

Título de la Tesis: “Reformado de CH₄ con CO₂ : caracterización fisicoquímica de catalizadores CeO_x-Pd/a-Al₂O₃”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Costilla, Ignacio O.

Directores: Gigola, Carlos Eugenio - Sánchez, Miguel D.

Resumen

El reformado de gas natural con vapor de agua es el proceso industrial más extendido para la producción de gas de síntesis (H₂+ 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 CO₂ y la obtención de gas de síntesis con una relación CO/H₂ 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 CO₂ particularmente en la cuenca neuquina. El principal inconveniente para la implementación industrial del proceso de reformado de CH₄ con CO₂ 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 ZrO₂ 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 a-Al₂O₃ 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 CH₄ a > 600 C es mayor que la de Ni, Rh o Pt. En este trabajo de tesis queda claramente demostrado que catalizadores Pd/(1 %)/a-Al₂O₃ son muy activos para la reacción de reformado seco a > 600 oC, 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 3d_{5/2} (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 oC sobre Pd/(1 %)/a-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

Título de la Tesis: “Reformado de CH₄ con CO₂ : caracterización fisicoquímica de catalizadores CeO_x-Pd/a-Al₂O₃”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Costilla, Ignacio O.

Directores: Gigola, Carlos Eugenio - Sánchez, Miguel D.

formación de capas grafíticas 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⁺, 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⁺. 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%)/a-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%)/a-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.

Título de la Tesis: “Reformado de CH₄ con CO₂ : caracterización fisicoquímica de catalizadores CeO_x-Pd/a-Al₂O₃”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Costilla, Ignacio O.

Directores: Gigola, Carlos Eugenio - Sánchez, Miguel D.

Abstract

The steam reforming of natural gas is a well-known process for the production of synthesis gas (H₂ + CO) and its derived products. CH₄ reforming with CO₂ (dry reforming) is considered a convenient alternative for the utilization of natural gas wells with a high CO₂ content to obtain a CO/H₂ 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 CO₂ content mainly in Neuquen. The key limiting condition for the use of CH₄ reforming with CO₂ 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 ZrO₂ 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 a-Al₂O₃ 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 CH₄ activation at > 600 oC is higher than Ni, Rh or Pt activity. In this thesis it was clearly shown that Pd/(@1%)/a-Al₂O₃ catalysts are very active for dry reforming at > 600 oC, 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 Pd/(@1%)/a-Al₂O₃ catalysts during CH₄ reforming with CO₂ at 650 oC 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 particles 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, H₂ 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 oC. 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

Título de la Tesis: “Reformado de CH₄ con CO₂ : caracterización fisicoquímica de catalizadores CeO_x-Pd/a-Al₂O₃”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Costilla, Ignacio O.

Directores: Gigola, Carlos Eugenio - Sánchez, Miguel D.

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 Pd(<0,5%)/a-Al₂O₃ 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 CH₄ 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 CeO_x-Pd(@1%)/a-Al₂O₃ catalysts. This behavior suggests that Ce added to high dispersion catalysts participates in the formation of the active sites for the reforming reaction.