

ESTUDIO DEL EFECTO DEL SOPORTE EN CATALIZADORES DE Pt EN LA REACCION DE REFORMADO DE CH₄ CON CO₂

Estanislao L. Jablonski, Sergio R. de Miguel, Osvaldo A. Scelza y Alberto A. Castro
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Facultad de Ingeniería Química (Universidad Nacional del Litoral)-CONICET, Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina.
E-mail: ejablons@fiqus.unl.edu.ar

Palabras Claves/Key words: Dry Reforming, Reforming of methane with CO₂, Noble metal Catalyst

Resumen

En este trabajo se estudia el comportamiento de catalizadores de Pt soportados sobre Al₂O₃, Na-Al₂O₃, K-Al₂O₃ y ZrO₂ en el reformado de metano con CO₂. Los soportes Na-Al₂O₃ y K-Al₂O₃ se obtuvieron por impregnación de γ -Al₂O₃ (previamente calcinada a 1073 K) con solución acuosa de NaOH y KOH. Luego, las muestras se secaron a 393 K y se calcinaron a 1073 K. El catalizador se obtuvo impregnando el soporte con una solución de H₂PtCl₆. Los resultados indican que los catalizadores de Pt/Na(0.3 %)-Al₂O₃ y Pt/ZrO₂ tienen buena actividad y selectividad con alta estabilidad catalítica a 1073 K. El catalizador Pt/K(0.3 %)-Al₂O₃ se comporta igual a los anteriores pero con una conversión menor que el Pt/Na(0.3 %)-Al₂O₃. En cambio el catalizador Pt/Al₂O₃ muestra una importante caída en la actividad catalítica con el tiempo a 1073 K, o sea una menor estabilidad debida a la deposición de coque. Podemos concluir que el agregado de Na o K a la Al₂O₃ favorece la estabilidad catalítica debido a que produce una mayor concentración de sitios básicos que favorecen la disociación de CO₂ en CO y O. El O puede reaccionar con el coque depositado sobre el Pt limpiando la fase metálica del catalizador.

Abstract

This paper reports an study on the behaviour of different Pt-based catalysts supported on Al₂O₃, Na-Al₂O₃, K-Al₂O₃ and ZrO₂ in methane reforming with CO₂. The doping of γ -Al₂O₃ (previously calcined at 1073 K) with Na and K was carried out by impregnation with aqueous solutions of NaOH and KOH. Then, samples were dried at 393 K and calcined at 1073 K. The metallic supported catalysts were prepared by impregnation with an aqueous solution of H₂PtCl₆. Results indicate that Pt/Na(0.3 wt%)-Al₂O₃ and Pt/ZrO₂ catalysts show both a good activity and selectivity with a very high catalytic stability at 1073 K. The Pt/K(0.3wt%)-Al₂O₃ catalyst showed a good performance but a slightly lower conversion level than Pt/Na(0.3 wt%)-Al₂O₃. On the other hand, the Pt/Al₂O₃ catalyst displayed an important decrease of the methane conversion through the reaction time at 1073 K, and hence a lower catalytic stability, due to the carbon deposition. It can be concluded that either Na or K addition to Al₂O₃ enhances the catalytic stability since they provide basic sites which favour the dissociation reaction of CO₂ into CO and O. The O species can react with the carbon deposited on the Pt, thus cleaning the metallic phase of the catalyst.

INTRODUCCIÓN

Recientemente se ha renovado el interés en la transformación del CH₄ en productos de mayor valor agregado siendo la formación de gas de síntesis la más factible dado que se pueden lograr altas conversiones y selectividades. El proceso industrial más difundido es

el "Steam Reforming" (S-Ref) sin embargo éste presenta severas exigencias medioambientales por la liberación de altas cantidades de CO₂ a la atmósfera provenientes de la producción de calor requerida por la endotermicidad del sistema.

Una alternativa es el reformado de metano con CO₂ (Ref.- CO₂), el cual ha despertado mucho interés pues es un proceso compatible con el cuidado del medio ambiente.[1]. Un análisis de costos operativos del Ref.-CO₂ respecto del de otros procesos muestra la conveniencia del mismo[2]. En virtud de esto se están realizando grandes esfuerzos orientados al desarrollo de catalizadores con buena actividad, selectividad y estabilidad para la reacción de reformado de metano con CO₂ [3]

Al respecto hay algunos trabajos que han usado catalizadores metálicos soportados para este proceso basados en Ni y metales nobles (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir). Estos últimos son menos sensibles a la desactivación por depósito carbonoso que los de Ni.[4,5].

Este trabajo muestra un estudio sobre la performance de catalizadores de Pt/Na-Al₂O₃ y Pt/K-Al₂O₃ a diferentes temperaturas de reacción (823-1073 K). Además el comportamiento de estos catalizadores se compararon con los de Pt/Al₂O₃ and Pt/ZrO₂ en experiencias a altas temperaturas (1073K) y largos tiempo de reacción. Los catalizadores se caracterizaron por reacciones Test de la fase metálica (Deshidrogenación de Ciclohexano) por Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Oxidación a temperatura programada (TPO), a efectos de obtener una relación entre la estructura del catalizador y su performance catalítica (actividad, selectividad y estabilidad)

EXPERIMENTAL

Se utilizaron varios soportes para la preparación de los catalizadores: i) γ -Al₂O₃ comercial (CK-300 de Cyanamid Ketjen, S_{BET} : 180 m² g⁻¹), ii) γ -Al₂O₃ CK-300 dopada con K (0.3% y 0.5%) mediante impregnación del soporte con una solución de KOH, iii) γ -Al₂O₃ CK-300 dopada con Na (0.3% y 1%) mediante impregnación del soporte con una solución de NaOH, iv) ZrO₂. Los catalizadores se prepararon calcinando los soportes a 1073 K durante 4 horas y luego se impregnaron con una solución de H₂PtCl₆ en una relación 1,4 ml de solución por g de soporte, se dejó en contacto durante 6 hs. y luego se secó por 24 horas en estufa a 393 K

Los catalizadores que se evaluaron fueron: Pt/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃Na(0.3%), Pt/Al₂O₃Na(1%), Pt/Al₂O₃K(0.3%), Pt/Al₂O₃K(0.5%) y Pt/ZrO₂. El contenido de Pt de todos los catalizadores fue del 1 %.

La reacción se llevó a cabo en un reactor continuo con capacidad para 170 mg de catalizador. Las experiencias se comenzaron con la reducción del catalizador a 823 K durante 3 horas, luego se mantuvo el catalizador en corriente de He, se hizo evolucionar el sistema hasta alcanzar la temperatura de reacción (823, 923, 973, 1023 o 1073 K), por último se cortó la corriente de He y se alimentó una corriente de CH₄ y CO₂ de 20 ml/min a una relación molar de 1. Se realizaron dos tipos de experiencias: una de 400 minutos a 923, 973, 1023 y 1073 K para comparar actividad y selectividad de los distintos catalizadores y otra de 90 horas a 1073 K para comparar desactivación. El análisis de los productos se hizo por cromatografía gaseosa usando un cromatógrafo con un detector de conductividad térmica conectado en línea con el reactor usando He como carrier.

Para estudiar la influencia de los tratamientos térmicos sobre el área superficial de los soportes se realizaron dos tratamientos térmicos a distintas temperaturas (923 y 1073 K) en corriente de He durante 8 h.

Las medidas de superficie de los soportes se realizaron por adsorción física de Nitrógeno a 77 K usando un equipo Micromeritis ASAP 2000

Las dispersión del Pt se midió por isoterma de quimisorción de hidrógeno. La muestra se redujo en corriente de hidrógeno a 623 K durante 4 horas, luego se le aplicó alto vacío

(10^{-4} Torr) a 623 K durante una hora. Por último se enfrió y se midió la quimisorción de hidrógeno. Se usó el volumen de monocapa para calcular la dispersión.

Se estudió el efecto de los tratamientos térmicos a 923 y 1073 K, sobre la actividad catalítica usando la reacción de deshidrogenación de ciclohexano. La misma se llevo a cabo en un reactor diferencial. Antes de la reacción, se redujo la muestra "in situ" con H_2 a 773 K. La relación molar fue de 26 y la temperatura de reacción de 573 K.

Las medidas de TPR se llevaron a cabo usando H_2 (5 %v/v)- N_2 para reducir la muestra a una velocidad de calentamiento a una velocidad de 6 K min^{-1} . La temperatura se elevó desde temperatura ambiente hasta 850 K. Antes de la experiencia la muestra se calcinó en aire a 773 K durante 3 h.

Las medidas de TPO se llevaron a cabo en un aparato con un metanador intermedio y un detector FID. La muestra se calentó desde temperatura ambiente a 923 K a 12 K min^{-1} en una mezcla oxidante (30 ml min^{-1} , 2.3 % O_2 in N_2) [6].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 1, 2 y 3 muestran los valores iniciales de conversión de CH_4 , conversión de CO_2 y relación molar H_2/CO (medidos a los 30 minutos de reacción), en función de la temperatura de reacción para los distintos catalizadores. En la Figura 1 se puede observar que la conversión de CH_4 está lejos de la conversión del equilibrio a bajas temperaturas de reacción, mientras que a temperaturas más elevadas se acerca al valor de equilibrio, excepto para los catalizadores de Pt/Al_2O_3 . Un comportamiento similar se observó para la conversión de CO_2 (Figura 2). La relación molar H_2/CO a bajas temperaturas de reacción muestran algunas diferencias entre los distintos catalizadores, pero a mayor temperatura de reacción las relaciones molares H_2/CO son similares. Cabe destacar que las relaciones molares H_2/CO son menores que 1 debido a la influencia de la reacción de Water Gas Shift inversa ($CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$).

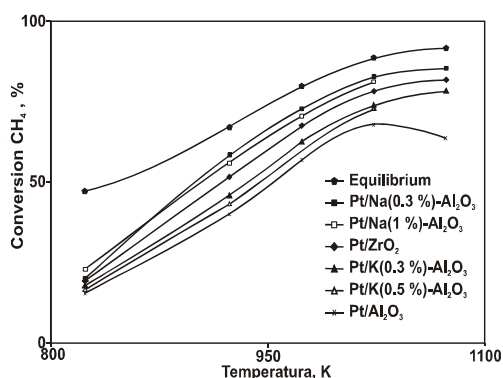


Figura 1. Conversión de CH_4 para diferentes catalizadores en reformado de metano con CO_2 en función de la temperatura de reacción. Los valores de Conversión se midieron a los 30 min de reacción. $CH_4/CO_2 = 1$. Tiempo de Residencia = 0.51 g s ml^{-1}

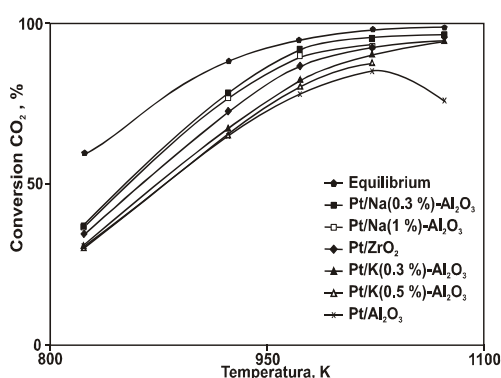


Figura 2. Conversión de CO_2 para diferentes catalizadores en reformado de metano con CO_2 en función de la temperatura de reacción. Los valores de Conversión se midieron a los 30 min de reacción. $CH_4/CO_2 = 1$. Tiempo de Residencia = 0.51 g s ml^{-1}

Teniendo en cuenta los resultados de las conversiones de CH_4 y CO_2 y la relación molar H_2/CO se puede observar un bajo efecto del incremento de las cargas de K o Na sobre el comportamiento de los catalizadores. Además, la adición de una pequeña cantidad de Na o K (0,30 %) produce un incremento levemente mayor de la conversión que cuando se adicionan mayores porcentajes.

A fin de estudiar la estabilidad catalítica, se seleccionaron cuatro catalizadores Pt/Na (0.3 %) - Al_2O_3 , Pt/K (0.3 %) - Al_2O_3 , Pt/ZrO_2 y Pt/Al_2O_3 . Estos fueron evaluados a los mismos tiempos de residencia de las experiencias anteriores (0.51 g s ml^{-1}) a 1073 K durante 5800 minutos. Las figuras 4, 5 y 6 muestran los valores de conversión de CH_4 y CO_2 y de la relación molar H_2/CO , respectivamente, en función del tiempo de reacción. En

las figuras 4 y 5 se puede observar que la conversiones de CH₄ y de CO₂ sufren una leve caída hasta los 285 minutos y luego permanecen prácticamente constante para los catalizadores Pt/Na(0.3 %)-Al₂O₃, Pt/K(0.3 %)-Al₂O₃ y Pt/ZrO₂. En el caso del catalizador de Pt/Al₂O₃ se observa una caída constante de la conversión de CH₄ y CO₂ con el tiempo de reacción. Por otro lado la relación molar H₂/CO se mantiene prácticamente constante para los catalizadores Pt/Na(0.3 %)-Al₂O₃, Pt/K(0.3 %)-Al₂O₃ y Pt/ZrO₂, mientras que decae continuamente para el catalizador de Pt/Al₂O₃.

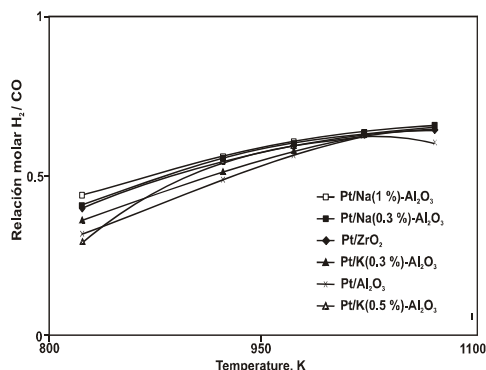


Figura 3. Relación molar H₂/CO para diferentes catalizadores en reformado de metano con CO, en función de la temperatura de reacción. Los valores Conversión se midieron a los 30 min de reacción. CH₄/CO₂ = 1. Tiempo de Residencia = 0.51 g s ml⁻¹

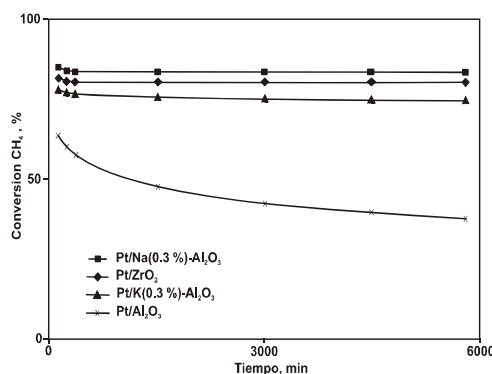


Figura 4. Conversión de CH₄ para diferentes catalizadores en reformado de metano con CO, en función del tiempo de reacción. CH₄/CO₂ = 1. Tiempo de Residencia = 0.51 g s ml⁻¹

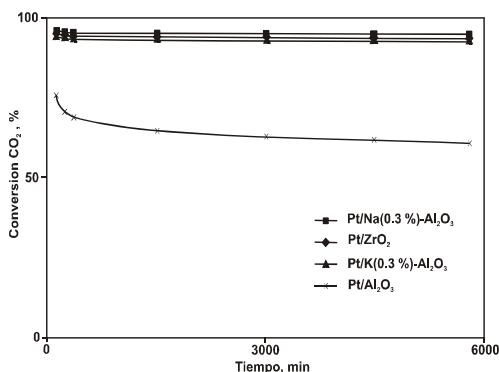


Figura 5. Conversión de CO₂ para diferentes catalizadores en reformado de metano con CO, en función del tiempo de reacción. CH₄/CO₂ = 1. Tiempo de Residencia = 0.51 g s ml⁻¹

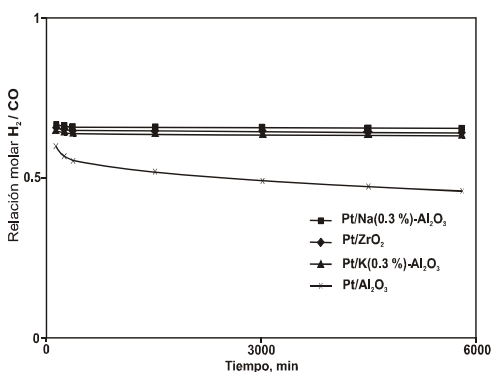


Figura 6. Relación molar H₂/CO para diferentes catalizadores en reformado de metano con CO, en función del tiempo de reacción. CH₄/CO₂ = 1. Tiempo de Residencia = 0.51 g s ml⁻¹

A partir de estos resultados se puede concluir que la estabilidad de los catalizadores Pt/Na(0.3 %)-Al₂O₃, Pt/K(0.3 %)-Al₂O₃ y Pt/ZrO₂ es mayor que la del Pt/Al₂O₃. Además se puede observar que el catalizador Pt/Na(0.3 %)-Al₂O₃ muestra la mejor performance catalítica mientras que el catalizador Pt/Al₂O₃ muestra la peor conversión a CH₄ y CO₂ y la peor Relación molar H₂/CO en función del tiempo de reacción.

A efectos de estudiar la estabilidad térmica de los catalizadores se llevaron a cabo experiencias adicionales que consistieron en someter a los catalizadores a temperaturas de 923 K y 1073 K en corriente de He durante 8 horas. Después de este tratamiento se midieron las superficies específicas las que se muestran en la Tabla 1. Se observa que el Pt/Al₂O₃ muestra una pequeña disminución de la superficie específica después del tratamiento térmico a 923 y 1073 K. Los catalizadores dopados con Na o K muestran una caída más pronunciada (alrededor de un 20 %) producto del tratamiento térmico. Por otro lado el ZrO₂, sufre una caída de alrededor del 30% debido al tratamiento térmico. En la misma tabla se puede observar el efecto del tratamiento térmico sobre la velocidad inicial de deshidrogenación de ciclohexano (r_{CH}). El catalizador Pt/Al₂O₃ muestra una caída importante en la velocidad inicial de deshidrogenación de ciclohexano (alrededor de 7 veces) cuando la temperatura del tratamiento térmico se incrementa de 923 a 1073 K. Los otros catalizadores sufren caídas entre un 40 a un 50 % cuando la temperatura del

tratamiento térmico se incrementa de 923 a 1073 K. Como la velocidad de esta reacción es una medida indirecta de la dispersión del Pt se puede inferir que los catalizadores Pt/ZrO₂, Pt/Na-Al₂O₃ y Pt/K-Al₂O₃ muestran una mayor estabilidad térmica de la fase metálica que el Pt/Al₂O₃. A partir de estos resultados podemos decir que la estabilidad de la fase metálica depende fuertemente de la naturaleza del soporte.

A efectos de poder determinar el contenido de coque de los catalizadores usados en la experiencia de 5800 min a 1073 K se realizaron experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO). Los perfiles de TPO de los catalizadores usados en la experiencia de 5800 min (Pt/ZrO₂, Pt/Na-Al₂O₃ y Pt/K-Al₂O₃) mostraron una señal muy débil, lo que indica que la deposición de carbón fue despreciable. Por el contrario, para el catalizador de Pt/Al₂O₃ usado en la experiencia de 5800 min. se observó un perfil definido de producción de metano lo que demuestra que hubo deposición de coque sobre el mismo, aproximadamente 0.2 %. Este coque sería el responsable de la caída de conversión de CH₄ y CO₂ con el tiempo, tal como lo muestran las Figuras 4 y 5. La relación molar H₂/CO muestra el mismo comportamiento. Una posible explicación de este depósito de coque podría deberse a que la disociación del CH₄ tanto sobre los sitios metálicos como sobre los sitios ácidos del soporte sea mas rápida que la disociación del CO₂ en CO + O en la interfase de la partícula metálica con el soporte. Por esta razón el O producido no alcanzaría a limpiar el coque formado y de esa manera se produciría una acumulación de carbón y por ende un bloqueo progresivo de los centros activos que iría afectando la performance del catalizador, en particular el bloqueo de los centros metálicos traería aparejado una menor producción de H₂ justificando de esa manera la caída de la relación molar H₂/CO con el tiempo.

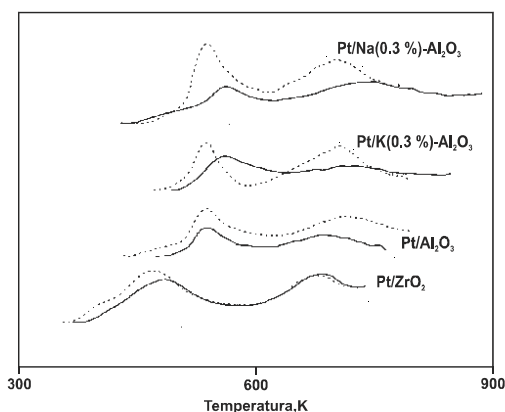


Figure 8. Perfiles de TPR para diferentes catalizadores después de la reacción a 1073 K para 285 min. (—) y para 5800 min (---). Las muestras se calcinaron a 773 K antes del TPR

Tabla 1. Superficie específica (S_{BET}) y Velocidad de Reacción Inicial en la deshidrogenación de ciclohexano para distintos catalizadores después de los tratamientos Térmicos en He a 923 y 1073 K durante 4 horas. Temperatura de reacción : 573 K

Catalizador	S_{BET} (m ² g ⁻¹)		r_{CH} (mol h ⁻¹ g Pt ⁻¹)	
	923 K	1073 K	923 K	1073 K
Pt/Al ₂ O ₃	180	176	8.50	1.25
Pt/Na(0.3%)Al ₂ O ₃	180	146	22.0	12.3
Pt/K(0.3%)Al ₂ O ₃	180	149	24.1	11.8
Pt/ZrO ₂	27.5	21.5	12.1	9.10

En el caso de los catalizadores de Pt/Na-Al₂O₃ y Pt/K-Al₂O₃, la adición el relación de metales alcalinos a la Al₂O₃ no solo inhibe los sitios ácidos del soporte sino que incrementa el carácter básico del catalizador. En este sentido, la presencia de los sitios básicos en la interfase metal soporte favorece la adsorción de CO₂ y por ende la velocidad de disociación del mismo en CO y O. Como es conocido, esta ultima especie tiene la capacidad de migrar a la fase metálica y reaccionar con los residuos carbonoso ahí depositados limpiando la superficie metálica. De esta manera es posible esperar una mayor estabilidad de este sistema catalítico. El catalizador de Pt/ZrO₂, ofrece un comportamiento similar.

A efectos de estudiar más detalladamente la posible modificación de la estructura de los diferentes catalizadores se realizaron experiencias de TPR sobre los catalizadores usados en las experiencias de 285 min y 5800 min a 1073 K. Los catalizadores usados fueron tratados en aire a 773 K durante 3 h antes de realizar las medidas de TPR. En la

Figura 7 se puede observar que las muestras de Pt/Al₂O₃ y Pt/ZrO₂ muestran pocas diferencias cuando los tiempos de reacción se incrementan de 285 a 5800 min. Teniendo en cuenta este resultado se puede concluir que la baja estabilidad catalítica del Pt/Al₂O₃ se debe a la deposición de coque. Por lo contrario, los catalizadores Pt/Na-Al₂O₃ y Pt/K-Al₂O₃ muestran importantes diferencias cuando aumenta el tiempo de reacción. Estas modificaciones pueden deberse a dos probables efectos i) Un cambio de distribución del tamaño de partículas y ii) La formación de distintas especies metálicas o intermetálicas. De cualquier manera estas modificaciones no parecen influir en la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador de acuerdo a los resultados mostrados en las Figuras 4, 5 y 6. Por lo tanto podemos concluir que los catalizadores Pt/Na-Al₂O₃ y Pt/K-Al₂O₃ usados en la reacción de reformado de CH₄ con CO₂ son insensibles a los cambios estructurales para los tiempos de reacción utilizados.

CONCLUSIÓN

El catalizador Pt/Na-Al₂O₃ muestra una mejor performance catalítica que el Pt/K-Al₂O₃ y el Pt/ZrO₂, con una buena estabilidad catalítica después de los 5800 min de reacción en el reformado de metano con CO₂ a 1073 K. Estos catalizadores no muestran deposición en dicho tiempo de reacción. En cambio el Pt/Al₂O₃ muestra una pobre performance en esta reacción y una baja estabilidad originada en la formación de coque, tal como se determinó en la experiencia de TPO. Esto indicaría que la estructura del catalizador Pt/Al₂O₃ sufre pequeñas modificaciones durante la reacción, al igual que el Pt/ZrO₂. En el caso de los catalizadores de Pt/Na-Al₂O₃ y Pt/K-Al₂O₃ las modificaciones de la estructuras durante la reacción se pueden deber a cambios en la distribución de partículas en la fase metálica o a la formación de especies intermetálicas nuevas. De todos modos este efecto estructural no parece tener incidencia sobre la estabilidad catalítica para los rangos de tiempos estudiados.

REFERENCES

- [1] B. Hileman, Chem. Eng. N., 28, March 2, 1998.
- [2] A. N. J van Keulen, M. Hegarty, J.R.H. Ross and P.F van der Ooesterhamp, Studies in Surface Science and Catalysis 107 (1997) 537.
- [3] G.Q. Max Lu and S. Wang, International Workshop on Thermal Energy and the Enviroment, Adelaida, Canada, 1998.
- [4] J. H. Edwards and M. Maitra, in "Natural Gas Conversion II" (H.E. Curry and R.F. Howe, Eds.) p. 291, Elsevier, 1994.
- [5] S .M. Stagg, E. Romeo , C. Padró and D. E. Resasco, J. Catal., 178(1998) 137.
- [6] S.C.Fung and C.A.Querini, J. Catal. 138(1992)240.