eV. Estas diferencias son de gran ayuda al analizar los datos con la alta relación señal/ruido; su valor es con frecuencia de menos importancia en el análisis de datos de EELS adquiridos usando una pequeña sonda porque la señal en comparación a la proporción ruidosa es inferior para este tipo de datos. La región del espectro por encima de 520 eV son más útiles aun cuando el borde $M_{2,3}$ del Pd se superponga con el del K

del O. Debería notarse que la naturaleza retrasada del borde $M_{2,3}$ del Pd sólo contribuye a un fondo casi sin estructura. Cualquier estructura visible fina si se presente es asignada al borde K del oxígeno. Al mismo tiempo, para el óxido se dividen en fases la intensidad por encima de 525 eV tienen que ser considerablemente más altos que en el Pd metálico. Estos dos rasgos dan una identificación inequívoca del estado de oxidación aún para datos con una señal baja con respecto a la proporción ruidosa.

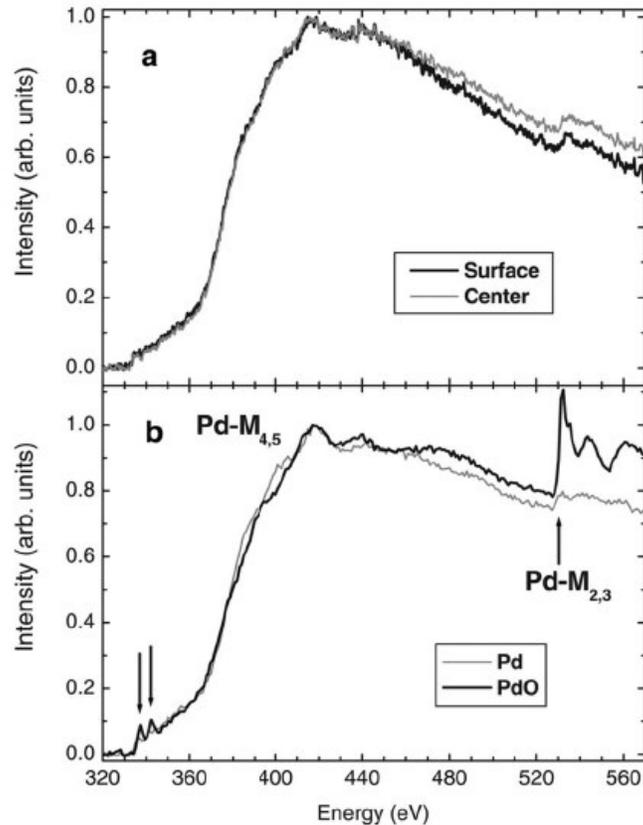


Figura 8.12: (a) Espectros de EELS adquiridos para una nanopartícula de Pd sola de la región marcada en la Figura 8.9. (b) Espectros de referencia para Pd y PdO. Los bordes $M_{4,5}$ (335 eV) y $M_{2,3}$ (~520 eV) del Pd y el borde K del oxígeno en 532 eV pueden ser vistos.

Los espectros de la Figura 8.12 (a) fueron adquiridos en la superficie y en el centro de la partícula y las características típicas del Pd metálico, tal como surge de la comparación con el espectro de referencia de la Figura 8.12 (b).

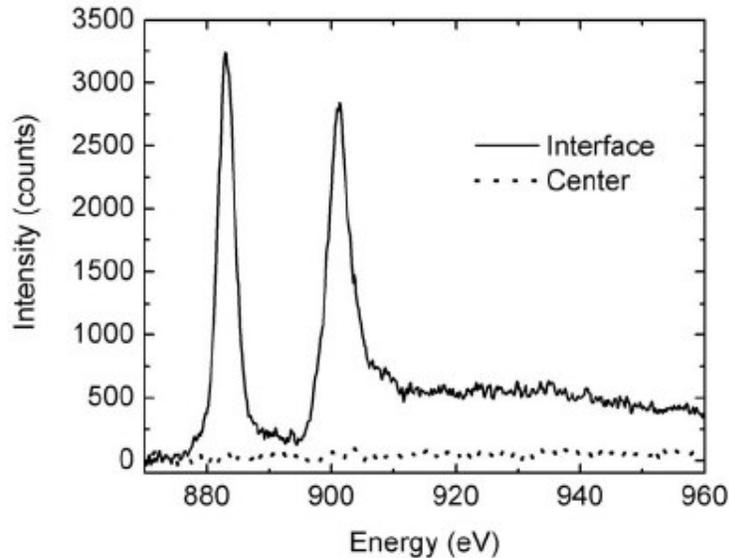


Figura 8.13: Espectros EEL del borde $M_{4,5}$ Ce adquirido de una nanopartícula de Pd de la región marcada en la Figura 8.9.

La Figura 8.13 muestra los espectros EELS del borde $M_{4,5}$ del Ce adquiridos para una nanopartícula de Pd de la región marcada en la Figura 8.11. Estos espectros fueron procesados como se ha descrito anteriormente. Las señales correspondientes a los bordes $M_{4,5}$ del Ce sólo pudieron ser observadas para el espectro adquirido en la región interfacial entre la nanopartícula de Pd y el sustrato, mientras que no se encontró en otras regiones. Los espectros adquiridos alrededor de las nanopartículas de Pd mostraron una distribución no uniforme del Ce. Estos dos resultados están en concordancia con los de TEM (HRTEM) y observaciones de NBD, es decir no se encontraron aleaciones de Ce-Pd y/o la decoración de la superficie de las partículas de Pd por partículas de óxido de Ce. Nuestros resultados sobre la distribución de óxidos de Ce en la coexistencia con las nanopartículas de Pd metálicas son resumidos esquemáticamente en la Figura 8.14 juntos con los mecanismos superficiales de la reacción de reformando de CH_4 con CO_2 sobre CeO_x -Pd/ α - Al_2O_3 . La reacción puede ser así: (1) la adsorción del CH_4 , (2) disociación del CH_4 , (3) difusión superficial del C, (4) la oxidación C y la reducción CeO_2 , y (5) la reducción del CO_2 y la oxidación del CeO_x .

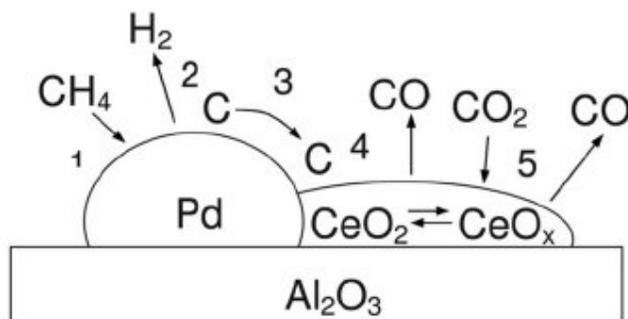


Figura 8.14: Dibujo esquemático que representa la distribución en fases CeO_x , el esquema de la reacción, y el mecanismo superficial del reformado de CH_4 con CO_2 el proceso de reacción sobre el catalizador $\text{CeO}_x\text{-Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los resultados precedentes excluyen la presencia de Pd en un estado oxidado. No hemos observado un cambio químico de los bordes del Pd a través de las partículas. Este resultado refuerza los obtenidos por nuestras anteriores medidas de XPS, que mostraron un cambio de menos de 1 eV en la energía de ligadura del Pd. Los cambios de producto químico de ELLS son fenómenos complicados [16] debido a la participación de dos orbitales cualitativamente diferentes: el nivel principal y del nivel de más baja la energía ocupado. Esto los hace sensibles a la estructura de la muestra, y una explicación completa implicaría los cálculos de estructura electrónicas que están más allá del alcance de este trabajo. El carácter metálico de la nanopartícula de Pd puede sugerir que un mecanismo electrónico como el intercambio de carga con los cristales CeO_x pudiera ser responsable del cambio observado por XPS.

8.3 Conclusiones.

Sobre los resultados obtenidos podemos concluir que la interacción entre el paladio y la especie reducida de cerio ocurre, limitando la interacción de Pd-Ce a una de tipo químico en el cual la reducción del CeO_x causa la oxidación parcial del Pd después del tratamiento de reducción, como lo demuestran los resultados de XPS.

Una combinación de varias técnicas de microscopía TEM han sido usadas para estudiar y determinar la estructura de los catalizadores $\text{CeO}_x\text{-Pd}/\text{-Al}_2\text{O}_3$ trabajando con alta resolución espacial. Nuestros resultados demuestran claramente que las nanopartículas de Pd, reducidas y expuestas al aire, no son oxidadas. Las especies CeO_x

se distribuyen en el interfase Pd-substrato, pero no cubren la superficie del metal. Imágenes de alta resolución y NBD sugieren la presencia de más que una fase de CeO_x . Esto quiere decir, que ocurre una coexistencia de estados de oxidación diferentes de Ce. Esto está de acuerdo con nuestros resultados de XPS, los cuales se encuentran descritos en la primer parte de este capítulo de la tesis. Esta interacción Pd- CeO_x facilita la participación de un proceso redox que previene la acumulación de C durante la reacción de reformado. La reducibilidad del Ce^{+4} a Ce^{+3} , contribuye a la eliminación del C formando CO, mientras la disociación del CO_2 sobre la especie Ce^{+3} ayuda a recuperar el estado de oxidación más alto del cerio.

Los estudios aquí detallados, que fueron realizados con la colaboración del Dr. Sergio Moreno del Centro Atómico Bariloche, se han incluido en trabajos publicados [17, 18]. Es evidente que los mismos se refieren a catalizadores Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y CeO_x -Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de baja dispersión, correspondientes a la serie D1. Una caracterización similar para catalizadores de alta dispersión no se ha efectuado aún. En vista del peculiar comportamiento de activación de los catalizadores de alta dispersión, como H y O11, es posible que la interacción Ce-Pd sea diferente a la observada en grandes partículas de Pd.

8.4 Referencias.

- [1] K. Nagaoka, K. Aika, Bull. Chem. Soc. Jpn. 74, 1841, 2001.
- [2] J.H. Holles, R.J. Davis, T.M. Murray, J.M. Howe, J. Catal. 195, 193, 2000.
- [3] A. Fujimori, Phys. Rev. B 27, 3992, 1983.
- [4] P. Burroughs, A. Hamnett, A.F. Orchard, G. Thornton, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1686, 1976.
- [5] J.Z. Shyu, K. Otto, W.L.H. Watkins, G.W. Graham, R.K. Belitz, H.S. Gandhi, J. Catal. 114, 23, 1988.
- [6] J.Z. Shyu, K. Otto, J. Catal. 115, 16, 1989.
- [7] J.Z. Shyu, W.H. Weber, H.S. Gandhi, J. Phys. Chem. 92, 4964, 1988.
- [8] J. Anderson, Structure of Metallic Catalysts, Academic Press, New York, , p. 296, 1975.
- [9] R.J. Matyi, L.H. Schwartz, J.B. Butt, Catal. Rev.-Sci. Eng. 29 (1), 41, 1987.
- [10] J.-O. Malm and M. O'Keefe, Ultramicroscopy 13, 68, 1997.

- [11] ICDD Card Nos.17-0023 and 51-0638.
- [12] E. A. Kümmerle and G. Heger, *J. Solid State Chem.* 147, 485, 1999.
- [13] M. Zinkevich, D. Djurovic, and F. Aldinger, *Solid State Ionics* 177, 989, 2006.
- [14] R. F. Egerton, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2nd ed. (Plenum, New York), 1996.
- [15] C. C. Ahn and L. L. Krivanek, *EELS Atlas* (ASU Center for Solid State Science, Tempe, AZ/Gatan Inc., Warrendale, PA), 1983.
- [16] R. Brydson, *EMSA Bull.* 21, 57, 1991.
- [17] C. E. Gigola, M. S. Moreno, I. Costilla, M. D. Sánchez, *Applied Surface Science* 254, 325- 329, 2007.
- [18] M. S. Moreno, F. Wang, M. Malac, C. E. Gigola, I. Costilla, M.D. Sanchez, *J. Applied Physics*, 105, 083531, 2009.

Capítulo IX: Conclusiones generales y trabajo a futuro.

En este capítulo se resumen las conclusiones generales logradas en el desarrollo de la tesis. Se ha elegido agrupar las mismas siguiendo un criterio similar al empleado en la organización y presentación de los resultados del trabajo experimental. En todos los casos se hace también referencia a tareas pendientes que permitirían un mayor conocimiento de catalizadores $\text{CeO}_x\text{-Pd}$ para reformado seco, creando las bases para un eventual trabajo de desarrollo tecnológico.

9.1 Catalizadores de baja dispersión.

De acuerdo con los estudios aquí presentados, los catalizadores $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con baja carga de Pd, cercana al 1 % (serie D1, E y ESFE) muestran una actividad catalítica comparable a la lograda con catalizadores de Pt o Rh soportados sobre ZrO_2 , obteniendo relaciones CO/H_2 cercanas a 1. Este comportamiento del Pd está de acuerdo con su notable actividad para la disociación del CH_4 a alta temperatura. Por esta razón la desventaja principal del catalizador $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la desactivación por la deposición de carbón, proceso que es acompañado por el crecimiento de las partículas metálicas. El sinterizado es facilitado por la presencia de CO y H_2 , que son los productos de reacción.

La adición de Ce al $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, seguido de un pretratamiento del catalizador a alta temperatura con aire e H_2 , prácticamente elimina la deposición de carbón, aumentando la estabilidad del catalizador para la reacción de reformado. Sin embargo, persiste una lenta caída en actividad en función del tiempo que se debe a la sinterización del metal, fenómeno detectado mediante análisis por TEM de la distribución de tamaño de partícula. En parte el problema se debe al uso de una carga de metal relativamente alta para un soporte de baja área ($10 \text{ m}^2/\text{g}$), pero esto facilita los trabajos de caracterización. Estudios por HRTEM han mostrado que las partículas de Ce se ubican en la cercanía de las de Pd pero no cubren a éstas. Por lo tanto, si bien el Ce permite controlar la deposición de C no se pudo comprobar aún si tiene un efecto inhibitor sobre el proceso de sinterizado. También se ha observado que la relación CO/H_2

aumenta ligeramente en presencia de Ce y que la actividad catalítica para la reacción RWGS no cambia.

Las caracterizaciones mediante quimisorción, FTIR, XRD y, en forma preliminar, HRTEM indicarían que las especies de Ce se presentan formando pequeños cristales en contacto con las partículas de Pd. Por otro lado, el conjunto de caracterizaciones realizadas en la presente tesis se encuentra en total sintonía con el mecanismo de acción promotora del Ce para la reacción de reformado con CO₂.

Si bien la acción promotora del Ce en catalizadores Pd(\cong 1%)/ α -Al₂O₃ ha quedado demostrada sería deseable contar con mayor información sobre el comportamiento de estos catalizadores a tiempos de reacción prolongados y a mayor temperatura (800 – 900 °C) para observar la estabilidad de los mismos. Por otra parte todos los catalizadores empleados en esta tesis fueron preparados incorporando el Pd en primer término. Cabe preguntar si se pueden preparar catalizadores con similar comportamiento si se invierte la incorporación de Pd y Ce.

9.1.1 Interacción Ce-Pd.

Se estudió la interacción Pd-Ce en catalizadores CeO_x-Pd(\cong 1%)/ α -Al₂O₃ utilizados en la reacción de reformado de CH₄ con CO₂ mediante la utilización de distintas técnicas de caracterización. En base a los resultados presentados podemos concluir que esta interacción ocurre entre el paladio y especies reducidas del cerio. En este sentido las determinaciones XPS muestran que el estado de valencia del cerio, en condiciones de reacción, es cercano a Ce⁺³ como lo evidencia la disminución de la intensidad del pico u''' del espectro del Ce 3d.

El análisis hecho sobre muestras diferentes mostró que esta interacción depende principalmente del tamaño de partícula de Pd y del contenido de cerio. Las caracterizaciones mediante quimisorción de H₂ y, en forma preliminar, HRTEM indicaron que la especie CeO_x forma pequeños cristales en contacto con las partículas de Pd, que es compatible con una correlación notable entre proporciones de Pd/Al-XPS y el tamaño medio de las partículas de Pd antes y después de la reacción.

Una combinación de distintas técnicas de microscopía electrónica han sido usadas para estudiar y determinar la estructura de un catalizador CeO_x-Pd(\cong 1%)/ α -Al₂O₃. Nuestros resultados claramente demuestran que el CeO_x se distribuye en el interfaz

entre el sustrato y el Pd, pero no cubre su superficie en forma de pequeños cristales. Las imágenes de alta resolución y NBD identificaron la presencia de distintos estados de oxidación del Ce, en acuerdo con los resultados de XPS. Esta interacción de Pd-CeO_x facilita el proceso redox que previene la acumulación de C durante la reacción de reformado. La reducibilidad conocida del Ce⁺⁴ a Ce⁺³ contribuye a la eliminación del C por la formación de CO mientras la disociación de CO₂ sobre la especie Ce⁺³ ayuda a recuperar el estado de oxidación más alto de cerio.

9.2 Catalizadores de alta dispersión con etapas de lavado.

Una variable importante en la preparación de las muestras fue la carga de metal, cuya reducción refuerza la conveniencia de emplear Pd frente al Ni como catalizador de reformado. Por otra parte al disminuir la carga de Pd se logra aumentar la dispersión metálica. Se han obtenido catalizadores Pd(<0,5%)/α-Al₂O₃ obtenidos por el procedimiento de recarga con etapas de lavado para evitar la retención de solución impregnante en los poros y en el espacio entre partículas. El número de recargas y de lavados influye en el tamaño y/o morfología de las partículas de Pd como se ha observado por quimisorción de H₂ y fundamentalmente por FTIR. Por lo tanto, utilizando el método de recarga con etapas de lavado intermedias es posible preparar catalizadores Pd/α-Al₂O₃ de bajo contenido metálico, < 0,5 %, con dispersión superior al 30 %.

Por FTIR, la formación de partículas de Pd grandes es puesta en evidencia por la aparición de una banda en 1980-1990 cm⁻¹ que corresponde a CO bicoordinado en el plano (100), mientras que en muestras de alta dispersión predomina la adsorción de CO en forma lineal con su banda característica en 2070-2090 cm⁻¹.

Los espectros de XPS dan evidencia de que en estos catalizadores existe una fracción del Pd que se encuentra en estado oxidado, tal vez por su pequeño tamaño de partícula y su interacción con el soporte. Estas partículas pasan de estado oxidado a estado metálico por tratamiento prolongado en H₂ a alta temperatura, proceso que va acompañado del crecimiento de las partículas y una caída en la dispersión.

Los ensayos de actividad catalítica mostraron que un catalizador con 25 % de dispersión y 0,49 % de Pd (catalizador F-0) tiene alta actividad pero se desactiva rápidamente por formación de depósitos carbonosos y sinterización. Por otra parte, un

catalizador con 0,37 % de Pd y una dispersión del 35 % (catalizador H-0) presentó una activación progresiva en función del tiempo que se correlaciona con un aumento del tamaño de partícula y la formación de una estructura superficial que favorece la adsorción y disociación del CH₄. Pequeñas partículas de Pd^{+x} existentes en los catalizadores reducidos a 300 °C son eliminadas y pasan al estado metálico por la alta temperatura de operación y la presencia de hidrógeno producido por la reacción de reformado.

9.3 Catalizadores de alta dispersión sin etapas de lavado.

El catalizador 011 fue preparado sin etapa de lavado en razón de la baja concentración de la solución de acetil acetato. La dispersión del mismo después de la etapa de reducción resultó superior al 70 %, la más alta de este trabajo de tesis. Los resultados de TEM, FTIR y quimisorción de H₂ son indicativos de la existencia de pequeñas partículas de Pd. Por otra parte, el agregado de Ce a este catalizador y su caracterización por FTIR de CO adsorbido demostró la existencia de una interacción de tipo electrónico, la cual provocó un corrimiento de la señal de la adsorción del CO sobre Pd en forma lineal a un mayor número de onda mayor. El catalizador Pd(0,11%)/α-Al₂O₃ presenta niveles de conversión bajos que aumentan lentamente con el tiempo alcanzando un valor máximo del 11 % para el CH₄. La activación se adjudica al crecimiento o reconstrucción de las partículas de Pd permitiendo la adsorción y disociación del CH₄. Posteriormente se observa una lenta desactivación en función del tiempo que se atribuye a la formación de depósitos carbonosos. Sin embargo la presencia de carbón en el catalizador usado no es evidente como sucedió con la serie D1.

También se ha obtenido por XPS evidencia de la formación de una fase de carburo de Pd que podría favorecer el aumento de la actividad. Varios estudios relacionados con el uso de catalizadores de Pd para reacciones de hidrogenación selectiva han demostrado que la interacción de hidrocarburos no saturados, a < 500 °C, con el metal permite la inclusión de C en la red cristalina, la cual es detectada por la expansión de la misma. Teniendo en cuenta que en reformado seco, el metano está en contacto con el Pd a alta temperatura, podrían darse las condiciones para la inclusión de C o la formación de una capa superficial. Cabe aclarar que este análisis, con un

instrumento de alta resolución no se efectuó a los catalizadores de la serie D1, y por lo tanto la existencia de dicha fase no puede ser excluida.

La caracterización de la interacción Ce-Pd en estas muestras de alta dispersión fue ciertamente de menor alcance que la realizada con los catalizadores de la serie D1. La lenta activación de las muestras 011 indica que la interacción Ce-Pd se desarrolla durante la exposición a la mezcla reactiva donde tal vez coexistan la migración y crecimiento de especies de Pd y de Ce con cambios en el estado de oxidación. Será necesario realizar la caracterización de muestras a diferentes tiempos de reacción para poder postular un modelo del catalizador. Ciertamente, la disminución del contenido de Pd y de Ce hará más dificultosa dicha caracterización.

El resultado más importante es el notable efecto de la presencia del Ce en el catalizador 011, el cual presenta una activación continua por un período de aproximadamente 25 horas con alto nivel de conversión. En este caso el Ce estaría interviniendo directamente en la reacción de reformado, es decir que su presencia no estaría limitada a impedir la formación de depósitos carbonosos, los cuales, por otra parte, están presentes como se mencionó en el Capítulo VII pero son de menor importancia con relación a los catalizadores de la serie D1. Es evidente la necesidad de estudios adicionales con muestras de similares características para formular un modelo de superficie que justifique el comportamiento de estos catalizadores de bajo contenido de Pd promovidos con Ce. Para ello se trabaja en la obtención de muestras expuestas a la mezcla reactiva por tiempos crecientes las cuales serán analizadas por XPS y TEM. Entre otros interrogantes aún no se ha podido determinar si el CeO_x condiciona el proceso de sinterizado influenciando la estructura de las partículas.

9.4 Depósitos carbonosos.

Se estudió la síntesis de nanofibras de carbón obtenidas a partir del reformado de CH_4 con CO_2 , a $650\text{ }^\circ\text{C}$, sobre los catalizadores de la serie D1 y el catalizador D2-0. La caracterización realizada por HRTEM mostró la formación de nanofibras de entre 8 y 18 nm de diámetro con distintas orientaciones de sus capas gráficas. Se determinó que el crecimiento de la fibra se origina en la formación de algunas capas gráficas que envuelven a la partícula metálica. También se observaron fibras sin partícula en su extremo y la formación de nanofibras con ramificaciones.

Los resultados XPS de los catalizadores H-0 y 011 usados en reacción sirvieron para demostrar la formación de carburos metálicos, por la posible incorporación de C a la estructura del Pd.

En el catalizador 011 con Ce también se observó por microscopía la formación de depósitos carbonosos los que no parecen condicionar la actividad de las muestras. Serán necesarios estudios adicionales para determinar en que momento del período de activación se forman estos depósitos.

9.5 Trabajo a futuro.

Las conclusiones generales expuestas anteriormente señalan la necesidad de trabajos adicionales para explicar fundamentalmente el comportamiento peculiar de los catalizadores con baja carga de Pd y optimizar el protocolo de preparación. Por otra parte toda la información obtenida en la presente tesis corresponde a catalizadores de Pd/ α -Al₂O₃ promovidos con Ce. Será necesario investigar también el comportamiento de catalizadores donde el Pd se incorpora a CeO_x/Al₂O₃.

Aunque la búsqueda de un catalizador activo, selectivo y estable para reformado seco parece conducir a resultados satisfactorios el proceso mantiene la desventaja de un mayor consumo energético frente al reformado con vapor. En tal sentido es conveniente analizar la posibilidad de realizar el reformado con CO₂ en presencia de oxígeno, apuntando a un proceso autotérmico, donde el H₂O generada facilitaría la producción de H₂ y reduciría la formación de C. Por otra parte, se desconoce el efecto que podría tener la presencia de O₂ y el H₂O, en el rol del Ce y la fase CeO_x.

Anexo I: Equilibrio Termodinámico.

Las reacciones que se han considerado en la estimación del equilibrio termodinámico son las de mayor importancia en el reformado de CH_4 con CO_2 ;



Las correspondientes constantes de equilibrio en función de la temperatura, K_1 y K_2 , obtenidas a partir de propiedades termodinámicas tabuladas se presentan en las Figuras I.1 y I.2 para el rango 600 – 800 °C;

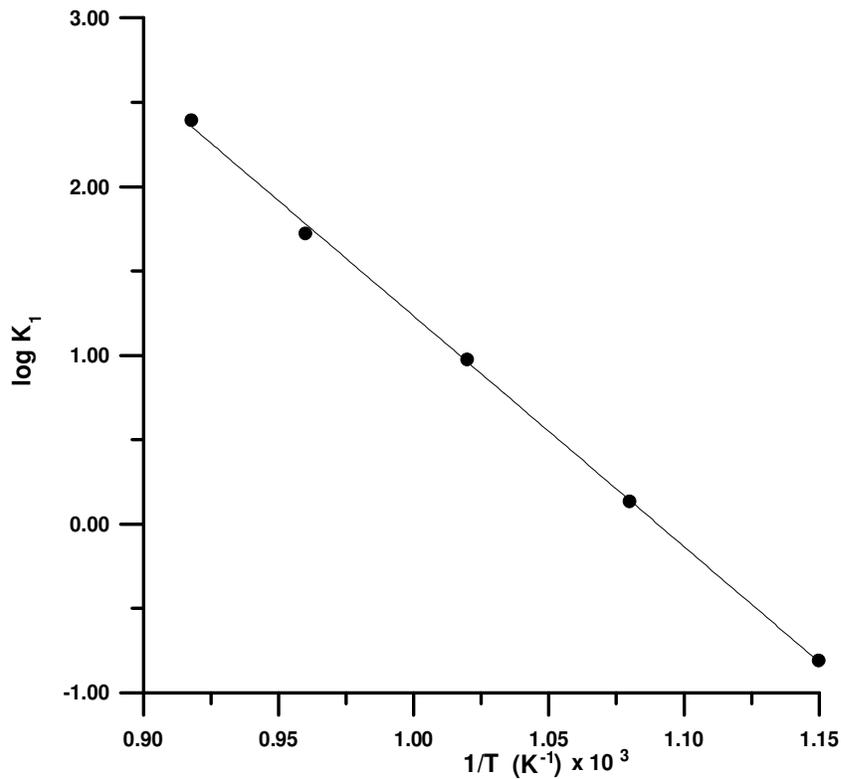


Figura I.1: Constante de equilibrio en función de la temperatura para la reacción I.1 ($\log K_1 = -13,6697 \times X + 14,9023$ siendo $X = 1/T \text{ (K}^{-1}) \times 10^3$).

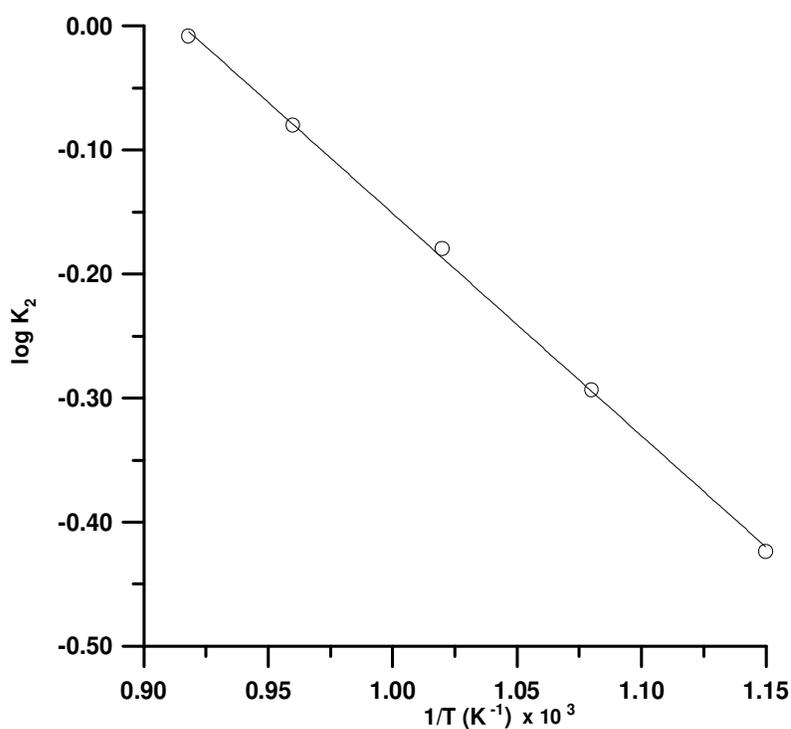


Figura I.2: Constante de equilibrio en función de la temperatura para la reacción I.2 ($\log K_2 = -1,7931 \times X + 1,6419$ siendo $X = 1/T \text{ (K}^{-1}) \times 10^3$).

La mayor parte de las experiencias se realizaron a 650 °C. Solo en el ensayo del catalizador ESFE se elevó la temperatura a 750 °C. Las constantes de equilibrio a estas temperaturas son;

$$K_1(650 \text{ °C}) = 1,38 \ ; \ K_1(750 \text{ °C}) = 35,0$$

$$K_2(650 \text{ °C}) = 0,50 \ ; \ K_2(750 \text{ °C}) = 0,78$$

Para calcular las conversiones de CH_4 y CO_2 en el equilibrio es necesario realizar un balance de masa teniendo en cuenta las condiciones de alimentación. En las experiencias realizadas a 650 °C la alimentación consistió de una mezcla 25/25/50 de $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{Ar}$.

Si X_1 son las moles de CH_4 o CO_2 convertidos en la reacción I.1 por mol de CH_4 o CO_2 alimentadas al reactor y X_2 las moles de CO_2 convertidos en la reacción I.2 por mol de CO_2 alimentadas al reactor, el número de moles de cada especie presente es;

$$n_{\text{CH}_4} = 25 - 25 X_1 ; n_{\text{CO}} = 25 - 25 X_1 - 25 X_2 ; n_{\text{CO}_2} = 50 X_1 + 25 X_2$$

$$n_{\text{H}_2} = 50 X_1 - 25 X_2 ; n_{\text{H}_2\text{O}} = 25 X_2 ; n_{\text{Ar}} = 50$$

El número total de moles es;

$$n_T = 100 + 50 X_1$$

Las fracciones molares de reactivos y productos son;

$$y_{\text{CH}_4} = (1 - X_1)/(4 + 2X_1) ; y_{\text{CO}_2} = (1 - X_1 - X_2)/(4 + 2 X_1) ;$$

$$y_{\text{CO}} = (2 X_1 + X_2)/(4 + 2 X_1) ; y_{\text{H}_2} = (2 X_1 - X_2)/(4 + 2 X_1) ; y_{\text{H}_2\text{O}} = X_2/(4 + 2 X_1)$$

Expresando las constantes de equilibrio en función de las fracciones molares, y teniendo en cuenta el efecto de la presión total se obtienen las ecuaciones;

$$K_1 = [(2 X_1 + X_2)^2 (2 X_1 - X_2)^2 \times P_t^2]/[(1 - X_1)(1 - X_1 - X_2)(4 + 2X_1)^2] \quad (\text{I.3})$$

$$K_2 = [X_2 (2 X_1 + X_2) \times P_t^0]/[(2 X_1 - X_2) (1 - X_1 - X_2)] \quad (\text{I.4})$$

En estas ecuaciones la presión total debe incluirse en atmósferas. Si la relación molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ se mantiene, pero la cantidad de inerte cambia, solo se modifica el factor **4** en la ecuación (3) que es igual a $100/(n_{\text{CO}_2})^0$ o $100/(n_{\text{CH}_4})^0$. Por ejemplo en las experiencias con catalizador ESFE donde se utilizó una mezcla 40/40/20 de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ el factor mencionado es 2,5. La ecuación (4) no se modifica si hay un cambio en la concentración de inerte porque no hay efecto de la presión sobre el equilibrio.

Despejando el término $(1 - X_1 - X_2)$ de (3) y (4) e igualando las ecuaciones se obtiene;

$$(K_2 \times P_t^2)/K_1 = [X_2(1 - X_1) (4 + 2X_1)^2]/[(4 X_1^2 - X_2^2)] \quad (\text{I.5})$$

Si la alimentación es la correspondiente al ensayo con muestra ESFE (40/40/20) la ecuación resultante es;

$$(K_2 \times P_t^2)/K_1 = [X_2(1 - X_1) (2,5 + 2X_1)^2]/[(4 X_1^2 - X_2^2)] \quad (\text{I.6})$$

Utilizando la ecuación I.5 y asumiendo una presión total de 1300 Torr (1,7 atm) la conversión en el equilibrio a 650 °C es;

$$X_1 \cong 0,57; X_2 \cong 0,12$$

Por lo tanto la máxima conversión de CH₄ es del 57 % y la del CO₂ (X₁ + X₂) del 69 % cuando la alimentación es 25/25/50.

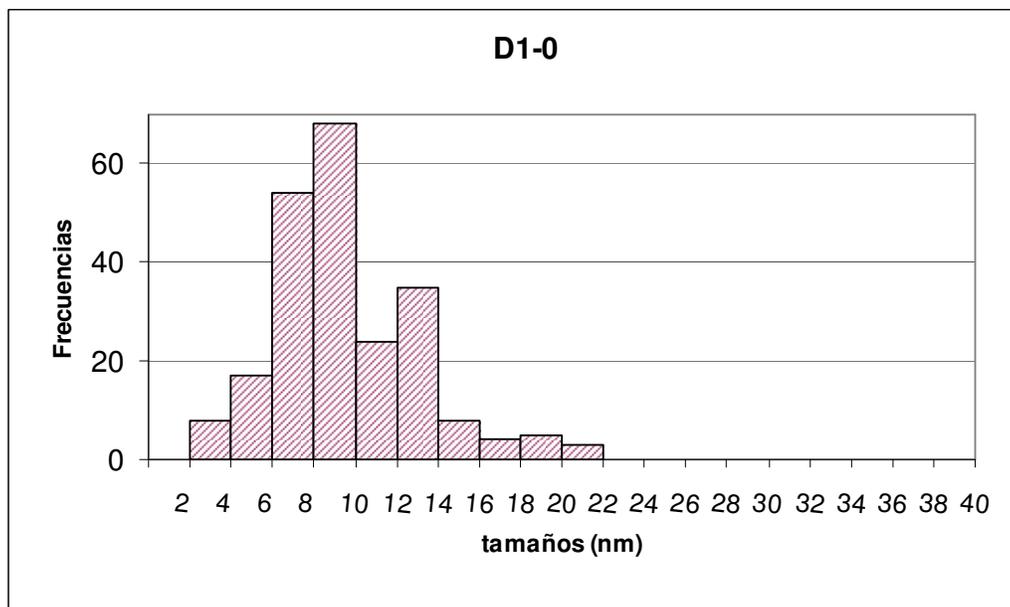
En el ensayo realizado a 750 °C con una carga de catalizador ESFE-1 de 1453 mg (ver Figura 5.13 (b),Capítulo V) la presión de operación fue de 1217 Torr equivalente a 1,6 atm. Bajo estas condiciones la solución de la ecuación I.6 permite determinar;

$$X_1 \cong 0,70; X_2 \cong 0,055$$

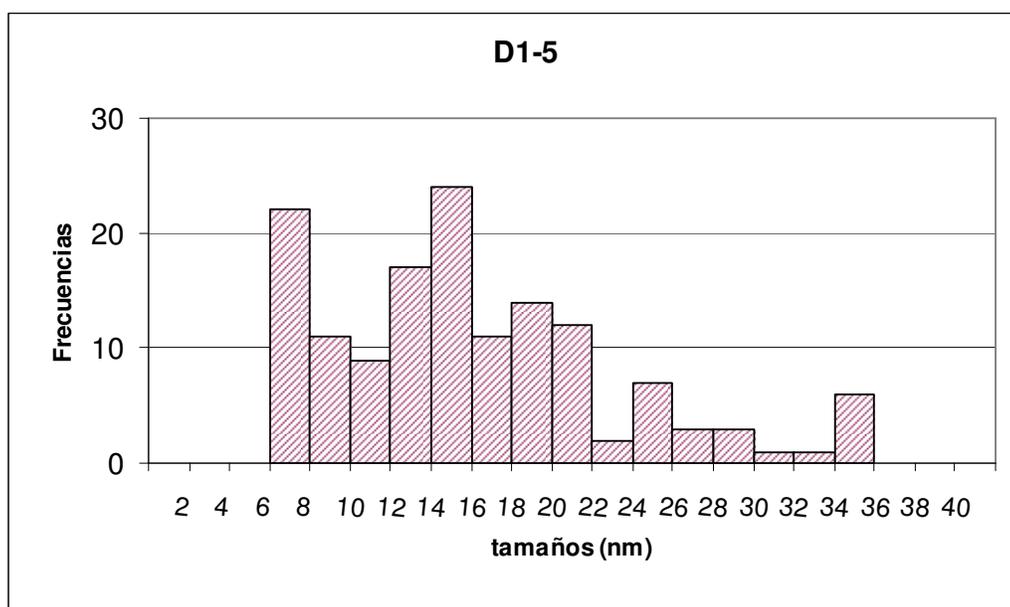
Luego la máxima conversión de CH₄ es del 70 % y la de CO₂ de 75,5 %. Estos valores demuestran que la diferencia entre la conversión de CH₄ y CO₂ disminuye a medida que la temperatura aumenta. A partir de los resultados anteriores y utilizando las ecuaciones que expresan la fracción molar de los productos en función de la conversión se puede estimar la relación CO/H₂ en el equilibrio. Para las experiencias a 650 y 750 °C esta relación es de 1,2 y 1,08 respectivamente.

Anexo II: Distribución de tamaño de partículas por TEM.*Catalizadores D1:*

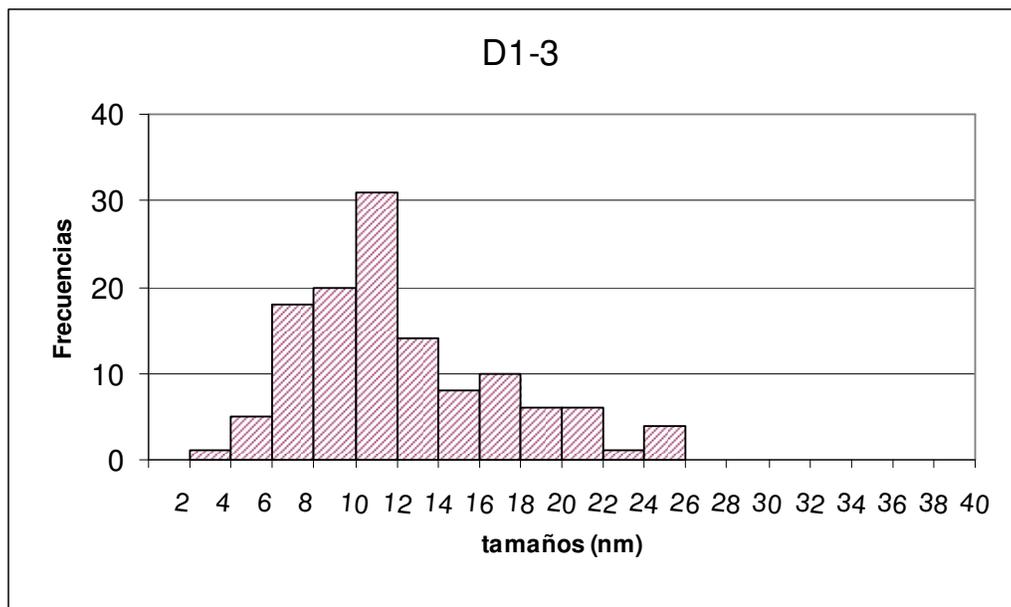
Catalizador D1-0:



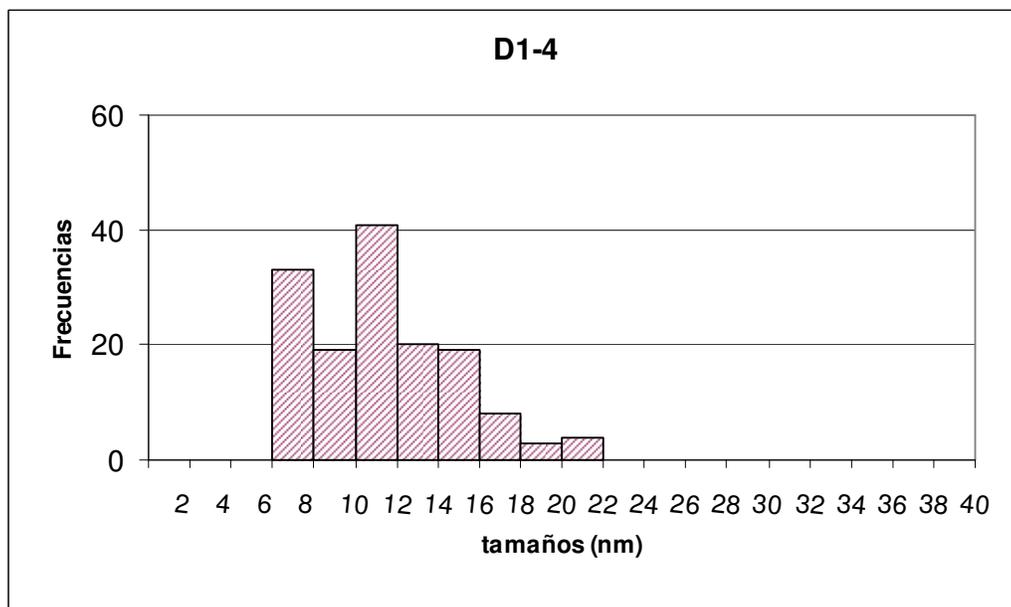
Catalizador D1-5:



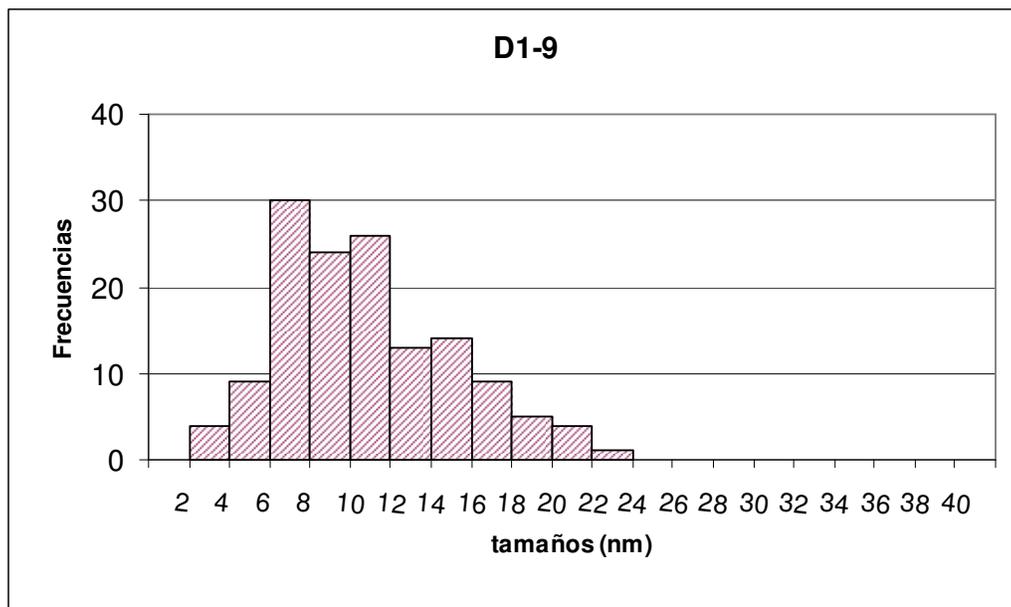
Catalizador D1-3:



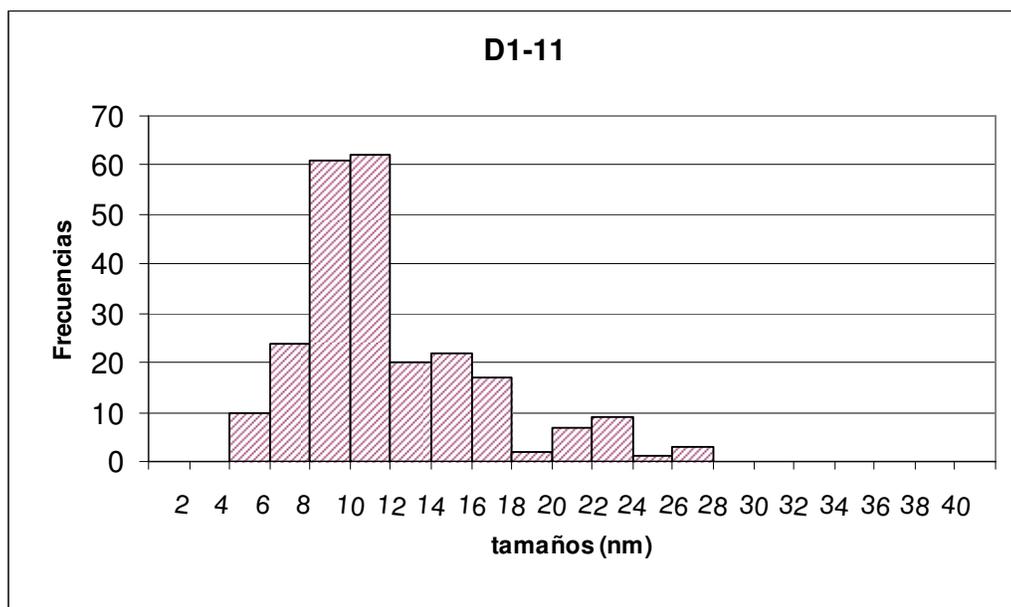
Catalizador D1-4:



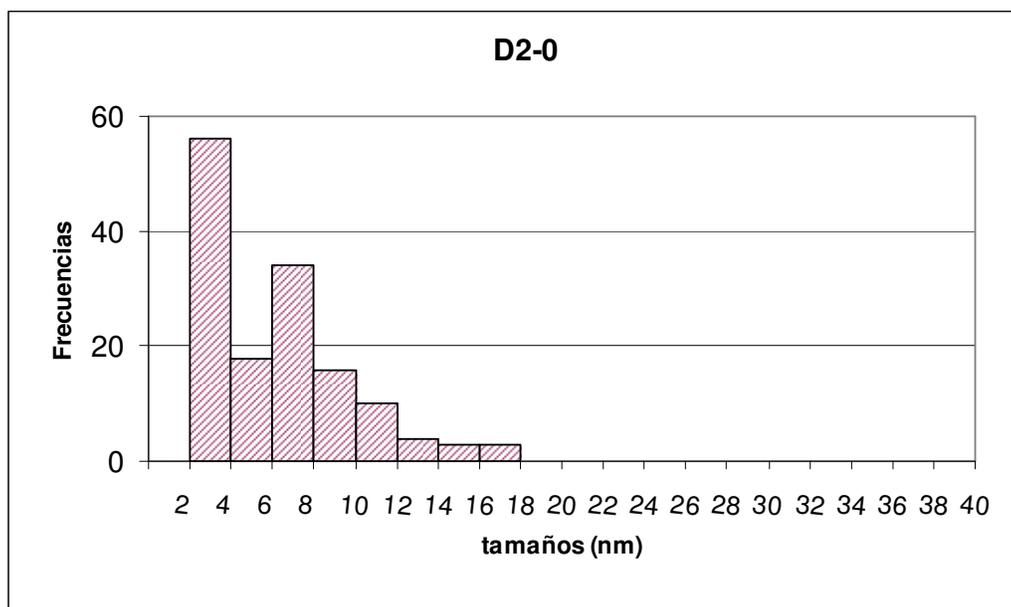
Catalizador D1-9:



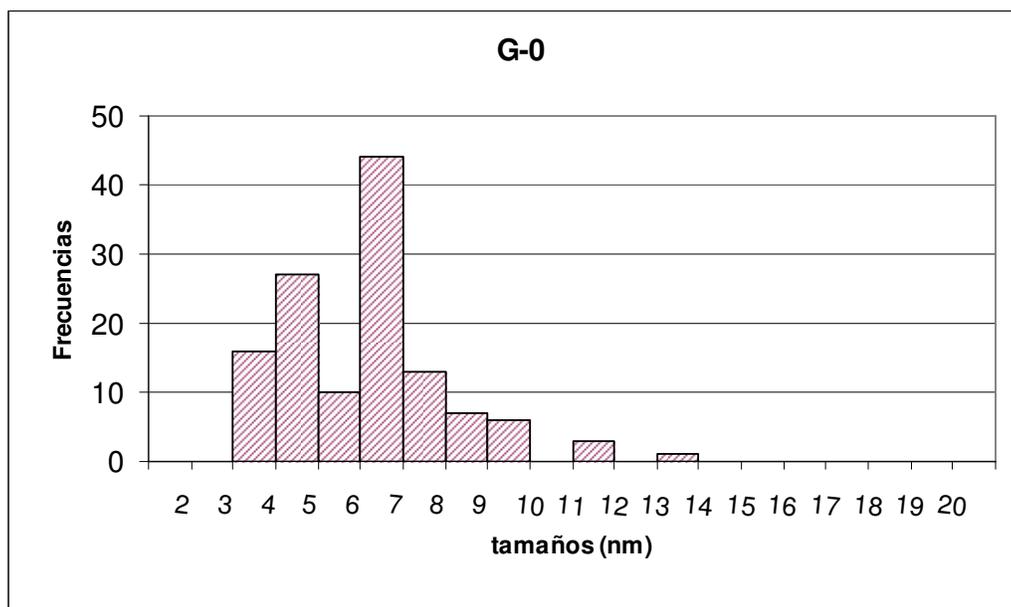
Catalizador D1-11:



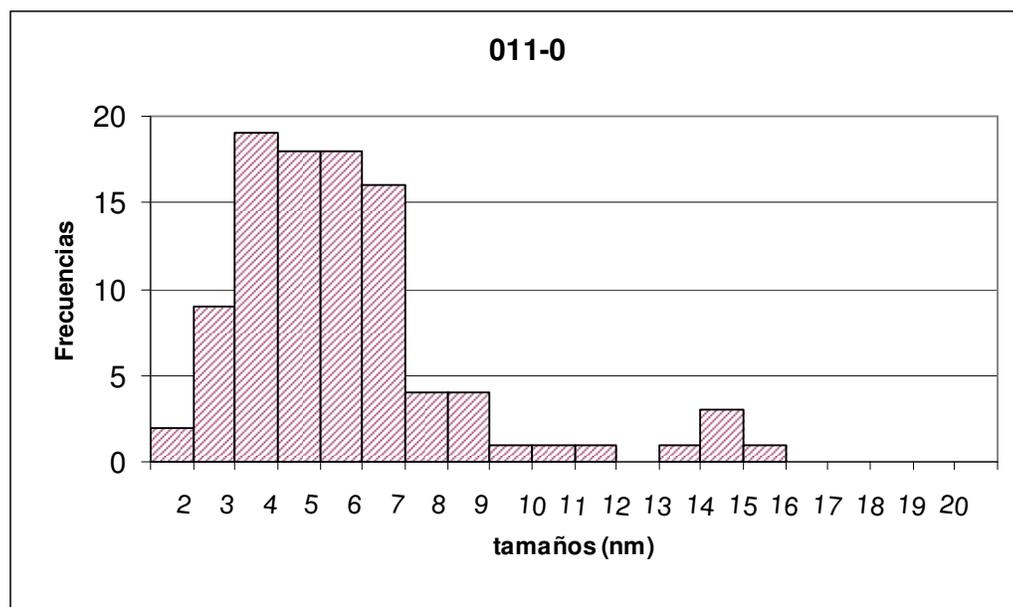
Catalizador D2:

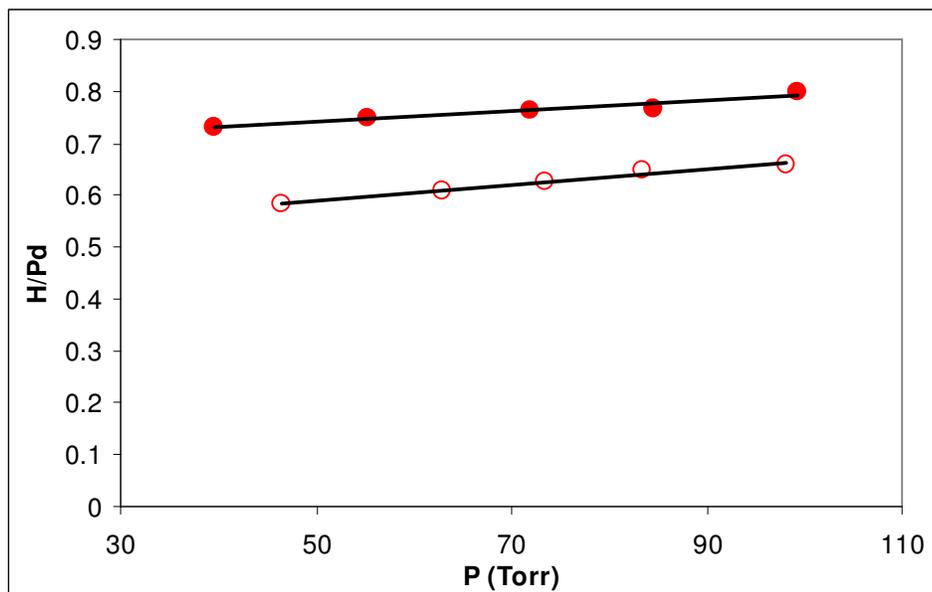
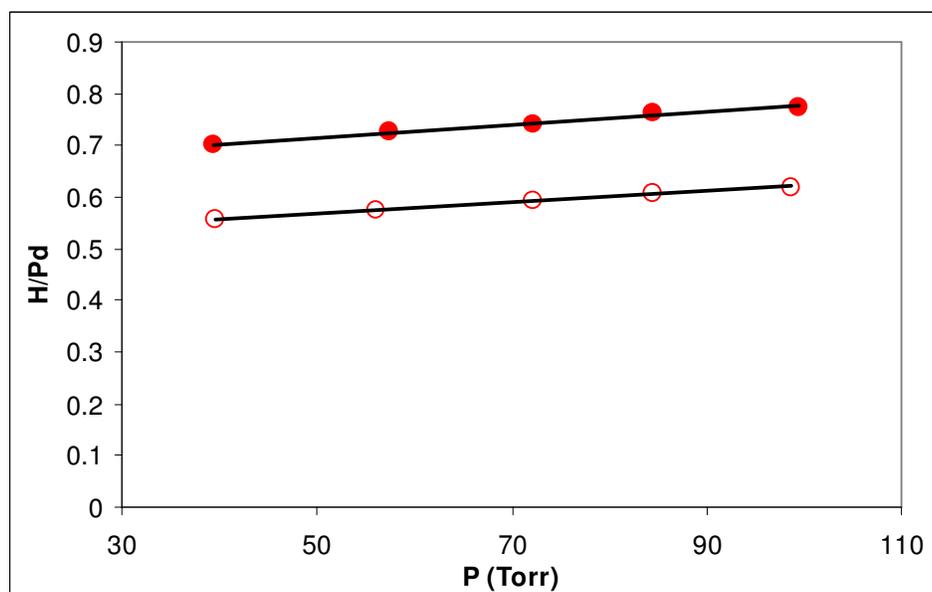


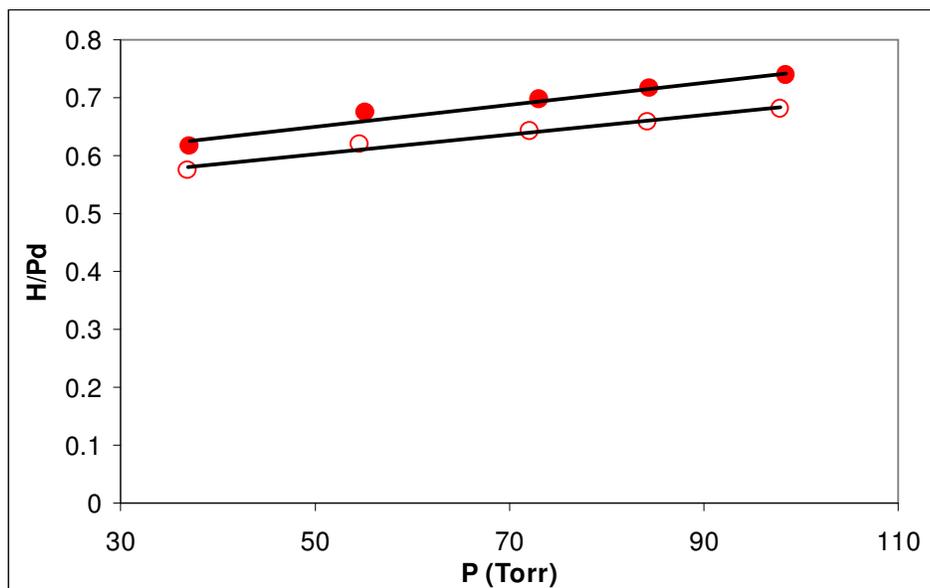
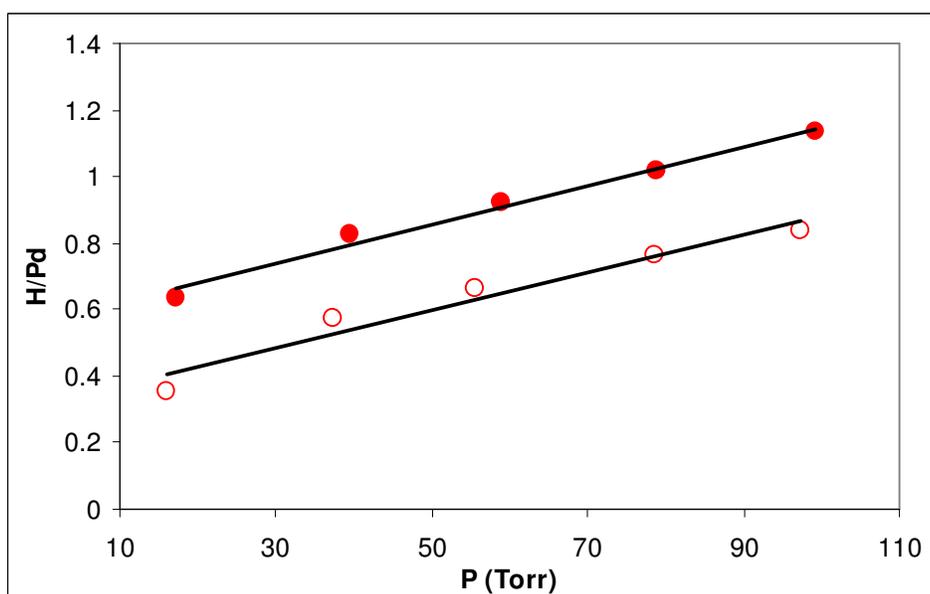
Catalizador G-0.



Catalizador 011-0.



Anexo III: Quimisorción de hidrógeno.**Catalizador D1-0:****Catalizador D1-9:**

Catalizador D1-9 usado:**Catalizador F-0:**

Anexo IV: Estimación de la dispersión metálica a partir de FTIR de CO adsorbido.

En la Tabla 3.2 del Capítulo III se menciona que la dispersión metálica del catalizador D2-0 fue estimada a partir del correspondiente espectro FTIR de CO adsorbido. El procedimiento de cálculo se inicia con la determinación de la intensidad integrada de la banda lineal (I_l) y de las bandas de CO múltiplemente coordinado (I_m). Para el catalizador en cuestión a partir del espectro de la Figura 4.14 (Capítulo IV), obtenido con una presión de 1 Torr, se obtuvieron los siguientes valores;

$$I_l = 4,824 \text{ Abs. cm}^{-1} ; I_m = 14,681 \text{ Abs. cm}^{-1}$$

Los coeficientes de extinción de estas formas de adsorción del CO fueron determinados en estudios previos precisamente para Pd/ α -Al₂O₃ [1];

$$e_l = 2,3 \times 10^{-17} \text{ Abs. cm}^{-1}/\text{molec. CO}$$

$$e_m = 1,4 \times 10^{-16} \text{ Abs.cm}^{-1}/\text{molec. CO}$$

Asumiendo que la adsorción de CO en forma múltiplemente coordinada requiere de dos átomos de Pd, y que a 1 Torr de presión hay cubrimiento completo de la superficie de las partículas, el número total de átomos superficiales (Pds) es;

$$(4,824/2,3 \times 10^{-17}) + (19,56 \times 2/1,4 \times 10^{-16}) = 4,89 \times 10^{-17} \text{ at. Pds}$$

El número total de átomos de Pd (Pdt) se estima a partir del peso de la pastilla de catalizador, 50 mg., colocada en el haz de IR;

$$Pdt = 0,050 \text{ g cat.} \times 0,0042 \text{ (g Pd/g cat.)} \times 6,023 \times 10^{23} \text{ (at./ at. g)} / 106,42 \text{ g Pd/at. g)}$$

$$= 11,89 \times 10^{-17}$$

La dispersión metálica del catalizador D2-0 es entonces;

$$Pds/Pdt = 4,89 \times 10^{-17} / 11,89 \times 10^{-17} = 0,41$$

El mayor error de este procedimiento para el cálculo de la dispersión metálica esta en la incertidumbre respecto a la incidencia total o parcial del haz sobre la pastilla de catalizador.

[1] A. Pisanu, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 1997.

Anexo V: Análisis cromatográfico. Balance de masa.**1) Cálculo del Volumen ocupado por los compuestos que se manifiestan en la reacción.**

En la calibración de los lazos de inyección obtuvimos unas interpolaciones lineales (rectas) que nos permitían relacionar las áreas de los compuestos con los distintos lazos de inyección. Estas rectas son:

Según cromatógrafo Shimadzu.

1. Para el CO₂:

$$y = 516,47 x + 7615,4$$

2. Para el CH₄:

$$y = 5606,1 x + 128877$$

3. Para el CO:

$$y = 51,566 x + 370,27$$

4. Para el H₂:

$$y = 506,75 x + 7916,3$$

Según cromatógrafo SRI.

1. Para el CO₂:

$$y = 545,73 x + 4251,8$$

En estas expresiones el valor de las pendientes nos da un valor que relaciona el área registrada en los cromatógrafos con los volúmenes de inyección. A través de estos valores, por lo tanto, se puede obtener una fórmula que nos permite calcular cuál es el volumen correspondiente a cada compuesto teniendo como dato al área provista por el cromatograma de las muestras. Las relaciones halladas son las siguientes:

$$\mathbf{V / A = 1 * C / m = factor}$$

V: Volumen del Componente en mm³.

A: Área del componente.

C: Concentración del componente.

m: Pendiente de la recta.

factor: Constante de proporcionalidad.

Según shimadzu:

1. Para el CO₂:

$$\text{Volumen de CO}_2 / \text{Área de CO}_2 = 1 * 0,33 / 516,47 = 6,38953 * 10^{-4}$$

$$\text{factor} = 6,38953 * 10^{-4} = 6,15052 * 10^{-4}$$

2. Para el CH₄:

$$\text{Volumen de CH}_4 / \text{Área de CH}_4 = 1 * 1 / 5606,1 = 1,78377 * 10^{-4}$$

$$\text{factor} = 1,78377 * 10^{-4} = 1,681859 * 10^{-4}$$

3. Para el CO:

$$\text{Volumen de CO} / \text{Área de CO} = 1 * 0,02 / 51,566 = 3,87852 * 10^{-4}$$

$$\text{factor} = 3,87852 * 10^{-4} = 3,80647 * 10^{-4}$$

4. Para el H₂:

$$\text{Volumen de H}_2 / \text{Área de H}_2 = 1 * 0,02 / 506,75 = 3,94672 * 10^{-5}$$

$$\text{factor} = 3,94672 * 10^{-5} = 3,790606 * 10^{-4}$$

Según SRI:

5. Para el CO₂:

$$\text{Volumen de CO}_2 / \text{Área de CO}_2 = 1 * 0,33 / 545,73 = 6,04695 * 10^{-4}$$

$$\text{factor} = 6,04695 * 10^{-4} = 5,925234 * 10^{-4} = 2,370093 * 10^{-4}$$

Otra cosa a tener en cuenta es que debemos normalizar todo a un mismo volumen de inyección. Para logra esto, se debe dividir el factor de proporcionalidad hallado por el SRI por 2,5 y así se logra tener todo normalizado a un volumen de inyección de 100 ml.

Por lo tanto las relaciones que nos quedan para futuros cálculos son las siguientes:

Según Shimadzu:

$$\text{Volumen de CO}_2 = 6,38953 \cdot 10^{-4} * \text{Área de CO}_2 \text{ (mm}^3\text{)}$$

$$\text{Volumen de CH}_4 = 1,78377 \cdot 10^{-4} * \text{Área de CH}_4 \text{ (mm}^3\text{)}$$

$$\text{Volumen de CO} = 3,87852 \cdot 10^{-4} * \text{Área de CO (mm}^3\text{)}$$

$$\text{Volumen de H}_2 = 3,94672 \cdot 10^{-5} * \text{Área de H}_2 \text{ (mm}^3\text{)}$$

Según SRI:

$$\text{Volumen de CO}_2 = 2,41878 \cdot 10^{-4} * \text{Área de CO}_2 \text{ (mm}^3\text{)}$$

2) *Calculo del número de moles en condiciones normales de presión y temperatura.*

Este cálculo lo realizamos a través de la ley general de los gases ideales, por medio de la siguiente expresión:

$$P * V = n * R * T$$

Despejando n,

$$n = (P * V) / (R * T)$$

donde n: numero de moles, P: presión(atm.), V: volumen(litro), R: constante y T: temperatura (Kelvin). Por lo tanto:

$$n = (1 \text{ atmósfera} * V) / (0,082 * 298 \text{ K})$$

$$n = 0,0409 * V(\text{litros})$$

$$n = 4,09 \cdot 10^{-8} * V(\text{mm}^3)$$

es decir,

$$\text{N de moles del compuesto} = 4,09 \cdot 10^{-8} * \text{Volumen del compuesto}$$

3) Balances de masa (reformado con CO₂).

El análisis de los reactivos nos permite conocer $A_{CH_4}^o$ y $A_{CO_2}^o$.

Eliminada el agua de los productos de reacción la cromatografía nos da el $A_{CH_4}^o$, $A_{CO_2}^o$, A_{CO}^o y $A_{H_2}^o$.

Estos datos corresponden a un número de moles iniciales de CH₄ y CO₂ que derivan de una alimentación seca (hipotética) que denominaremos:

$A_{CH_4}^o$ y $A_{CO_2}^o$.

Siendo: $A_{CH_4}^o + A_{CO_2}^o = A_{CH_4} + A_{CO_2} + A_{CO}$ (a)

De acuerdo al balance de carbono y si no hay pérdida de C por depósitos.

También debe verificarse que;

$$A_{CO_2}^o / A_{CH_4}^o = a = A'_{CO_2} / A'_{CH_4}$$

$$\text{Luego } A'_{CO_2} = a * A'_{CH_4}$$

Remplazando en (a);

$$A'_{CH_4} * (1 + a) = A_{CH_4} + A_{CO_2} + A_{CO} = n_{Total} \quad (b)$$

De (b) puede obtenerse entonces el número de moles de CH₄ que corresponden a la alimentación seca (hipotética). Teniendo en cuenta la relación (a) también se puede obtener A'_{CO_2} . con estos valores se deben calcular las conversiones de CH₄ y CO₂.

Balance de oxígeno:

$$2 * (A'_{CO_2} - A_{CO_2}) - A_{CO} = A_{H_2O} \quad (c)$$

Balance de hidrogeno:

$$2 * (A'_{CH_4} - A_{CH_4}) - A_{H_2} = A_{H_2O} \quad (d)$$

Si esto esta bien los moles de agua obtenidas por las ecuaciones (c) y (d) deben coincidir. Tener en cuenta la diferencia en el volumen del lazo para la detección de CO.

4) *Balances de moles elementales para determinar moles de agua finales.*

Los moles de compuestos con carbono que están en la salida (lazo seco) se originaron con una alimentación ideal seca, que es distinta de la alimentación al reactor. Esto es así porque el agua es retenida por el filtro de silica-gel antes del lazo de inyección y entonces los otros componentes ocupan el lugar del agua.

Datos:

moles CO₂, CH₄, H₂ y CO iniciales y finales

N_t = moles totales en el lazo de alimentación a la presión atmosférica y la temperatura ambiente.

- *Balance molar de oxígeno:*

$$2 n \text{CO}_2^i = n \text{CO}^f + 2 n \text{CO}_2^f + n \text{H}_2\text{O}^f$$

$$n \text{H}_2\text{O}^f = 2 n' \text{CO}_2^o - n \text{CO}^f - 2 n \text{CO}_2^f$$

- *Balance de hidrógeno:*

$$4 n \text{CH}_4^i = 4 n \text{CH}_4^f + 2 n \text{H}_2^f + 2 n \text{H}_2\text{O}^f$$

$$n \text{H}_2\text{O}^f = 2 n' \text{CH}_4^o - n \text{H}_2^f - 2 n \text{CH}_4^f$$

5) *Cálculo de la conversión de los componentes de la alimentación al reactor.*

$$n \text{CO}_2^o = a * n \text{CH}_4^o$$

$n \text{CO}_2^o / n \text{CH}_4^o = a$ esto es la relación de reactivos obtenida con By Pass de alim.

Si el coeficiente a es igual a uno (a = 1), entonces:

$$A'_{\text{CH}_4} = A'_{\text{CO}_2} = n_{\text{Total}}$$

Conversión del metano:

$$X_{\text{CH}_4} = [(n_{\text{Total}} / (1 + a)) - n_{\text{CH}_4}] / [n_{\text{Total}} / (1 + a)]$$

Conversión del dióxido de carbono:

$$X_{\text{CO}_2} = [a * (n_{\text{Total}} / (1 + a)) - n_{\text{CO}_2}] / [a * n_{\text{Total}} / (1 + a)]$$

Anexo VI: Cálculo de la velocidad de reacción específica (TON).

La actividad de los catalizadores puede ser determinada en términos absolutos a partir del número de moléculas convertidas por sitio de paladio expuesto por unidad de tiempo (segundo). Esta magnitud se conoce como Turn Over Number (TON) o Turn Over Rate (TOR) siendo necesario conocer para su estimación la masa de catalizador, el contenido de paladio y su dispersión. Por otra parte, la actividad (conversión) debe ser medida a valores bajos para poder asumir que la concentración de reactante es prácticamente constante.

El número de moléculas de CH₄ transformadas por átomo de paladio superficial de los catalizadores se calculó según:

$$\text{TON (s}^{-1}\text{)} = (Y_{\text{CH}_4} \times Q \times X_{\text{CH}_4} \times M_{\text{Pd}}) / (22400 \text{ cm}^3/\text{mol} \times m_{\text{catal}} \times m_{\text{Pd}} \times P_{\text{s}}/\text{Pd} \times 60 \text{ s/min}) \quad (\text{VI.1})$$

Donde:

Y_{CH_4} : moles de metano por mol de mezcla de alimentación.

Q : caudal de mezcla [cm^3/min].

X_{CH_4} : moles de metano convertidas por mol de metano alimentada.

M_{Pd} : peso molecular del Pd. [$\text{g}_{\text{Pd}}/\text{[gmol]}$]

m_{catal} : masa de catalizador [g_{cat}]

m_{Pd} : masa de Pd [g_{Pd}] por unidad de masa de catalizador [g_{cat}]

P_{s}/Pd : fracción de Pd expuesto.

Los valores de TON obtenidos para algunos de los catalizadores estudiados en esta tesis se encuentran en la Tabla VI.1. Para los catalizadores de la serie D1, que experimentan desactivación, el cálculo se efectuó a partir de datos de dispersión inicial, trabajando con conversiones bajas (~ 10 %) determinada por extrapolación a tiempo cero. Estos valores de TON fueron obtenidos a 627 °C. Para los catalizadores H-0 y 011-0, los cálculos se efectuaron con valores de conversiones a las 24 horas de reacción, a 650 °C, calculando la dispersión existente en ese momento a partir del diámetro medio de partícula determinado por TEM usando la ecuación:

$$H/Pd = 1,12 / d_{TEM} \quad (VI.2)$$

La ecuación (VI.2) estima la fracción de Pd expuesta a partir del tamaño de las partículas de paladio. Esta contiene ciertas suposiciones concernientes a la forma de las partículas, la distribución de tamaños y la densidad de átomos superficiales determinados por el tipo y la extensión de los planos cristalográficos expuestos. En nuestro caso se asumió que las partículas son hemisféricas y una densidad superficial de $1,27 \times 10^{19}$ átomos de Pd/m² (valor promedio obtenido a partir de los planos de bajo índice de Miller).

Tabla VI.1: Cálculo de los valores de TON a 627-650 °C para algunos de los catalizadores utilizados en la tesis.

Catalizador	H/Pd	TON (s ⁻¹)
D1-0	0,18	2,50 (627°C)
D1-5	0,06	3,60 (627°C)
D1-11	0,075	3,50 (627°C)
H-0	0,12 *	2,50 (650°C)
011-0	0,10 *	2,25 (650°C)
011-1	0,08 *	8,10 (650°C)

* Valores estimados por TEM sobre muestras reaccionadas.

Los resultados muestran que la velocidad de reacción de los catalizadores de la serie D como así también de los monometálicos H-0 y 011-0 es prácticamente igual e independiente de la dispersión (tamaño de partícula) y del agregado de Ce.

Por otra parte para el catalizador 011-1 se obtuvo una velocidad de reacción específica muy superior a la obtenida con las demás muestras. El valor de TON hallado para esta muestra es casi 4 veces superior al obtenido para el catalizador monometálico, 011-0. Este resultado sugiere que en el CeO_x modifica la actividad de los átomos de Pd expuestos o talvez interviene en la reacción de reformado. Por lo tanto en el caso de los catalizadores de baja carga metálica que experimentan una fuerte activación, el rol del Ce no se limitaría a controlar la deposición de C.